

BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE
VIERTE AUFLAGE

Duquesne University:



BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIIRTE AUFLAGE

DREITTE AUFLAGE

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

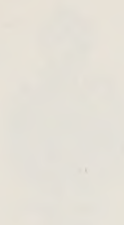
VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

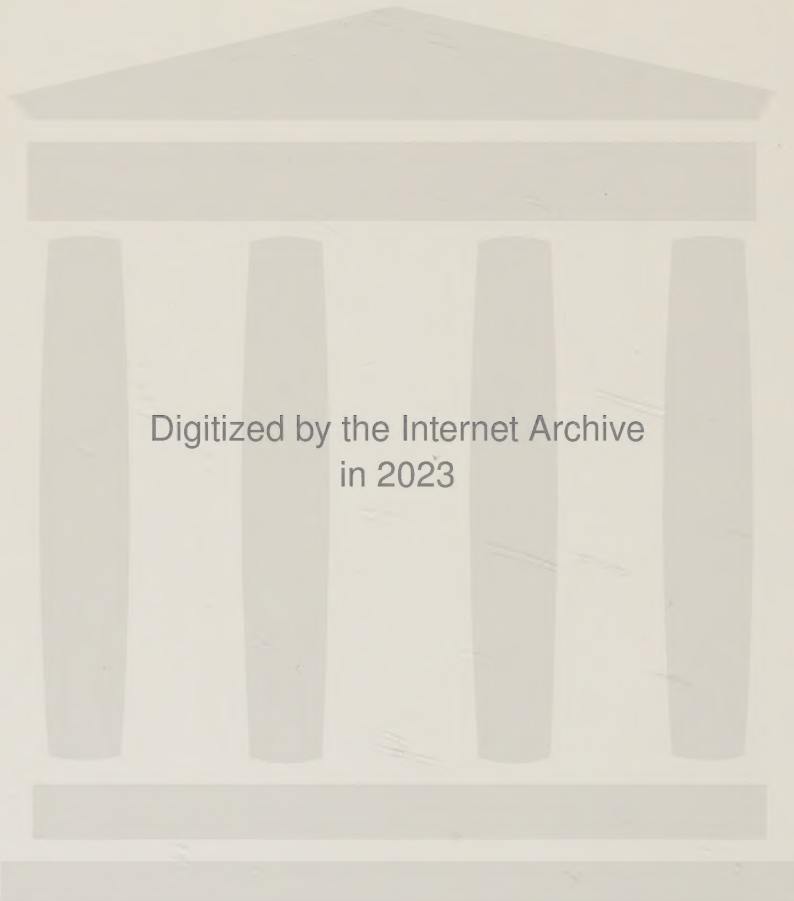
VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM



VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM

VERLAG VON J. NEUBAUER NEUDAMM



Digitized by the Internet Archive
in 2023

Beilstein, Friedrich Konrad

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DRITTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1930 BIS 1949 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VOM
BEILSTEIN-INSTITUT FÜR LITERATUR DER ORGANISCHEN CHEMIE

BEARBEITET VON
HANS-G. BOIT

UNTER MITWIRKUNG VON
RUDOLF OSTERTAG · OSKAR WEISSBACH
GÜNTHER AMMERLAHN · MARIE-ELISABETH FERNHOLZ
IRMGARD HAGEL · URSULA JACOBSHAGEN
ROTRAUD KAYSER · MARIA KOBEL · KLAUS KOULEN
BRUNO LANGHAMMER · RICHARD MEISTER · ANNEROSE NAUMANN
WILMA NICKEL · ANNEMARIE REICHARD · ILSE SÖLKEN
ACHIM TREDE

ACHTER BAND
ZWEITER TEIL



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK

1969

~~r 547~~
~~B422~~
v
QD251
04
1918
3. ergwk.
8. bd.
2. t.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Beilstein-Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funk-sendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speiche-rung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1969.
Library of Congress Catalog Card Number: 22 — 79
Printed in Germany.

Titel-Nr. 4198

Mitarbeiter der Redaktion

ERICH BAYER
ELISE BLAZEK
KURT BOHG
KURT BOHLE
REINHARD BOLLWAN
RUTH BRANDT
EBERHARD BREITHER
LISELOTTE CAUER
EDGAR DEURING
INGEBORG DEURING
ANITA DIGULSKI
FRITZ EBERLE
WALTER EGGERSGLÜSS
IRENE EIGEN
HELLMUT FIEDLER
FRANZ HEINZ FLOCK
ANNELOTTE FRÖLICH
INGEBORG GEIBLER
BALTES GELLER
FRIEDO GIESE
GERHARD GRIMM
KARL GRIMM
FRIEDHELM GUNDLACH
VOLKER GUTH
MARIA HAAG
HANS HÄRTER
ALFRED HALTMEIER
FRANZ-JOSEF HEINEN
KARL-HEINZ HERBST
RUTH HINTZ-KOWALSKI
EVA HOFFMANN
BRIGITTE HORNISCHER
LUDWIG KLENK
ERNST HEINRICH KOETTER
IRENE KOWOL
GISELA LANGE

DIETER LIEBEGOTT
LOTHAR MÄHLER
GERHARD MALECK
KURT MICHELS
INGEBORG MISCHON
KLAUS-DIETHER MÖHLE
GERHARD MÜHLE
HEINZ-HARALD MÜLLER
ULRICH MÜLLER
HANS-AXEL OEHRN
PETER OTTO
HARTMANN PIEPER
BURKHARD POLENSKI
HELLA RABIEN
WALTER REINHARD
GERHARD RICHTER
HANS RICHTER
EVEMARIE RITTER
LUTZ ROGGE
HEIDE LORE SAIKO
ELEONORE SCHIEBER
JOACHIM SCHMIDT
GERHARD SCHMITT
PETER SCHOMANN
WOLFGANG SCHÜTT
EBERHARD SCHWARZ
HANS SCHWINDT
WOLFGANG STAEHLE
ELISABETH TAUCHERT
OTTO UNGER
MATHILDE URBAN
PAUL VINCKE
HEIDRUN WALTER
HARTMUT WEHRT
HEDI WEISSMANN
ULRICH WINCKLER

Inhalt

Stereochemische Bezeichnungsweisen	Seite X
Abkürzungen	XVII
Transliteration von russischen Namen	XVIII

Zweite Abteilung Isocyclische Verbindungen (Fortsetzung)

III. Oxo-Verbindungen

H. Hydroxy-oxo-Verbindungen

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen mit zwei Sauerstoff-Atomen

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_2$	Seite 801
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_8 H_6 O_2$	801
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_9 H_8 O_2$	801
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{10} H_{10} O_2$	810
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{11} H_{12} O_2$	831
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12} H_{14} O_2$	846
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13} H_{16} O_2$	861
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14} H_{18} O_2$	873
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15} H_{20} O_2$	880
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16} H_{22} O_2$	883
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17} H_{24} O_2$	888
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18} H_{26} O_2$	888
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19} H_{28} O_2$	889
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20} H_{30} O_2$	935
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21} H_{32} O_2$	944
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22} H_{34} O_2$	969
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23} H_{36} O_2$	978
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24} H_{38} O_2$	981
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{25} H_{40} O_2$	984
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26} H_{42} O_2$	987
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27} H_{44} O_2$	991
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28} H_{46} O_2$	1007
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29} H_{48} O_2$	1009
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30} H_{50} O_2$	1013
6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-12} O_2$	1024
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_9 H_6 O_2$	1024
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{10} H_8 O_2$	1024

MAR 11 1970

	Seite
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$	1025
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$	1028
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$	1032
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O_2$	1036
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{18}O_2$	1043
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{20}O_2$	1047
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O_2$	1049
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{24}O_2$	1051
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{26}O_2$	1053
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{28}O_2$	1059
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{30}O_2$	1065
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{32}O_2$	1074
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{34}O_2$	1078
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{42}O_2$	1079
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{44}O_2$	1083
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{46}O_2$	1085
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{48}O_2$	1090
7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$	1108
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$	1108
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$	1121
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$	1142
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$	1150
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$	1157
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$	1161
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$	1162
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$	1166
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_2$	1201
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_2$	1205
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{28}O_2$	1206
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{30}O_2$	1209
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{34}O_2$	1212
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{38}O_2$	1212
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{40}O_2$	1214
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{42}O_2$	1214
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{44}O_2$	1218
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{46}O_2$	1221
8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$	1227
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2$	1227
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$	1227
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$	1256
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$	1340
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$	1375
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$	1395
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_2$	1405
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2$	1423
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{24}O_2$	1426
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{26}O_2$	1430
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{28}O_2$	1432
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{30}O_2$, $C_{24}H_{32}O_2$ usw.	1435
9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$	1446
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$	1446
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$	1448
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$	1456
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$	1488

	Seite
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$	1502
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$	1510
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O_2$	1532
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$	1541
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O_2$	1545
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{26}O_2$	1546
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{28}O_2$	1548
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{34}O_2$	1548
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{36}O_2$	1550
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{38}O_2$	1550
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{42}O_2$	1554
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{31}H_{44}O_2$	1555
10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$	1557
11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$	1604
12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$	1627
13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$	1684
14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$	1704
15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$	1714
16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$	1725
17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$	1737
18. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$	1742
19. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$	1748
20. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$	1753
21. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$	1755
22. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_2$	1757
23. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_2$	1758
24. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-50}O_2$	1760
25. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-56}O_2$	1763

Sachregister 1764

Formelregister 1850

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen s. E III 8, 1. Teil, S. XVIII—LVII.

Stereochemische Bezeichnungsweisen

- § 1. a) Die Symbole (*R*) und (*S*) bzw. (*r*) und (*s*) kennzeichnen die absolute Konfiguration an Chiralitätszentren (Asymmetriezentren) bzw. „Pseudoasymmetriezentren“ gemäss der „Sequenzregel“ und ihren Anwendungsvorschriften (*Cahn, Ingold, Prelog, Experientia* **12** [1956] 81; Ang. Ch. **78** [1966] 413, 419; Ang. Ch. internat. Ed. **5** [1966] 385, 390; *Cahn, Ingold, Soc.* **1951** 612, s. a. *Cahn, J. chem. Educ.* **41** [1964] 116, 508). Zur Kennzeichnung der Konfiguration von Racematen aus Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren dienen die Buchstabenpaare (*RS*) und (*SR*), wobei z. B. durch das Symbol (1*RS*:2*SR*) das aus dem (1*R*:2*S*)-Enantiomeren und dem (1*S*:2*R*)-Enantiomeren bestehende Racemat spezifiziert wird (vgl. *Cahn, Ingold, Prelog, Ang. Ch.* **78** 435; Ang. Ch. internat. Ed. **5** 404).

Beispiele:

- (*S*)-*sek.*-Butylalkohol [E III **1** 1535]
 (*S*)-3-Benzoyloxy-1,2-dibutyryloxy-propan [E III **6** 1473]
 (1*R*:2*S*:3*S*)-Pinanol-(3) [E III **6** 281]
 (3*aR*:4*S*:8*R*:8*aS*:9*S*)-9-Hydroxy-2,2,4,8-tetramethyl-decahydro-4,8-methano-azulen [E III **6** 425]
 (1*RS*:2*SR*)-1-Phenyl-butandiol-(1,2) [E III **6** 4663]

- b) Die Symbole (*R_a*) und (*S_a*) bzw. (*R_p*) und (*S_p*) werden in Anlehnung an den Vorschlag von *Cahn, Ingold* und *Prelog* (Ang. Ch. **78** 437; Ang. Ch. internat. Ed. **5** 406) zur Kennzeichnung der Konfiguration von Elementen der axialen bzw. planaren Chiralität verwendet.

Beispiele:

- (*R_a*)-5,5'-Dimethoxy-6'-acetoxy-2-äthyl-2'-phenäthyl-biphenyl [E III **6** 6597]
 (*R_a*:*S_a*)-3,3',6',3''-Tetrabrom-2',5'-bis-[(1*R*)-menthyloxy]-acetoxy]-2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-*p*-terphenyl [E III **6** 5820]
 (*R_p*)-Cyclohexanhexol-(1*r*.2*c*.3*t*.4*c*.5*t*.6*t*) [E III **6** 6925]

- c) Die Symbole (*±*), (*±_a*) und (*±_p*) zeigen unbekannte Konfiguration von Elementen der zentralen, axialen bzw. planaren Chiralität an.

Beispiele:

- (*±*)-1-Acetoxy-2-methyl-5-[(*R*)-2,3-dimethyl-2,6-cyclo-norbornyl-(3)]-pentanol-(2) [E III **6** 4183]
 (14*±*:18*±*)-Ambranol-(8) [E III **6** 431]
 (*±_a*)-3β,3'β-Dihydroxy-(7ξ*H*.7'ξ*H*)-[7.7'] bi[ergostatrien-(5,8,22*t*)-yl] [E III **6** 5897]

- § 2. a) Die Präfixe *erythro* bzw. *threo* im Namen einer Verbindung zeigen an, dass sich die jeweiligen „Bezugsliganden“ an zwei Chiralitätszentren, die einer acyclischen Bezifferungseinheit¹⁾ (oder dem unverzweigten acyclischen Teil einer komplexen Bezifferungseinheit) angehören, in der Projektionsebene auf der gleichen Seite (*erythro*) bzw. auf den entgegengesetzten Seiten (*threo*) der „Bezugsgeraden“ befinden.

¹⁾ Eine Bezifferungseinheit ist ein durch die Wahl des Namens abgegrenztes cyclisches, acyclisches oder cyclisch-acyclisches Gerüst, in dem jedes Atom eine andere Stellungsziffer erhält; z. B. liegt im Namen Stilben nur eine Bezifferungseinheit vor, während der Name 3-Phenyl-penten-(2) aus zwei, der Name [1-Äthyl-propenyl]-benzol aus drei Bezifferungseinheiten besteht.

Bezugsgerade ist dabei die in „gerader Fischer-Projektion“²⁾ wiedergegebene Kohlenstoffkette der Bezifferungseinheit, der die beiden Chiralitätszentren angehören. Als Bezugsliganden dienen jeweils die von Wasserstoff verschiedenen extracatenalen (d. h. nicht der Kette der Bezifferungseinheit angehörenden) Liganden³⁾ der in den Chiralitätszentren befindlichen Atome.

Beispiele:

(±)-*threo*-Pentandiol-(2.3) [E III 1 2194]

(±)-*threo*-2-Amino-3-methyl-pentansäure-(1) [E III 4 1463]

(±)-*threo*-3-Methyl-asparaginsäure [E III 4 1554]

(±)-*erythro*-2.4'.α.α'-Tetrabrom-bibenzyl [E III 5 1819]

- b) Zur stereochemischen Kennzeichnung von acyclischen Verbindungen symmetrischer Konstitution mit zwei Chiralitätszentren dient an Stelle von *erythro* das Präfix *meso*; an Stelle des Präfixes *threo* wird bei symmetrischer Konstitution für ein äquimolekulares Gemisch der Enantiomeren das Präfix *racem.*, für ein einzelnes Enantiomeres eines der Symbole (+), (−) (Vorzeichen des optischen Drehungsvermögens der Verbindung), (*R*:*R*), (*S*:*S*) (s. § 1), *D_g*, *L_g*, *D_s* oder *L_s* (s. § 3b) verwendet.

Beispiele:

meso-1.2-Dibrom-1.2-diphenyl-äthan [E III 5 1817]

racem.-1.2-Dicyclohexyl-äthandiol-(1.2) [E III 6 4156]

(+)-1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-äthan [E III 5 1814]

L_g-Weinsäure [E III 3 995]

(*R*:*R*)-1.3-Diphenyl-propandiol-(1.3) [E III 6 5454]

- c) Zur Kennzeichnung der relativen Konfiguration von Verbindungen mit drei Chiralitätszentren (wobei das mittlere auch Pseudoasymmetriezentrum sein kann) bzw. vier Chiralitätszentren in einer unverzweigten acyclischen Bezifferungseinheit¹⁾ dienen die Präfixe *ribo*, *lyxo*, *xylo*, und *arabino*, bzw. *allo*, *talo*, *gulo*, *manno*, *gluco*, *ido*, *galacto* und *altro*. In den nachstehend aufgezeichneten „Leiter-Mustern“ (die jeweils das *D*-Enantiomere (s. § 3b) der betreffenden Konfiguration repräsentieren) geben die von der vertikal gezeichneten, von oben nach unten zu beziffernden Bezugsgeraden ausgehenden horizontalen Striche die relativen Positionen der wie unter a) definierten Bezugsliganden³⁾ an.



²⁾ Bei „gerader Fischer-Projektion“ erscheint eine Kohlenstoffkette als vertikale oder horizontale Gerade; in dem der Projektion zugrunde liegenden räumlichen Modell des Moleküls sind an jedem Chiralitätszentrum (sowie an einem Zentrum der Pseudoasymmetrie) die catenalen (d. h. der Kette angehörenden) Bindungen nach der dem Betrachter abgewandten Seite der Projektionsebene, die extracatenalen (d. h. nicht der Kette angehörenden) Bindungen nach der dem Betrachter zugewandten Seite der Projektionsebene hin gerichtet.

³⁾ Als „Ligand“ wird hier ein einfach kovalent gebundenes Atom oder eine einfach kovalent gebundene Atomgruppe verstanden.

Beispiele:

1.5-Bis-triphenylmethoxy-*ribo*-pentantriol-(2.3.4) [E III 6 3662]
galacto-2.5-Dibenzylloxy-hexantetrol-(1.3.4.6) [E III 6 1474]

- § 3. a) Die Symbole **D** bzw. **L** im Namen einer Verbindung mit einem Chiralitätszentrum geben an, dass sich der Bezugsligand (der von Wasserstoff verschiedene extracatenale Ligand; vgl. § 2a) am Chiralitätszentrum in der „abwärts-bezifferten vertikalen Fischer-Projektion“⁴⁾ der betreffenden Bezifferungseinheit¹⁾ auf der rechten Seite (**D**) bzw. auf der linken Seite (**L**) der das Chiralitätszentrum enthaltenden Kette befindet.

Beispiele:

L-4-Hydroxy-valeriansäure [E III 3 612]
D-Pantoinsäure [E III 3 866]

- b) In Kombination mit dem Präfix *erythro* geben die Symbole **D** und **L** an, dass sich die beiden Bezugsliganden (s. § 2a) auf der rechten Seite (**D**) bzw. auf der linken Seite (**L**) der Bezugsgeraden in der „abwärts-bezifferten vertikalen Fischer-Projektion“ der betreffenden Bezifferungseinheit befinden. Die mit dem Präfix *threo* kombinierten Symbole **D_g** und **D_s** geben an, dass sich der höher bezifferte (**D_g**) bzw. der niedriger bezifferte (**D_s**) Bezugsligand auf der rechten Seite der „abwärts-bezifferten vertikalen Fischer-Projektion“ befindet; linksseitige Position des jeweiligen Bezugsliganden wird entsprechend durch die Symbole **L_g** bzw. **L_s** angezeigt.

In Kombination mit den in § 2c aufgeführten konfigurationsbestimmenden Präfixen werden die Symbole **D** und **L** ohne Index verwendet; sie beziehen sich dabei jeweils auf die räumliche Lage des höchst-bezifferten Bezugsliganden (s. die in § 2c aufgeführten „Leiter-Muster“ für die jeweiligen **D**-Enantiomeren).

Beispiele:

D-*erythro*-2-Phenyl-butanol-(3) [E III 6 1855]
D_s-*threo*-Diamino-bernsteinsäure [E III 4 1528]
L_g-*threo*-3-Phenyl-hexanol-(4) [E III 6 2000]
 1-Triphenylmethoxy-**L**-*manno*-hexantetrol-(2.3.4.5) [E III 6 3664]
 1.1-Diphenyl-**D**-*xylo*-pentantetrol-(2.3.4.5) [E III 6 6729]

- § 4. a) Die Symbole **c_F** bzw. **t_F** hinter der Stellungsziffer eines Substituenten an einer mehrere Chiralitätszentren aufweisenden unverzweigten acyclischen Bezifferungseinheit¹⁾ geben an, dass sich dieser Substituent und der Bezugssubstituent, der seinerseits durch das Symbol **r_F** gekennzeichnet wird, auf der gleichen Seite (**c_F**) bzw. auf den entgegengesetzten Seiten (**t_F**) der wie in § 2a definierten Bezugsgeraden befinden. Ist eines der endständigen Atome der Bezifferungseinheit Chiralitätszentrum, so wird der Stellungsziffer des „catenoiden“ („quasicatenalen“) Substituenten (d. h. des Substituenten, der in der Fischer-Projektion als Verlängerung der Kette erscheint) das Symbol **cat_F** beigelegt.

- b) Die Symbole **D_r** bzw. **L_r** am Anfang eines mit dem Kennzeichen **r_F** ausgestatteten Namens geben an, dass sich der Bezugssubstituent auf

⁴⁾ Eine „abwärts-bezifferte vertikale Fischer-Projektion“ ist eine vertikal orientierte „gerade Fischer-Projektion“ (s. Anm. 2), bei der sich das niedrigst bezifferte Atom am oberen Ende der Kette befindet.

der rechten Seite (D_r) bzw. auf der linken Seite (L_r) der in „abwärts-bezifferte vertikale Fischer-Projektion“ wiedergegebenen Kette der Bezifferungseinheit befindet.

Beispiele:

1.7-Bis-triphenylmethoxy-heptanpentol-(2 r_F ,3 c_F ,4 t_F ,5 c_F ,6 c_F) [E III 6 3666]
 D_r -1 c_{at_F} ,2 c_{at_F} -Diphenyl-1 r_F -[4-methoxy-phenyl]-äthandiol-(1.2 t_F)
 [E III 6 6589]

- § 5. a) Die Symbole c bzw. t hinter der Stellungsziffer einer C,C-Doppelbindung sowie die der Bezeichnung eines doppelt-gebundenen Radikals (z. B. der Endung „yliden“) nachgestellten Symbole $-(c)$ bzw. $-(t)$ geben an, dass die jeweiligen „Bezugsliganden“³⁾ an den beiden doppelt-gebundenen Kohlenstoff-Atomen cis-ständig (c) bzw. trans-ständig, (t) d. h. auf der gleichen Seite bzw. auf den entgegengesetzten Seiten der „Bezugsgeraden“ (die durch die beiden doppelt-gebundenen Atome verläuft) angeordnet sind. Als Bezugsligand gilt auf jeder der beiden Seiten der Doppelbindung derjenige Ligand, der der gleichen Bezifferungseinheit¹⁾ angehört wie das mit ihm verknüpfte doppelt-gebundene Atom; gehören beide Liganden eines der doppelt-gebundenen Atome der gleichen Bezifferungseinheit an, so gilt das niedriger bezifferte als Bezugsligand.

Beispiele:

3-Methyl-1-[2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-hexen-(2 t)-ol-(4) [E III 6 426]
 (1S:9R)-6.10.10-Trimethyl-2-methylen-bicyclo[7.2.0]undecen-(5 t)
 [E III 5 1083]
 5 α -Ergostadien-(7.22 t) [E III 5 1435]
 5 α -Pregnen-(17(20) t)-ol-(3 β) [E III 6 2591]
 (3S)-9.10-Seco-ergostatrien-(5 t ,7 c ,10(19))-ol-(3) [E III 6 2832]
 1-[2-Cyclohexyliden-äthyliden-(t)]-cyclohexanol-(2) [E III 6 2066]

- b) Die Symbole c bzw. t hinter der Stellungsziffer eines Substituenten an einem doppelt-gebundenen endständigen Kohlenstoff-Atom eines acyclischen Gerüsts (oder Teilgerüsts) geben, an dass dieser Substituent cis-ständig (c) bzw. trans-ständig (t) zum „Bezugsliganden“ ist. Als Bezugsligand gilt derjenige Ligand an der nicht-endständigen Seite der Doppelbindung, der der gleichen Bezifferungseinheit angehört wie die doppelt-gebundenen Atome; liegt eine an der Doppelbindung verzweigte Bezifferungseinheit vor, so gilt der niedriger bezifferte Ligand des nicht-endständigen doppelt-gebundenen Atoms als Bezugsligand.

Beispiele:

1 c ,2-Diphenyl-propen-(1) [E III 5 1995]
 1 t ,6 t -Diphenyl-hexatrien-(1.3 t ,5) [E III 5 2243]

- c) Die Symbole c bzw. t hinter der Stellungsziffer 2 eines Substituenten am Äthylen-System (Äthylen oder Vinyl) geben die cis-Stellung (c) bzw. die trans-Stellung (t) dieses Substituenten zu dem durch das Symbol $1r$ oder $-(1r)$ gekennzeichneten Bezugsliganden an dem mit 1 bezifferten Kohlenstoff-Atom an.

Beispiele:

1.2 t -Diphenyl-1 r -[4-chlor-phenyl]-äthylen [E III 5 2399]
 4-[2 t -Nitro-vinyl-(1 r)]-phenol [E III 6 2387]

- d) In Kombination mit der Stellungsziffer eines Substituenten oder den Stellungsziffern einer im Namen durch ein Präfix bezeichneten

Brücke eines Ringsystems geben die Symbole *c* bzw. *t* an, dass sich der Substituent oder die mit dem Stamm-Ringsystem verknüpften Brückenatome auf der gleichen Seite (*c*) bzw. der entgegengesetzten Seite (*t*) der „Bezugsfläche“ befinden wie der Bezugsligand³⁾ (der auch aus einem Brückenweig bestehen kann), der seinerseits durch Hinzufügen des Symbols *r* zu seiner Stellungsziffer kenntlich gemacht ist. Die „Bezugsfläche“ ist durch die Atome desjenigen Ringes (oder Systems von ortho/peri-anellierten Ringen) gegeben, an den (bzw. das) alle Liganden gebunden sind, deren Stellungsziffern die Symbole *r*, *c* oder *t* aufweisen. Bei einer aus mehreren isolierten Ringen oder Ringsystemen bestehenden Verbindung kann jeder Ring bzw. jedes Ringsystem als Bezugsfläche für die Konfigurationskennzeichnung fungieren; die zusammengehörigen (d. h. auf die gleichen Bezugsflächen bezogenen) Sätze von Konfigurationssymbolen *r*, *c* und *t* sind dann im Namen der Verbindung durch Klammerung voneinander getrennt oder durch Strichelung unterschieden.

Beispiele:

1*r*.2*t*.3*c*.4*t*-Tetrabrom-cyclohexan [E III 5 51]

1*r*-Äthyl-cyclopentanol-(2*c*) [E III 6 79]

1*r*.2*c*-Dimethyl-cyclopentanol-(1) [E III 6 80]

- e) Ist einem Konfigurationssymbol *r*, *c* oder *t* ein (gegebenenfalls mit hochgestellter Stellungsziffer ausgestattetes) Atomsymbol beigelegt, so bezieht sich das Konfigurationssymbol auf die räumliche Orientierung des indizierten Atoms (das sich in diesem Fall in einem weder durch Präfix noch durch Suffix benannten Teil des Moleküls befindet). Die Bezugsfläche ist dabei durch die Atome desjenigen Ringsystems gegeben, an das alle indizierten Atome und gegebenenfalls alle weiteren Liganden gebunden, sind deren Stellungsziffern die Symbole *r*, *c* oder *t* aufweisen. Gehört ein indiziertes Atom dem gleichen Ringsystem an wie das Ringatom, zu dessen konfigurativer Kennzeichnung es dient (dies ist z. B. bei der Kennzeichnung von Spiro-Atomen der Fall), so wird die Bezugsfläche nur von demjenigen Teil des Ringsystems⁵⁾ geliefert, dem das indizierte Atom nicht angehört.

Beispiele:

2*t*-Chlor-(4*a**r**H*.8*a**t**H*)-decalin [E III 5 250]

(3*a**r**H*.7*a**c**H*)-3*a*.4.7.7*a*-Tetrahydro-4*c*.7*c*-methano-inden [E III 5 1232]

4*c*.4'*t*'-Dihydroxy-(1*r**H*.1'*r*'*H*)-bicyclohexyl [E III 6 4133]

1-[(4*a**R*)-6*t*-Hydroxy-2*c*.5.5.8*a**t*-tetramethyl-(4*a**r**H*)-decahydro-naphthyl-(1*t*)]-2-[(4*a**R*)-6*t*-hydroxy-2*t*.5.5.8*a**t*-tetramethyl-(4*a**r**H*)-decahydro-naphthyl-(1*t*)]-äthan [E III 6 4829]

6*c*.10*c*-Dimethyl-2-isopropyl-(5*r**C*¹)-spiro [4.5] decanon-(8) [E III 7 514]

- § 6. Die Bezeichnungen *seqcis* bzw. *seqtrans*, die der Stellungsziffer einer Doppelbindung, der Präfix-Bezeichnung eines doppelt-gebundenen Substituenten oder einem zweiwertigen Funktionsabwandlungssuffix (z. B. -oxim) beigegeben sind, kennzeichnen die *cis*-Orientierung bzw. *trans*-Orientierung der zu beiden Seiten der jeweils betroffenen Doppelbindung befindlichen Bezugsliganden³⁾, die in diesem Fall mit Hilfe der Sequenz-Regel und ihrer Anwendungsvorschriften (s. § 1) ermittelt werden.

⁵⁾ Bei Spiran-Systemen erfolgt die Unterteilung des Ringsystems in getrennte Bezugssysteme jeweils am Spiro-Atom.

Beispiele:

[(3*aS*)-7*a**t*-Methyl-1*t*-((*R*)-1,5-dimethyl-hexyl)-(3*a**rH*)-tetrahydro-3*aH*-indanylidene-(4*seqtrans*)]-acetaldehyd [E III 7 704]
 (3*S*)-9,10-Seco-cholestadien-(5(10).7*seqtrans*)-ol-(3) [E III 6 2602]
 Methyl-[4-chlor-benzyliden-(*seqcis*)]-aminoxid [E III 7 873]
 1,3,3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-*seqcis*-oxim [E III 7 285]

- § 7. Die Symbole *exo* bzw. *endo* hinter der Stellungsziffer eines Substituenten an der x-Brücke oder der y-Brücke eines Bicyclo[x.y.z]alkan-Systems, für das die Bedingungen $z = 1$, $x > 1$ und $y > 1$ erfüllt sein müssen (z. B. Norbornan), geben an, dass der Substituent der z-Brücke zugewandt (*exo*) bzw. abgewandt (*endo*) ist.

Beispiele:

2*endo*-Phenyl-norbornen-(5) [E III 5 1666]
 (±)-1,2*endo*.3*exo*-Trimethyl-norbornandiol-(2*exo*.3*endo*) [E III 6 4146]

- § 8. a) Die Symbole *syn* bzw. *anti* hinter der Stellungsziffer eines Substituenten an der z-Brücke eines Bicyclo[x.y.z]alkan-Systems ($x > z$ und $y > z$) oder an einer Brücke über einem ortho/peri-anellierten Ringsystem geben an, dass der Substituent dem niedrigst bezifferten der mit einem der Brückenkopf-atome verknüpften Atome des Haupt-Ringsystems zugewandt (*syn*) bzw. abgewandt (*anti*) ist.

Beispiele:

1,7*syn*-Dimethyl-norbornanol-(2*endo*) [E III 6 236]
 (3*aS*)-3*c*.9*anti*-Dihydroxy-1*c*.5.5.8*a**c*-tetramethyl-(3*a**rH*)-decahydro-1*t*.4*t*-methano-azulen [E III 6 4183]
 (3*aR*)-2*c*.8*t*.11*c*.11*a**c*.12*anti*-Pentahydroxy-1.1.8*c*-trimethyl-4-methylen-(3*a**rH*.4*a**cH*)-tetradecahydro-7*t*.9*a**t*-methano-cyclopenta[b]heptalen [E III 6 6892]

- b) In Verbindung mit einem stickstoffhaltigen Funktionsabwandlungssuffix an einem auf „-aldehyd“ oder „-al“ endenden Namen kennzeichnen *syn* bzw. *anti* die cis-Orientierung bzw. trans-Orientierung des Wasserstoff-Atoms der Aldehyd-Gruppe zum Substituenten X der abwandlenden Gruppe = N-X, bezogen auf die durch die doppelt-gebundenen Atome verlaufende Gerade.

Beispiel:

Perillaaldehyd-*anti*-oxim [E III 7 567]

- § 9. a) Die Symbole α bzw. β hinter der Stellungsziffer eines ringständigen Substituenten im halbrationalen Namen einer Verbindung mit einer dem Cholestan [E III 5 1132] entsprechenden Bezifferung und Projektionslage geben an, dass sich der Substituent auf der dem Betrachter abgewandten (α) bzw. zugewandten (β) Seite der Fläche des Ringgerüsts befindet.

Beispiele:

3 β -Chlor-7 α -brom-cholesten-(5) [E III 5 1328]
 Phyllocladandiol-(15 α .16 α) [E III 6 4770]
 Lupanol-(1 β) [E III 6 2730]
 Onocerandiol-(3 β .21 α) [E III 6 4829]

- b) Die in den halbrationalen Namen von Verbindungen der unter a) erläuterten Art zur Angabe der Orientierung von Substituenten an Seitenketten verwendeten Symbole α_F und β_F geben an, dass sich

der Substituent auf der rechten (α_F) bzw. linken (β_F) Seite der in „aufwärts-bezifferte vertikale Fischer-Projektion“⁶⁾ dargestellten Seitenkette befindet.

Beispiele:

3 β -Chlor-24 α_F -äthyl-cholestadien-(5.22t) [E III 5 1446]

24 β_F -Äthyl-cholesten-(5) [E III 5 1336]

- c) Sind die Symbole α , β , α_H , β_H , $\alpha_F H$ bzw. $\beta_F H$ nicht mit der Stellungsziffer eines Substituenten kombiniert, sondern zusammen mit der Stellungsziffer eines angulären Chiralitätszentrums oder eines Wasserstoff-Atoms unmittelbar vor dem Namensstamm einer Verbindung mit halbrationalem Namen angeordnet, so kennzeichnen sie entweder die Orientierung einer angulären exocyclischen Bindung, deren Lage durch den Namen nicht festgelegt ist, oder sie zeigen an, dass die Orientierung des betreffenden exocyclischen Liganden oder Wasserstoff-Atoms (das — wie durch Suffix oder Präfix ausgedrückt — auch substituiert sein kann) in der angegebenen Weise von der mit dem Namensstamm festgelegten Orientierung abweicht.

Beispiele:

5-Chlor-5 α -cholestan [E III 5 1135]

5 β .14 β .17 β_H -Pregnan [E III 5 1120]

18 α .19 β_H -Ursen-(20(30)) [E III 5 1444]

(13*R*)-8 β_H -Labden-(14)-diol-(8.13) [E III 6 4186]

5 α .20 $\beta_F H$.24 $\beta_F H$ -Ergostanol-(3 β) [E III 6 2161]

- d) Das Präfix *ent* vor dem Namen einer Verbindung mit mehreren Chiralitätszentren, deren Konfiguration mit dem Namen festgelegt ist, dient zur Kennzeichnung des Enantiomeren der betreffenden Verbindung. Das Präfix *rac* wird zur Kennzeichnung des einer solchen Verbindung entsprechenden Racemats verwendet.

Beispiele:

ent-7 β_H -Eudesmen-(4)-on-(3) [E III 7 692]

rac-Östrapentaen-(1.3.5.7.9) [E III 5 2043]

- § 10. Das Symbol ξ tritt an die Stelle von *seqcis*, *seqtrans*, *c*, *t*, *cat_F*, *c_F*, *t_F*, *endo*, *exo*, *syn*, *anti*, α , β , α_F oder β_F , wenn die Konfiguration an der betreffenden Doppelbindung bzw. an dem betreffenden Chiralitätszentrum ungewiss ist.

Beispiele:

(Ξ)-3.6-Dimethyl-1-[(1 Ξ)-2.2.6c-trimethyl-cyclohexyl-(1*r*)]-octen-(6 ξ)-in-(4)-ol-(3) [E III 6 2097]

(4*aR*)-1.1.4*a r*-Trimethyl-7 ξ -isopropyl-(4*b tH*.8*a \xi H*.10*a tH*)-perhydro-phenanthren [E III 5 422]

D r -1 ξ -Phenyl-1 ξ -*p*-tolyl-hexanpentol-(2*r_F*.3*t_F*.4*c_F*.5*c_F*.6) [E III 6 6904]

(1*S*)-1.2 ξ .3.3-Trimethyl-norbornanol-(2 ξ) [E III 6 331]

3 ξ -Acetoxy-5 ξ .17 ξ -pregnen-(20) [E III 6 2592]

28-Nor-17 ξ -oleanen-(12) [E III 5 1438]

5.6 β .22 ξ .23 ξ -Tetrabrom-3 β -acetoxy-24 β_F -äthyl-5 α -cholestan [E III 6 2179]

⁶⁾ Eine „aufwärts-bezifferte vertikale Fischer-Projektion“ ist eine vertikal orientierte „gerade Fischer-Projektion“ (s. Anm. 2), bei der sich das niedrigst bezifferte Atom am unteren Ende der Kette befindet.

Abkürzungen

A.	Äthanol	n:	Brechungsindex (z. B. $n_{D_{589,1}}^{20}$: Brechungsindex für Licht der Wellenlänge 656,1 m μ bei 20°)
Acn.	Aceton	PAe.	Petroläther
Ae.	Diäthyläther	Py.	Pyridin
Anm.	Anmerkung	RRI	The Ring Index, 2. Aufl. [1960]
B.	Bildung, Bildungsweise(n)	RIS	The Ring Index, Supplement
Bd.	Band	s.	siehe
ber.	berechnet	S.	Seite
Bzl.	Benzol	s. a.	siehe auch
Bzn.	Benzin	s. o.	siehe oben
bzw.	beziehungsweise	sog.	sogenannt
D:	Dichte (z. B. D_4^{20} : Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°)	Spl.	Supplement
Diss.	Dissertation	stdg.	stündig
E	BEILSTEIN-Ergänzungswerk	s. u.	siehe unten
E.	Äthylacetat (Essigsäure-äthyl- ester)	Syst. Nr.	BEILSTEIN-System-Nummer
E:	Erstarrungspunkt	Tl.	Teil
Eg.	Essigsäure, Eisessig	unkorr.	unkorrigiert
F:	Schmelzpunkt	unverd.	unverdünnt
Gew.-%	Gewichtsprozent	V.	Vorkommen
h	Stunde(n)	verd.	verdünnt
H	BEILSTEIN-Hauptwerk	vgl.	vergleiche
konz.	konzentriert	W.	Wasser
korrr.	korrigiert	wss.	wässrig
Kp:	Siedepunkt (z. B. Kp_{760} : Siede- punkt bei 760 Torr)	z. B.	zum Beispiel
Me.	Methanol	Zers.	Zersetzung
		ϵ	Dielektrizitätskonstante

In den Seitenüberschriften sind die Seiten des Beilstein-Hauptwerks angegeben, zu denen der auf der betreffenden Seite des Dritten Ergänzungswerks befindliche Text gehört.

Transliteration von russischen Autorennamen

Russisches Schrift- zeichen	Deutsches Äquivalent (BEILSTEIN)	Englisches Äquivalent (Chemical Abstracts)	Russisches Schrift- zeichen	Deutsches Äquivalent (BEILSTEIN)	Englisches Äquivalent (Chemical Abstracts)
А а	a	a	Р р	r	r
Б б	b	b	С с	s̄	s
В в	w	v	Т т	t	t
Г г	g	g	У у	u	u
Д д	d	d	Ф ф	f	f
Е е	e	e	Х х	ch	kh
Ж ж	sh	zh	Ц ц	z	ts
З з	s	z	Ч ч	tsch	ch
И и	i	i	Ш ш	sch	sh
Й й	ī	ī	Щ щ	schtsch	shch
К к	k	k	Ы ы	y	y
Л л	l	l	Ь ь	'	'
М м	m	m	Э э	é	e
Н н	n	n	Ю ю	ju	yu
О о	o	o	Я я	ja	ya
П п	p	p			

Das Gesamtregister für die Bände VII und VIII
befindet sich
im letzten Teilband des Bandes VIII

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE
VERBINDUNGEN

(Fortsetzung)

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_2$

1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-äthylen, α -Hydroxy- β -oxo-styrol, Hydroxy-phenyl-keten
 $C_8H_6O_2$, Formel I, s. E III 7 3443.

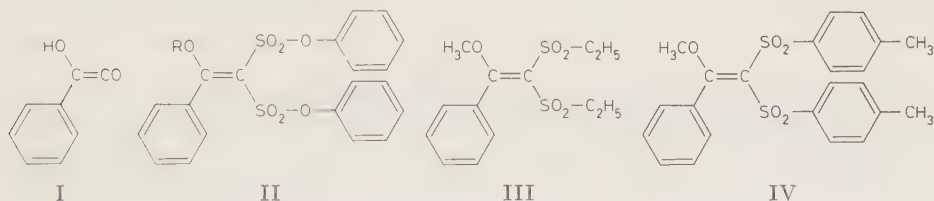
α -Methoxy- β - β -bis-phenoxysulfonyl-styrol, α -Methoxy-styrol-disulfonsäure-(β - β)-di- β -phenylester, α -methoxystyrene- β , β -disulfonic acid diphenyl ester $C_{21}H_{18}O_7S_2$, Formel II
 (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-Oxo-1-phenyl-äthan-disulfonsäure-(2.2)-diphenylester (E III 7 3446) mit Diazomethan in Benzol (Arndt, Martius, A. 499 [1932] 228, 284).
 Nadeln (aus Me.); F: 118—119°.

[2.2-Bis-phenoxysulfonyl-1-phenyl-vinyl]-essigsäure-äthylester, α -Äthoxycarbonyl- β -methoxy-styrol-disulfonsäure-(β - β)-diphenylester, $\{\alpha$ -[bis(phenoxysulfonyl)methylene]-benzyloxy}acetic acid ethyl ester $C_{24}H_{22}O_9S_2$, Formel II (R = CH_2 -CO-OC $_2$ H $_5$).

B. Durch Erwärmen von 1-Oxo-1-phenyl-äthan-disulfonsäure-(2.2)-diphenylester (E III 7 3446) mit Diazoessigsäure-äthylester in Chloroform (Arndt, Martius, A. 499 [1932] 228, 284).

Krystalle (aus A.); F: 107—108°.



1-Methoxy-2.2-diäthylsulfon-1-phenyl-äthylen, α -Methoxy- β - β -diäthylsulfon-styrol, Methyl-[2.2-diäthylsulfon-1-phenyl-vinyl]-äther, α -[bis(ethylsulfonyl)methylene]benzyl methyl ether $C_{13}H_{18}O_6S_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 2.2-Diäthylsulfon-1-phenyl-äthanon-(1) (E III 7 3456) mit Diazomethan in Äther (Böhme, Huang, Ar. 282 [1944] 9, 14).

Krystalle (aus E.); F: 173°.

1-Methoxy-2.2-di- p -tolylsulfon-1-phenyl-äthylen, α -Methoxy- β - β -di- p -tolylsulfon-styrol, Methyl-[2.2-di- p -tolylsulfon-1-phenyl-vinyl]-äther, α -[bis-(p -tolylsulfonyl)methylene]-benzyl methyl ether $C_{23}H_{22}O_6S_2$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von 2.2-Di- p -tolylsulfon-1-phenyl-äthanon-(1) (E III 7 3457) mit Diazomethan in Äther (Arndt, Martius, A. 499 [1932] 228, 284).

Nadeln (aus Me.); F: 169°.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 3-[4-Hydroxy-phenyl]-acrolein, 4-Hydroxy-zimtaldehyd, p -Cumaraldehyd $C_9H_8O_2$.

4-Hydroxy-trans-zimtaldehyd, 4-hydroxy-trans-cinnamaldehyd $C_9H_8O_2$, Formel V
 (R = H) (E II 150).

B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-trans-zimtaldehyd mit $AlCl_3$ auf 55° (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 17 [1938] 216, 220; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo 11 [1938] 6).

Gelbe Prismen (aus W. oder Bzl.); F: 140° (Ta., Sa., Ono; Freudenberg, Gehrke, B. 84

[1951] 443, 448). In Äther und Methanol leicht löslich, in Petroläther mässig löslich (Ta., Sa., Ono).

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 170°): Ta., Sa., Ono. Phenylhydrazon (F: 172°), 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 243°) und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 278°): Ta., Sa., Ono; Oxim und Semicarbazon s. u.

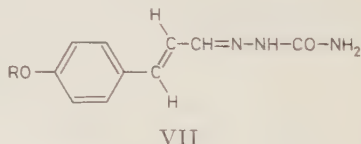
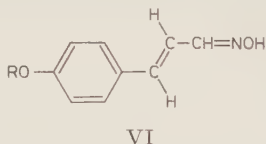
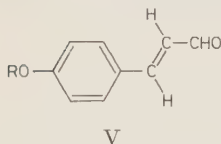
3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Methoxy-zimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2$.

4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyd, 4-methoxy-*trans*-cinnamaldehyde $C_{10}H_{10}O_2$, Formel V (R = CH₃) (H 130; E II 150).

B. Durch mehrertägiges Schütteln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Acetaldehyd und wss.-Äthanol. NaOH (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 219; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6; s. a. Horeau, Bl. **1948** 414, 416; vgl. H 130; E II 150). Durch Erwärmen von *trans*-Anethol mit SeO₂ auf 50–60° (Monti, G. **74** [1944] 23).

Krystalle (aus Me. oder aus Bzl. + Bzn.) (Ta., Sa., Ono; Ho.). F: 59–59,5° (van der Zanden, R. **60** [1941] 291, 293), 59° (Ho.), 58–59° (Ta., Sa., Ono), 58° (Paštuschak, Dombrowskii, Ž. org. Chim. **1** [1965] 323; C. A. **62** [1965] 16099).

Phenylhydrazon (F: 144°): Ta., Sa., Ono; 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 176° bzw. F: 140–141°): Ta., Sa., Ono; Mo.; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 268–270° bzw. 258° bis 259° [unkorr.]): Ta., Sa., Ono; Elguero, Jacquier, Bl. **1965** 769, 777; Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 803.



3-Oxo-1-[4-acetoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Acetoxy-zimtaldehyd $C_{11}H_{10}O_3$.

4-Acetoxy-*trans*-zimtaldehyd, 4-acetoxy-*trans*-cinnamaldehyde $C_{11}H_{10}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-*trans*-zimtaldehyd mit Acetanhydrid und Pyridin unter Zusatz von Schwefelsäure (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 221; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6).

Nadeln (aus PAe.); F: 83°.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 225°): Ta., Sa., Ono.

3-Hydroxyimino-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 4-Hydroxy-zimtaldehyd-oxim $C_9H_9NO_2$.

4-Hydroxy-*trans*-zimtaldehyd-oxim, 4-hydroxy-*trans*-cinnamaldehyde oxime $C_9H_9NO_2$, Formel VI (R = H).

B. Aus 4-Hydroxy-*trans*-zimtaldehyd (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 221; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6).

Krystalle; F: 165°.

3-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Methoxy-zimtaldehyd-oxim $C_{10}H_{11}NO_2$ (vgl. H 130).

4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyd-oxim, 4-methoxy-*trans*-cinnamaldehyde oxime $C_{10}H_{11}NO_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Aus 4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyd (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 219).

Krystalle (aus wss. A.); F: 138°.

3-Semicarbazono-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 4-Hydroxy-zimtaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{11}N_3O_2$ (vgl. E II 150).

4-Hydroxy-*trans*-zimtaldehyd-semicarbazon, 4-hydroxy-*trans*-cinnamaldehyde semicarbazone $C_{10}H_{11}N_3O_2$, Formel VII (R = H).

B. Aus 4-Hydroxy-*trans*-zimtaldehyd (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res.

Tokyo **17** [1938] 216, 221; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6; *Freudenberg, Gehrke*, B. **84** [1951] 443, 448).

Krystalle; F: 240° (*Ta.*, *Sa.*, *Ono*; *Fr.*, *Ge.*).

Bis-[4-methoxy-cinnamyliden]-hydrazin, 4-Methoxy-zimtaldehyd-azin $C_{20}H_{20}N_2O_2$.

Bis-[4-methoxy-*trans*-cinnamyliden]-hydrazin, 4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyd-azin, 4-methoxy-*trans*-cinnamaldehyde azine $C_{20}H_{20}N_2O_2$, Formel VIII (H 130).

Diese Verbindung hat auch in dem E II 150 als 4-Methoxy-zimtaldehyd-hydrazon beschriebenen Präparat (F: 210—212° [korr.]) vorgelegen (*Elguero, Jacquier*, Bl. **1965** 769, 777).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-Natrium-[3-hydroxy-1*t*-(4-methoxy-phenyl)-propen-(1)-sulfonat-(3)] (Natriumhydrogensulfit-Addukt des 4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyds) in alkal. Lösung mit Hydrazin-sulfat (*Monti*, G. **74** [1944] 23).

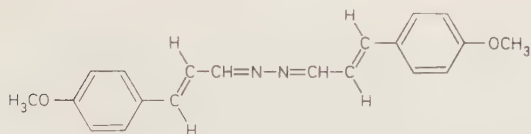
Hellgelbe Nadeln (aus Bzl.) (*Mo.*). F: 218° [nach Erweichen bei 210°] (*Mo.*), 210—212° [korr.] (*El.*, *Ja.*).

3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Methoxy-zimtaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{13}N_3O_2$.

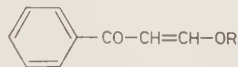
4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyd-semicarbazon, 4-methoxy-*trans*-cinnamaldehyde semicarbazone $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel VII (R = CH₃) (H 130; E II 151).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-Natrium-[3-hydroxy-1*t*-(4-methoxy-phenyl)-propen-(1)-sulfonat-(3)] (Natriumhydrogensulfit-Addukt des 4-Methoxy-*trans*-zimtaldehyds) mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser (*Monti*, G. **74** [1944] 23).

Krystalle (aus wss. A.) (*Takei, Sakato, Ono*, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 219; *Mo.*). F: 211° (*Paštuschak, Dombrowskii*, Ž. org. Chim. **1** [1965] 323), 210° (*Ta.*, *Sa.*, *Ono*), 199—200° (*Mo.*).



VIII



IX

3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Hydroxy-acrylophenon $C_9H_8O_2$, Formel IX (R = H), s. E III 7 3472.

3-Methoxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Methoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Methoxy-acrylophenon, 3-methoxyacrylophenone $C_{10}H_{10}O_2$, Formel IX (R = CH₃) (vgl. E II 151; dort auch als ω -Methoxymethylen-acetophenon bezeichnet).

Präparate (Kp_{12} : 145—147°; n_D^{20} : 1,5688 bzw. Kp_{11} : 140—145°; n_D^{20} : 1,5750) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit sind aus der Natrium-Verbindung des 3-Oxo-3-phenyl-propionaldehyds (3-Hydroxy-1-phenyl-propen-(2)-ons-(1)) beim Erwärmen einer Äthanol. Lösung mit Methyljodid sowie beim Schütteln einer wss. Lösung mit Dimethylsulfat erhalten worden (*Walker*, Soc. **1939** 120).

Bildung von 3-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(4)-äthylester beim Erwärmen mit Natrium-acetessigsäure-äthylester in Benzol: *Wa.*

3-Äthoxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Äthoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Äthoxyacrylophenon, 3-ethoxyacrylophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IX (R = C₂H₅) (vgl. E II 151; dort auch als ω -Äthoxymethylen-acetophenon bezeichnet).

Präparate (z. B. Kp_{20} : 156—158°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit sind beim Erwärmen von Äthanol. Lösungen der Natrium-Verbindung des 3-Oxo-3-phenyl-propionaldehyds (3-Hydroxy-1-phenyl-propen-(2)-ons-(1)) mit Äthylbromid (*Panizzi, Sbrillo Siena*, G. **73** [1943] 335, 339) oder mit Äthyljodid (*Walker*, Soc. **1939** 120; vgl. E II 151) erhalten worden.

Bildung von 3-Phenyl-isoxazol beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit Hydroxylamin in Wasser: *Pa.*, *Sb. Si.*, l. c. S. 343. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in

Äther ist eine als 3-Äthoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)-phenylhydrazon angesehene Verbindung vom F: 156° erhalten worden (*Pa., Sb. Si., l. c. S. 337, 341*; s. dagegen E II 151). Bildung von 2-Oxo-6-phenyl-2*H*-pyran-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Äthanol: *Wa.*

3-Phenoxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Phenoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Phenoxy-acrylophenon, *3-phenoxyacrylophenone* $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X.

3-Phenoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_{12}O_2$ vom F: 50°.

B. Neben geringen Mengen des Stereoisomeren (?) (F: 27–29°) beim Eintragen von 1-Phenyl-propin-(2)-on-(1) in eine Lösung von Natrium-phenolat in Phenol bei 80–90° (*Bowden, Braude, Jones, Soc. 1946 945, 947*).

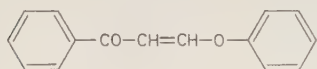
Kristalle (aus PAe.); F: 49,5–50,5° (*Bow., Br., Jo., l. c. S. 947*). UV-Absorptionsmaxima (A.): 282 m μ und 291 m μ (*Bowden, Braude, Jones, Soc. 1946 948, 951*).

3-Acetoxy-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Acetoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Acetoxy-acrylophenon, *3-acetoxyacrylophenone* $C_{11}H_{10}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

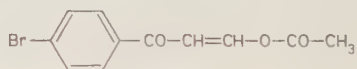
3-Acetoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) $C_{11}H_{10}O_3$ vom F: 72°.

B. Durch Behandeln der Natrium-Verbindung des 3-Oxo-3-phenyl-propionaldehyds (3-Hydroxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)) mit Acetylchlorid in Äther (*Barat, J. Indian chem. Soc. 8 [1931] 801, 809, 811*).

Nadeln (aus Me.); F: 70–72°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Wasser leicht löslich.



X



XI

3-Acetoxy-1-oxo-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2), 3-Acetoxy-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4-Brom- β -acetoxy-acrylophenon, 3-acetoxy-4'-bromoacrylophenone $C_{11}H_9BrO_3$, Formel XI.

3-Acetoxy-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{11}H_9BrO_3$ vom F: 125°.

B. Durch Erwärmen von 3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-propionaldehyd (3-Hydroxy-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1)) mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (*Barnes, Green, Am. Soc. 60 [1938] 1549, 1551*).

Hellgelbe Kristalle (aus Me.); F: 125°.

Beim Behandeln mit äthanol. HCl bilden sich 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) und Äthylacetat.

Beim Behandeln mit äthanol. FeCl₃-Lösung tritt allmählich eine kirschrote Färbung auf.

3-Äthylmercapto-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Äthylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Äthylmercapto-acrylophenon, *3-(ethylthio)acrylophenone* $C_{11}H_{12}OS$, Formel XII.

Ein Präparat vom Kp_{0,5}: 125–126° ist beim Behandeln von 1-Phenyl-propin-(2)-on-(1) mit Äthanthiol in Äther unter Zusatz von wenig Natriummethylat bei 20–30° erhalten worden (*Bowden, Braude, Jones, Soc. 1946 945, 947*).

3-Phenylmercapto-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-Phenylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Phenylmercapto-acrylophenon $C_{15}H_{12}OS$.

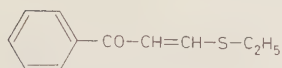
a) **3c-Phenylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), 3c-(phenylthio)acrylophenone** $C_{15}H_{12}OS$, Formel XIII.

Konfiguration: *Angeletti, Montanari, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna 16 [1958] 140*.

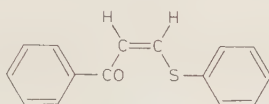
B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-propin-(2)-on-(1) mit Thiophenol in Äther unter Zusatz von Piperidin (*Bowden, Braude, Jones, Soc. 1946 945, 947*).

Gelbliche Nadeln (aus Bzn.); F: 82–83° (*Bow., Br., Jo., l. c. S. 947*), 80–81° (*An., Mo.*). UV-Absorptionsmaxima (A.): 256 m μ und 335 m μ (*Bowden, Braude, Jones, Soc. 1946 948, 951*).

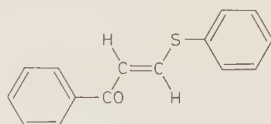
Bei der Umsetzung mit Peroxyessigsäure ist 3-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) vom F: 147° erhalten worden (*An.*, *Mo.*).



XII



XIII



XIV

b) **3t-Phenylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, 3t-(phenylthio)acrylophenone $C_{15}H_{12}OS$, Formel XIV.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus PAe.]; F: 76°) s. *Angeletti, Montanari*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **16** [1958] 140, 141.

3-Phenylsulfon-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), **3-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, β -Phenylsulfon-acrylophenon $C_{15}H_{12}O_3S$.

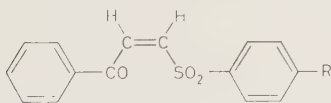
Über die Konfiguration der Stereoisomeren s. *Kohler, Larsen*, Am. Soc. **57** [1935] 1448; *Angeletti, Montanari*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **16** [1958] 140.

a) **3c-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, 3c-(phenylsulfonyl)acrylophenone $C_{15}H_{12}O_3S$, Formel I (R = H).

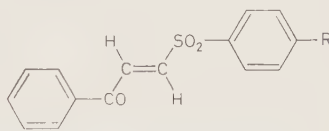
B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von 1-Phenyl-propin-(2)-on-(1) mit Benzolsulfinsäure in Äthanol (*Bowden, Braude, Jones*, Soc. **1946** 945, 947). Aus dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine Suspension in Äther (*Kohler, Larsen*, Am. Soc. **57** [1935] 1448, 1450).

Krystalle (aus Ae., Me. oder A.); F: 149° (*Ko., La.*), 148–149° (*Bow., Br., Jo.*), 146° bis 147° (*Angeletti, Montanari*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **16** [1958] 140, 141). UV-Absorption (A.): *Bow., Br., Jo.*

Bei 4-stdg. Erhitzen auf 160° wird ein Gleichgewichtsgemisch mit dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren erhalten (*Ko., La.*). Beim Einleiten geringer Mengen HCl in eine Lösung in Essigsäure (*Ko., La.*, l. c. S. 1448) sowie beim Behandeln einer methanol. Lösung mit wenig Natriummethylat (*Ko., La.; Bow., Br., Jo.*) erfolgt Umwandlung in das unter b) beschriebene Stereoisomere. Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit 1 Mol Brom und anschließenden Erwärmen mit Kaliumacetat (Überschuss) bildet sich 2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) vom F: 105° (*Ko., La.*). Beim Behandeln mit HBr in Essigsäure entsteht 3-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) (*Ko., La.*). Beim Erwärmen einer Lösung in wss. Essigsäure mit Zink-Pulver sowie beim Behandeln einer Lösung in Äthanol mit Zink-Pulver und $HgCl_2$ wird 3-Phenylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) erhalten (*Ko., La.*). Beim Behandeln mit KOH in Methanol bildet sich 3-Hydroxy-3-phenylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) [E III 7 3477] (*Ko., La.*, l. c. S. 1451).



I



II

b) **3t-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, 3t-(phenylsulfonyl)acrylophenone $C_{15}H_{12}O_3S$, Formel II (R = H).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) mit Kaliumacetat in Methanol bei 40° (*Kohler, Larsen*, Am. Soc. **57** [1935] 1448, 1450). Weitere Bildungsweisen s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Gelbe Tafeln [aus Me.] (*Ko., La.*); Krystalle [aus Me.] (*Bowden, Braude, Jones*, Soc. **1946** 945, 947; *Angeletti, Montanari*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **16** [1958] 140, 141). F: 113–115° (*Bow., Br., Jo.*), 114° (*Ko., La.*), 113° (*An., Mo.*). UV-Absorption (A.): *Bow., Br., Jo.*, l. c. S. 946.

Bei 4-stdg. Erhitzen auf 160° wird ein Gleichgewichtsgemisch mit dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren erhalten (*Ko.*, *La.*). Bei der Bestrahlung einer Suspension in Äther mit Sonnenlicht erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere (*Ko.*, *La.*). Beim Behandeln mit Brom in Essigsäure und anschließenden Erwärmen mit Kaliumacetat, beim Behandeln mit HBr in Essigsäure, mit Zink und wss. Essigsäure, mit Zink, Äthanol und HgCl₂ sowie mit KOH in Methanol werden die gleichen Verbindungen wie aus dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren erhalten. Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol bilden sich 1.1.3-Triphenyl-propan-3-on-(3), Diphenylsulfoxyd und 3-Phenylsulfon-1.1-diphenyl-allylalkohol (F: 193°) (*Ko.*, *La.*; s. a. *Bent*, *Larsen*, *Berman*, Am. Soc. **58** [1936] 1522).

3-*p*-Tolylsulfon-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 3-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -*p*-Tolylsulfon-acrylophenon, 3-(*p*-tolylsulfonyl)acrylophenone $C_{16}H_{14}O_3S$.

a) **3-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)** $C_{16}H_{14}O_3S$ vom F: 129°, vermutlich **3*c*-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, Formel I (R = CH₃).

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von 1-Phenyl-propin-(2)-on-(1) mit Toluol-sulfinssäure-(4) in Äthanol (*Bowden*, *Braude*, *Jones*, Soc. **1946** 945, 947).

Nadeln (aus A.); F: 129°. UV-Absorptionsmaxima (A.): 245 m μ , 252 m μ und 280 m μ (*Bow.*, *Br.*, *Jo.*, l. c. S. 946).

b) **3-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)** $C_{16}H_{14}O_3S$ vom F: 99°, vermutlich **3*t*-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)**, Formel II (R = CH₃).

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Nadeln (aus wss. Me.); F: 98–99° (*Bowden*, *Braude*, *Jones*, Soc. **1946** 945, 947). UV-Absorptionsmaxima (A.): 251 m μ , 256 m μ und 280 m μ (*Bow.*, *Br.*, *Jo.*, l. c. S. 946).

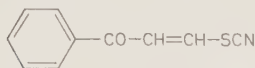
3-Thiocyanato-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), Thiocyansäure-[3-oxo-3-phenyl-propenyl-ester], 3-Thiocyanato-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), β -Thiocyanato-acrylophenon, thiocyanic acid 3-oxo-3-phenylprop-1-enyl ester $C_{10}H_7NOS$, Formel III.

3-Thiocyanato-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) $C_{10}H_7NOS$ vom F: 94°.

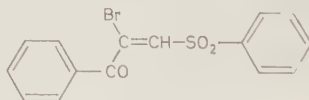
B. Durch Erhitzen einer Lösung von 3-Chlor-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) (Kp_{14/16}: 125–127°) in Aceton mit wss. Kaliumthiocyanat (*Panizzi*, G. **77** [1947] 549, 553).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 94°.

Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid (2,7 Mol) und Natriumacetat in Wasser entsteht *N,N*-Bis-[3-phenyl-4.5-dihydro-isoxazolyl-(5)]-hydroxylamin (F: 196–197°) (*Pa.*, l. c. S. 554). Beim Behandeln mit Semicarbazid-hydrochlorid (Überschuss) und Natriumacetat in wss. Äthanol bildet sich 3-Semicarbazono-3-phenyl-propionaldehyd-semicarbazon.



III



IV

2-Brom-3-phenylsulfon-1-oxo-1-phenyl-propen-(2), 2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1), α -Brom- β -phenylsulfon-acrylophenon, 2-bromo-3-(phenylsulfonyl)acrylophenone $C_{15}H_{11}BrO_3S$, Formel IV.

a) **2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)** $C_{15}H_{11}BrO_3S$ vom F: 128°.

B. Aus dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren bei der Bestrahlung einer Suspension in Äther mit Sonnenlicht (*Kohler*, *Larsen*, Am. Soc. **57** [1935] 1448, 1450).

Nadeln (aus Ae.); F: 128°.

b) **2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)** $C_{15}H_{11}BrO_3S$ vom F: 105°.

B. Durch Behandeln von Lösungen von 3*c*-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) oder von 3*t*-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) in Essigsäure mit Brom und anschließendes Erwärmen mit Kaliumacetat (*Kohler*, *Larsen*, Am. Soc. **57** [1935] 1448, 1450).

Gelbe Prismen (aus Ae. und PAe.); F: 105°.

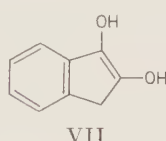
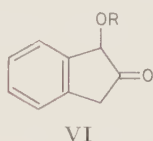
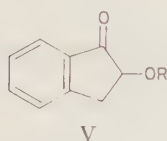
Bei der Bestrahlung einer Suspension in Äther mit Sonnenlicht erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere.

(±)-2-Hydroxy-1-oxo-indan, (±)-2-Hydroxy-indanon-(1), (±)-2-hydroxyindan-1-one $C_9H_8O_2$, Formel V (R = H), **(±)-1-Hydroxy-2-oxo-indan, (±)-1-Hydroxy-indanon-(2), (±)-1-hydroxyindan-2-one** $C_9H_8O_2$, Formel VI (R = H), und **2,3-Dihydroxy-inden, Inden-2,3-diol-(2,3), indene-2,3-diol** $C_9H_8O_2$, Formel VII.

Die nachstehend beschriebene Verbindung (s. E II 152; dort auch als 2-Oxy-hydrindon-(1) bezeichnet) wird als (±)-1-Hydroxy-indanon-(2) (Formel V [R = H]) formuliert.

F: 40°; Kp_{0,3}: 106° (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Beim Behandeln mit methanol. Ba(OH)₂ an der Luft oder mit Indandion-(1,2) und methanol. Ba(OH)₂ unter Stickstoff ist ein als Verbindung von Barium-indendiolat-(2,3) mit Indandion-(1,2) angesehenes Komplexsalz BaC₁₈H₁₂O₄ (s. E III 7 3593 im Artikel Indandion-(1,2)) erhalten worden (Cr., Kl., l. c. S. 8).



(±)-2-Acetoxy-1-oxo-indan, (±)-2-Acetoxy-indanon-(1), (±)-2-acetoxyindan-1-one $C_{11}H_{10}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃) (E II 152; dort als 2-Acetoxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von Indanon-(1) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure auf 80° (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 5).

Kp₁₂: 165—168°.

Beim Behandeln mit methanol. Ba(OH)₂ an der Luft oder mit Indandion-(1,2) und methanol. Ba(OH)₂ unter Stickstoff ist das im vorangehenden Artikel erwähnte Komplexsalz BaC₁₈H₁₂O₄ erhalten worden (Cr., Kl., l. c. S. 8).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 150° [Zers.]): Cr., Kl.; Oxim und Semicarbazon s. u.

(±)-2-Acetoxy-1-hydroxyimino-indan, (±)-2-Acetoxy-indanon-(1)-oxim, (±)-2-acetoxyindan-1-one oxime $C_{11}H_{11}NO_3$, Formel VIII (X = OH).

B. Aus (±)-2-Acetoxy-indanon-(1) (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Prismen (aus Cyclohexan); F: 131°.

(±)-2-Acetoxy-1-semicarbazono-indan, (±)-2-Acetoxy-indanon-(1)-semicarbazon, (±)-2-acetoxyindan-1-one semicarbazone $C_{12}H_{13}N_3O_3$, Formel VIII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus (±)-2-Acetoxy-indanon-(1) (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Citronengelbe Krystalle; F: 198—200° [Zers.].

(±)-1-Acetoxy-2-oxo-indan, (±)-1-Acetoxy-indanon-(2), (±)-1-acetoxyindan-2-one $C_{11}H_{10}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von Indanon-(2) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure auf 75° (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Kp₁₂: 150—160° [nicht rein erhalten].

(±)-1-Acetoxy-2-hydroxyimino-indan, (±)-1-Acetoxy-indanon-(2)-oxim, (±)-1-acetoxyindan-2-one oxime $C_{11}H_{11}NO_3$, Formel IX (X = OH).

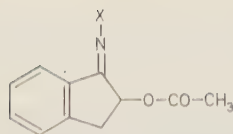
B. Aus (±)-1-Acetoxy-indanon-(2) (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Krystalle (aus A.); F: 124° [Zers.].

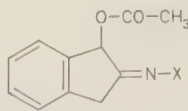
(±)-1-Acetoxy-2-semicarbazono-indan, (±)-1-Acetoxy-indanon-(2)-semicarbazon, (±)-1-acetoxyindan-2-one semicarbazone $C_{12}H_{13}N_3O_3$, Formel IX (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus (±)-1-Acetoxy-indanon-(2) (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

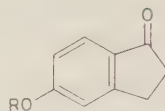
Gelbliche Krystalle; F: 164—166° [Zers.].



VIII



IX



X

5-Hydroxy-1-oxo-indan, 5-Hydroxy-indanon-(1), 5-hydroxyindan-1-one $C_9H_8O_2$, Formel X ($R = H$) (E I 558; E II 152; dort auch als 5-Oxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Neben geringen Mengen 7-Hydroxy-indanon-(1) beim Behandeln von 3-[3-Hydroxy-phenyl]-propionsäure mit HF (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220; Heinzelmann, Koloff, Hunter, Am. Soc. **70** [1948] 1386, 1388).

Prismen (aus wss. A.) (Jo., An., Sh.). F: 184–185,5° [korr.] (Jo., An., Sh.), 183° (Mills, Nixon, Soc. **1930** 2510, 2520).

Semicarbazon s. u.

5-Methoxy-1-oxo-indan, 5-Methoxy-indanon-(1), 5-methoxyindan-1-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel X ($R = CH_3$) (E II 152; dort auch als 5-Methoxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 5-Hydroxy-indanon-(1) mit wss. Alkalilauge und Dimethylsulfat (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220; vgl. E II 152). Durch Verrühren von 3-[3-Methoxy-phenyl]-propionsäure mit einem Gemisch von P_2O_5 und Phosphorsäure bei 145° (Birch, Jaeger, Robinson, Soc. **1945** 582, 586). Neben geringen Mengen 7-Methoxy-indanon-(1) beim Behandeln von 3-[3-Methoxy-phenyl]-propionsäure-chlorid mit $AlCl_3$ in Benzol (Johnson, Glenn, Am. Soc. **71** [1949] 1092, 1094; vgl. E II 152). Durch Behandeln von 5-Methoxy-indan mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure (Jo., An., Sh., l. c. S. 219).

Krystalle (aus Bzl., A. oder wss. Me.) (Jo., An., Sh., l. c. S. 220; Johnson, Shelberg, Am. Soc. **67** [1945] 1754, 1759; Jo., Gl.). F: 110–110,5° [korr.] (Jo., An., Sh.), 109° bis 110,5° [korr.] (Jo., Gl.), 109–110° [korr.] (Jo., Sh.), 108–109° (Bi., Jae., Ro.).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 209–211,5° [korr.; Zers.]) und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 282–284° [unkorr.; Zers.]): Jo., An., Sh.; Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 809.

5-Acetoxy-1-oxo-indan, 5-Acetoxy-indanon-(1), 5-acetoxyindan-1-one $C_{11}H_{10}O_3$, Formel X ($R = COCH_3$).

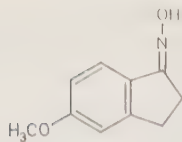
B. Aus 5-Hydroxy-indanon-(1) (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220).

Tafeln (aus Ae. + PAc.); F: 92,8–93,2°.

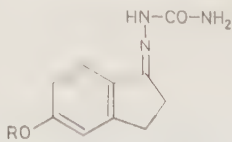
5-Methoxy-1-hydroxyimino-indan, 5-Methoxy-indanon-(1)-oxim, 5-methoxyindan-1-one oxime $C_{10}H_{11}NO_2$, Formel XI (E II 152; dort als 5-Methoxy-hydrindon-(1)-oxim bezeichnet).

B. Aus 5-Methoxy-indanon-(1) (Johnson, Shelberg, Am. Soc. **67** [1945] 1754, 1758).

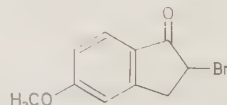
Nadeln (nach Sublimation); F: 155–157° [korr.].



XI



XII



XIII

5-Hydroxy-1-semicarbazono-indan, 5-Hydroxy-indanon-(1)-semicarbazon, 5-hydroxyindan-1-one semicarbazone $C_{10}H_{11}N_3O_2$, Formel XII ($R = H$) (E I 558).

B. Aus 5-Hydroxy-indanon-(1) (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220).

F: 222–222,5° [korr.; Zers.; im auf 215° vorgeheizten Bad].

5-Methoxy-1-semicarbazono-indan, 5-Methoxy-indanon-(1)-semicarbazon, 5-methoxy-indan-1-one semicarbazone $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel XII ($R = CH_3$) (E II 152; dort als 5-Methoxy-hydrindon-(1)-semicarbazon bezeichnet).

B. Aus 5-Methoxy-indanon-(1) (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 219).

F: 240–241° [korr.; Zers.].

(±)-2-Brom-5-methoxy-1-oxo-indan, (±)-2-Brom-5-methoxy-indanon-(1), (±)-2-bromo-5-methoxyindan-1-one $C_{10}H_9BrO_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von 5-Methoxy-indanon-(1) mit Brom (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220).

Prismen (aus Bzl.); F: 107,8–108,5° [korr.].

6-Hydroxy-1-oxo-indan, 6-Hydroxy-indanon-(1) $C_9H_8O_2$, Formel I ($R = H$) (E II 152; dort auch als 6-Oxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

6-Methoxy-1-oxo-indan, 6-Methoxy-indanon-(1), 6-methoxyindan-1-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I ($R = CH_3$) (E II 152; dort auch als 6-Methoxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Durch Behandeln des aus 3-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure mit Hilfe von PCl_5 hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol (Johnson, Shelberg, Am. Soc. **67** [1945] 1853; Johnson, Glenn, Am. Soc. **71** [1949] 1092, 1094).

Krystalle (aus A. sowie nach Destillation bei 0,1 Torr); F: 109° (Chakravarti, Swaminathan, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 101, 105), 108–109° [korr.] (Jo., Sh.), 108–108,5° [korr.] (Jo., Gl.).

6-Carboxymethoxy-1-oxo-indan, [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure, O-[3-Oxo-indanyl-(5)]-glykolsäure, (3-oxoindan-5-yloxy)acetic acid $C_{11}H_{10}O_4$, Formel I ($R = CH_2-COOH$).

B. Durch Erhitzen von [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure-äthylester mit wss. H_2SO_4 (Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc. **65** [1943] 2311).

Nadeln (aus W.); F: 161,5–162,5°.

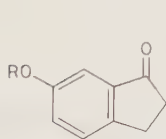
6-Äthoxycarbonylmethoxy-1-oxo-indan, [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure-äthylester, (3-oxoindan-5-yloxy)acetic acid ethyl ester $C_{13}H_{14}O_4$, Formel I ($R = CH_2-CO-OC_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von 6-Hydroxy-indanon-(1) mit Bromessigsäure-äthylester und Natriumäthylat in Äthanol (Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc. **65** [1943] 2311).

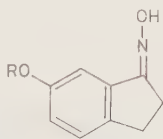
Nadeln (aus A.); F: 111–112°.

Beim Erwärmen mit wss. KOH (10 %ig) ist eine Säure $[C_{11}H_{10}O_4]_x$ (gelbe Nadeln [aus A.]; F: 227–229°) erhalten worden.

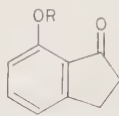
Phenylhydrazon (F: 113–115°): Koe., Sch.; Oxim s. u.



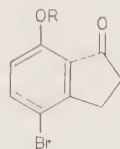
I



II



III



IV

6-Äthoxycarbonylmethoxy-1-hydroxyimino-indan, [3-Hydroxyimino-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure-äthylester, [3-(hydroxyimino)indan-5-yloxy]acetic acid ethyl ester $C_{13}H_{15}NO_4$, Formel II ($R = CH_2-CO-OC_2H_5$).

B. Aus [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure-äthylester (Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc. **65** [1943] 2311).

Nadeln (aus A.); F: 130,5–132°.

7-Hydroxy-1-oxo-indan, 7-Hydroxy-indanon-(1), 7-hydroxyindan-1-one $C_9H_8O_2$, Formel III ($R = H$) (E I 558; E II 153; dort auch als 7-Oxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Neben grösseren Mengen 5-Hydroxy-indanon-(1) beim Behandeln von 3-[3-Hydr-

oxy-phenyl]-propionsäure mit flüssigem Fluorwasserstoff (Johnson, Anderson, Shelberg, Am. Soc. **66** [1944] 218, 220). Durch Hydrierung von 4-Brom-7-hydroxy-indanon-(1) mit Hilfe von Palladium/Bariumsulfat (Barnes, Kraft, Gordon, Am. Soc. **71** [1949] 3523, 3526).

Krystalle (aus PAe. oder aus Me. + PAe.); F: 112–113° [kor.] (Ba., Kr., Go.), 110,5–111,5° [kor.] (Jo., An., Sh.).

7-Methoxy-1-oxo-indan, 7-Methoxy-indanon-(1), 7-methoxyindan-1-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Aus 7-Hydroxy-indanon-(1) (Heinzelmann, Kolloff, Hunter, Am. Soc. **70** [1948] 1386, 1388).

F: 99,5–100°.

7-Acetoxy-1-oxo-indan, 7-Acetoxy-indanon-(1), 7-acetoxyindan-1-one $C_{11}H_{10}O_3$, Formel III (R = $CO-CH_3$) (E I 559; dort als 7-Acetoxy-hydrindon-(1) bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 7-Hydroxy-indanon-(1) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Criegee, Klonk, A. **564** [1949] 1, 6).

Blättchen (aus Ae.); F: 78–79°.

4-Brom-7-hydroxy-1-oxo-indan, 4-Brom-7-hydroxy-indanon-(1), 4-bromo-7-hydroxyindan-1-one $C_9H_7BrO_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3-Chlor-propionsäure-[4-brom-phenylester] mit $AlCl_3$ bis auf 170° (Barnes, Kraft, Gordon, Am. Soc. **71** [1949] 3523, 3525).

Krystalle (aus Bzn.); F: 146,2–146,9° [kor.]. Mit Wasserdampf flüchtig.

Überführung in 7-Hydroxy-indanon-(1) durch Hydrierung mit Hilfe von Palladium/Bariumsulfat: Ba., Kr., Go.

4-Brom-7-methoxy-1-oxo-indan, 4-Brom-7-methoxy-indanon-(1), 4-bromo-7-methoxyindan-1-one $C_{10}H_9BrO_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 4-Brom-7-hydroxy-indanon-(1) mit methanol. NaOH und Dimethylsulfat (Barnes, Kraft, Gordon, Am. Soc. **71** [1949] 3523, 3526). Durch Behandeln von 3-[6-Brom-3-methoxy-phenyl]-propionsäure mit flüssigem Fluorwasserstoff (Ba., Kr., Go.).

Krystalle (aus A.); F: 133,6–134,2° [kor.].

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), [2-Hydroxy-benzyliden]-aceton, Salicylidenaceton $C_{10}H_{10}O_2$ und Tautomeres (2-Methyl-2H-chromenol-(2)).

1f-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(o-hydroxyphenyl)but-3-en-2-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel V (R = H) (H 130; E II 153; dort als „farblose Form“, „trans-Methyl-[2-oxy-styryl]-keton“ bezeichnet)¹⁾.

Bestätigung der Konfigurationszuordnung: Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. In geringer Menge beim Behandeln von 2-Hydroxy-trans-zimtsäure mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Shriner, Sharp, J. org. Chem. **4** [1939] 575, 582).

Krystalle (aus Bzl. oder PAe.) (Sh., Sh.; Am. Cyanamid Co., U.S.P. 2440669 [1944]; Berlin, Scherlin, Šercbrennikova, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 569, 575; C. A. **1949** 7001). F: 140,5–141,5° [kor.] (Papa et al., Am. Soc. **70** [1948] 3356, 3360), 139–140° (Be., Sch., Se.), 137–138° (Am. Cyanamid Co.), 136–138° (Sh., Sh.). Absorptionsspektren (wss.-äthanol. $HClO_4$ und wss. NaOH; 220–450 mμ): Bodjorss, A. **534** [1938] 226, 240.

Die Hydrierung in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat führt zu 1-[2-Hydroxy-phenyl]-butanon-(3); bei der Hydrierung in Methanol bzw. Äthanol in Gegenwart von $PdCl_2$ wird ausserdem 2-Methoxy-2-methyl-chroman bzw. 2-Äthoxy-2-methyl-chroman erhalten (Baker, Walker, Soc. **1935** 646). Beim Erwärmen mit Raney-Nickel und wss. NaOH bildet sich 1-[2-Hydroxy-phenyl]-butanol-(3) (Papa, Schwenk, Whitman, J. org.

¹⁾ E II 154, Textzeile 27 v. o., ist nach „in Alkohol bei 0°“ einzufügen: „und Behandeln des erhaltenen Pyrylium-Salzes in Äther mit konz. wss. Ammoniak“.

Chem. 7 [1942] 587, 589). Die beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und Äthanol. Natriumäthylat erhaltene Verbindung (s. E II 154) ist nicht als 2-Methyl-4-acetonyl-4*H*-chromen, sondern als 4-Oxo-2-methyl-3.4.5.6-tetrahydro-2*H*-2.6-methano-benz[*b*]oxocin zu formulieren (Kuhn, Weiser, B. 88 [1955] 1601, 1603). Beim Erhitzen mit 4-Hydroxy-cumarin (1 Mol) in Pyridin entsteht 6-Oxo-7-acetonyl-6*H*.7*H*-chromeno[4.3-*b*]chromen (Ikawa, Stahmann, Link, Am. Soc. 66 [1944] 902, 904, 905).

4-Thiocyanato-phenylhydrazon (F: 149—150°): Horii, Kinouchi, J. pharm. Soc. Japan 56 [1936] 690, 696; dtsh. Ref. S. 163, 166; C. A. 1937 2591.

Farbreaktion mit *N*-Phenyl-formimidsäure-äthylester (gelb): Knott, Soc. 1947 976. Titrimetrische Bestimmung mit Hilfe von Dodecanthiol-(1): Beesing et al., Anal. Chem. 21 [1949] 1073, 1075.

Natrium-Salz $\text{NaC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$. Rote Prismen (aus A. + Ae.) mit 4 Mol H_2O (Dvorkovitz, Smiles, Soc. 1938 2022, 2024, 2027; s. a. Thomson, J. Soc. chem. Ind. 65 [1946] 121, 123). Zers. bei ca. 100° (Dv., Sm.). In Äther, heissem Toluol und Chloroform schwer löslich (Dv., Sm.). — Verbindung des Natrium-Salzes mit Salicylaldehyd $\text{NaC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Gelbe Krystalle (Dv., Sm.). Beim Behandeln mit Äther, beim Erwärmen mit Chloroform sowie beim Erhitzen ohne Lösungsmittel wird das Natrium-Salz zurückerhalten (Dv., Sm.).

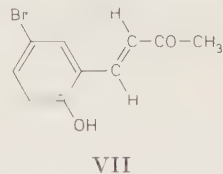
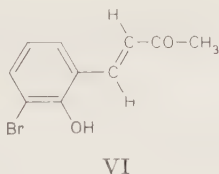
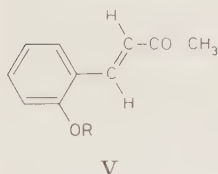
In den E II 153 als *cis*-Methyl-[2-oxy-styryl]-keton („gelbe Form“) bezeichneten Präparaten hat unreines 1*t*-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) vorgelegen (Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995).

3-Oxo-1-[2-äthoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[2-Äthoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(*o*-äthoxyphenyl)but-3-en-2-one $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Ein vermutlich überwiegend aus 1*t*-[2-Äthoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Formel V; R = C_2H_5) bestehendes Präparat (Kp₁: 143—145°) ist beim Erwärmen von 1*t*-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Äthyljodid und KOH in wasserhaltigem Äthanol erhalten worden (Levy, Nisbet, Soc. 1938 1572).

3-Oxo-1-[2-propyloxy-phenyl]-buten-(1), 1-[2-Propyloxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(*o*-propoxyphenyl)but-3-en-2-one $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Ein vermutlich überwiegend aus 1*t*-[2-Propyloxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Formel V; R = $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$) bestehendes Präparat (Kp₁: 155—165°) ist beim Erwärmen von 1*t*-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Propyljodid und KOH in wasserhaltigem Äthanol erhalten worden (Levy, Nisbet, Soc. 1938 1572).



3-Oxo-1-[2-butyloxy-phenyl]-buten-(1), 1-[2-Butyloxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(*o*-butoxyphenyl)but-3-en-2-one $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Ein vermutlich überwiegend aus 1*t*-[2-Butyloxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Formel V; R = $[\text{CH}_2]_3\text{-CH}_3$) bestehendes Präparat (Kp₃: 177,5°) ist beim Erwärmen von 1*t*-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Toluol-sulfonsäure-(4)-butylester und wss.-Äthanol. KOH erhalten worden (Levy, Nisbet, Soc. 1938 1572).

3-Oxo-1-[3-brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[3-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_2$.

1*t*-[3-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4*t*-(3-bromo-2-hydroxyphenyl)but-3-en-2-one $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_2$, Formel VI.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995.

B. Durch Behandeln von 3-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (Papa et al., Am. Soc. 70 [1948] 3356, 3360).

Krystalle (aus A.); F: 155—156° [kor.]

3-Oxo-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) C₁₀H₉BrO₂.

1t-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)but-3-en-2-one C₁₀H₉BrO₂, Formel VII.

Diese Konfiguration ist der H 131 und E II 155 als 5-Brom-2-oxo-benzalaceton bzw. 5-Brom-2-oxo-benzylidenaceton („farblose Form“) abgehandelten Verbindung vom F: 154–155° zuzuschreiben; in dem E II 155 als „gelbe Form“ bezeichneten Präparat hat vermutlich unreines 1t-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) vorgelegen (vgl. diesbezüglich *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995).

3-Oxo-1-[3-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[3-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), [3-Hydroxy-benzyliden]-aceton C₁₀H₁₀O₂.

1t-[3-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(m-hydroxyphenyl)but-3-en-2-one C₁₀H₁₀O₂, Formel VIII (E II 155; dort auch als Methyl-[3-oxo-styryl]-keton bezeichnet).

Konfigurationszuordnung: *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995, 997.

B. Durch 3-tägiges Behandeln von 3-Hydroxy-benzaldehyd mit Aceton und wss. KOH (*Marrian, Russell, Todd*, Biochem. J. **45** [1949] 533, 536; vgl. E II 155).

Gelbe Prismen (aus Bzl.); F: 95–96°.

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), [4-Hydroxy-benzyliden]-aceton C₁₀H₁₀O₂.

1t-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(p-hydroxyphenyl)but-3-en-2-one C₁₀H₁₀O₂, Formel IX (R = H) (H 131; E II 155; dort auch als Methyl-[4-oxo-styryl]-keton [„farblose Form“] bezeichnet).

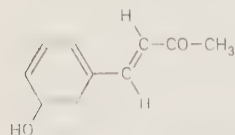
Konfigurationszuordnung: *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch Erwärmen von 1t-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit AlCl₃ auf 45° (*Takei, Sakato, Ono*, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 223; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6).

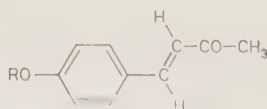
Krystalle (aus W., Bzl. oder wss. Acn.) (*Ta., Sa., Ono; Papa et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 3356, 3360; *Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1992). F: 112–113 (*Zemplén, Bognár, Boskovitz*, B. **77/79** [1944/46] 784, 786), 110,5–111,5° [kor.] (*Wi. et al.*), 109° (*Ta., Sa., Ono*), 107–108° [kor.] (*Papa et al.*). UV-Spektrum (A.): *Alexa*, Bulet. Soc. Chim. România **18** [1936] 83, 85, 88; *Wi. et al.*, l. c. S. 1986, 1993.

Semicarbazon s. S. 814.

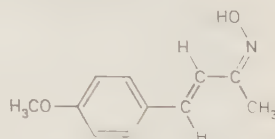
In den E II 155 als „gelbe Form“ bezeichneten Präparaten hat unreines 1t-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) vorgelegen (*Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995).



VIII



IX



X

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) C₁₁H₁₂O₂.

1t-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(p-methoxyphenyl)but-3-en-2-one C₁₁H₁₂O₂, Formel IX (R = CH₃) (H 131; E I 559; E II 155; dort auch als Anisyliden-aceton bezeichnet).

Konfigurationszuordnung: *Lowc, Ferguson*, J. org. Chem. **30** [1965] 3000, 3003; *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995, 997.

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH, anfangs bei –5° (*Delépine, Sosa*, Bl. [5] **9** [1942] 771, 772; s. a. *Takei, Sakato, Ono*, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 223; vgl. H 131).

Krystalle (aus Me., Ac. oder E.) (*Delépine, Sosa*, Bl. [5] **9** [1942] 771, 772; *Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1992; *Takei, Sakato, Ono*, Bl. Inst. phys.chem. Res. Tokyo **17**

[1938] 216, 223; *van der Zanden*, R. **60** [1941] 505, 510; *Sosa*, A. ch. [11] **14** [1940] 5, 103). F: 74—75° (*Lowe, Ferguson*, J. org. Chem. **30** [1965] 3000, 3003), 74 74,7° (*De., Sosa*), 73,7—74,7° [Kapillare] bzw. 74° [Block] (*Sosa*), 73—74° (*Friedmann*, J. pr. [2] **145** [1936] 321, 324; *v. d. Za.*), 73° (*Ta., Sa., Ono*), 71,5—72,5° (*Wi. et al.*). K_{P19} : 187,5° bis 188° (*Sosa*); K_{P11} : 176—177° (*Fr.*). UV-Spektren (Heptan und A.): *Alexa*, Bulet. Soc. Chim. România **18** [1936] 83, 84, 85, 87, 91; *Wi. et al.*, I. c. S. 1986, 1993.

Bei der Hydrierung in Äthanol bzw. in mit wss. NaOH versetztem Äthanol an Nickel-Katalysatoren ist 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanon-(3) bzw. 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanol-(3) erhalten worden (*Sosa*, A. ch. [11] **14** [1940] 5, 104—107; s. a. *Delépine, Horeau*, Bl. [5] **4** [1937] 31, 41). Beim Behandeln mit Desoxybenzoin (1 Mol) und Natriumäthylat in Äthanol bilden sich 2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (F: 137° bis 138°) und 1,2-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexandion-(1,5) (F: 195—196°) (*Ionescu, Popescu*, Bl. [4] **51** [1932] 1215, 1226, 1231, 1240). Beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester (1 Mol) in Äthanol unter Zusatz von Piperidin entsteht 5-Oxo-3-[4-methoxy-phenyl]-2-acetyl-hexansäure-(1)-äthylester (F: 156—157,5° [korr.]) (*Hornig, Field*, Am. Soc. **68** [1946] 387). Beim Behandeln mit 2-Oxo-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (1 Mol) und äthanol. Kaliumäthylat ist 2-[3-Oxo-1-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-adipinsäure-1-äthylester (F: 121—122°), beim Behandeln mit 2-Oxo-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (1,5 Mol) und äthanol. Kaliumäthylat ist 2-Oxo-4-[4-methoxy-phenyl]-2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydro-naphthalin-carbonsäure-(4a)-äthylester (F: 112—113°) erhalten worden (*Rapson*, Soc. **1936** 1626). Beim Behandeln mit Nitromethan (2 Mol) und Natriummethylat in Methanol bildet sich 1-Nitro-2-[4-methoxy-phenyl]-pentanon-(4) (*Reichert, Posemann*, Ar. **275** [1937] 67, 80).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 229° [korr.]): *Friedmann*, J. pr. [2] **145** [1936] 321, 325; 4-Thiocyanato-phenylhydrazon (F: 160—162°): *Horii*, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 53, 56; dtsch. Ref. S. 17; C. A. **1936** 4156; Semicarbazon s. S. 814.

3-Oxo-1-[4-acetoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Acetoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)

$C_{12}H_{12}O_3$.

1*t*-[4-Acetoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4*t*-(*p*-acetoxyphenyl)but-3-en-2-one

$C_{12}H_{12}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃) (H 132; dort als 4-Acetoxy-benzalaceton bezeichnet).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

Kristalle (aus PAe.); F: 80—81° (*Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1994). UV-Spektrum (A.): *Wi. et al.*, I. c. S. 1986, 1993.

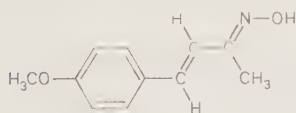
3-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim $C_{11}H_{13}NO_2$.

a) 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-seqcis-oxim, 4*t*-(*p*-methoxyphenyl)but-3-en-2-one seqcis-oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel X.

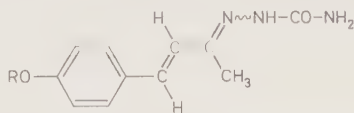
B. Durch Erwärmen von 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid in wasserfreiem Äthanol und Behandeln des erhaltenen Hydrochlorids mit Wasser (*Corbett, Davey*, Soc. **1955** 296).

Kristalle (aus A.); F: 157—158°.

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht 4-Methoxy-*trans*-zimtsäure-methylamid.



XI



XII

b) 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-seqtrans-oxim, 4*t*-(*p*-methoxyphenyl)-but-3-en-2-one seqtrans-oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel XI.

Diese Verbindung hat als Hauptbestandteil in dem H 132 beschriebenen Anisalacetoxim (F: 119—120°) vorgelegen (*Corbett, Davey*, Soc. **1955** 296).

B. Durch Erwärmen von 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid und wss.-äthanol. NaOH (*Co., Da.*).

Nadeln (aus Xylol) (Co., Da.). F: 125° (Lowe, Ferguson, J. org. Chem. **30** [1965] 3000, 3003), 123–124° (Co., Da.).

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht *N*-[4-Methoxy-*trans*-styryl]-acetamid.

3-Semicarbazono-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{11}H_{13}N_3O_2$.

1*t*-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, *4t*-(*p*-hydroxyphenyl)*but*-3-*en*-2-*one semicarbazone* $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel XII (R = H).

B. Aus 1*t*-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Takei, Sakato, Ono, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **17** [1938] 216, 224; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo **11** [1938] 6).

Hellgelbe Krystalle (aus W.); F: 210°.

3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{12}H_{15}N_3O_2$.

1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, *4t*-(*p*-methoxyphenyl)*but*-3-*en*-2-*one semicarbazone* $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Aus 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Schöpf, Thierfelder, A. **518** [1935] 127, 147; Sosa, A. ch. [11] **14** [1940] 5, 103).

Krystalle (aus Bzl. oder A.); F: 215° [Block] bzw. F: 208° [korrr.; Kapillare] (Sosa), 194–196° (Sch., Th.).

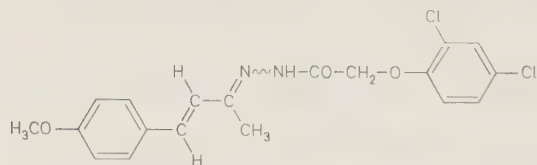
Am Licht erfolgt Gelbfärbung (Sch., Th.; Sosa).

[1-Methyl-3-(4-methoxy-phenyl)-allyliden]-[(2,4-dichlor-phenoxy)-acetyl]-hydrazin, [2,4-Dichlor-phenoxy]-essigsäure-{[1-methyl-3-(4-methoxy-phenyl)-allyliden]-hydrazid}, [2,4-Dichlor-phenoxy]-essigsäure-[4-methoxy- α -methyl-cinnamyliden]-hydrazid $C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_3$.

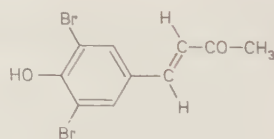
[2,4-Dichlor-phenoxy]-essigsäure-{[1-methyl-3*t*-(4-methoxy-phenyl)-allyliden]-hydrazid}, (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid (4-methoxy- α -methyl-*trans*-cinnamylidene)-hydrazide $C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_3$, Formel I.

B. Durch Erwärmen von 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit [2,4-Dichlor-phenoxy]-essigsäure-hydrazid in Äthanol (Chao, Sah, Oneto, R. **68** [1949] 506).

Krystalle (aus A.); F: 204° [unkorr.].



I



II

3-Oxo-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 1-[3,5-Dibrom-4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{10}H_8Br_2O_2$.

1*t*-[3,5-Dibrom-4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), *4t*-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)*but*-3-*en*-2-*one* $C_{10}H_8Br_2O_2$, Formel II.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch mehrtägiges Behandeln von 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (Papa et al., Am. Soc. **70** [1948] 3356, 3360).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 150,5–151° [korrr.].

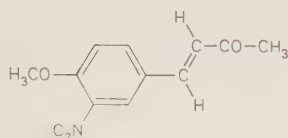
3-Oxo-1-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 1-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{11}NO_4$.

1*t*-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), *4t*-(4-methoxy-3-nitrophenyl)*but*-3-*en*-2-*one* $C_{11}H_{11}NO_4$, Formel III (H 132; E I 559; dort als 3-Nitro-4-methoxy-benzalaceton bezeichnet).

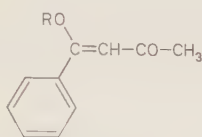
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (Berlin, Scherlin, Šerebrennikowa, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 759, 764; C. A. **1950** 1058; vgl. H 133).

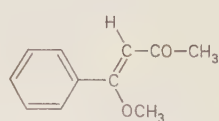
Hellgelbe Krystalle (aus A.); F: 161—161,5°.



III



IV



V

1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-buten-(1), 1-Hydroxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3), [α -Hydr = oxy-benzyliden]-aceton $C_{10}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H), s. E III 7 3482.

1-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-buten-(1), 1-Methoxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

Das E I 559 beschriebene, aus Benzoylaceton und Dimethylsulfat erhaltene Präparat („[α -Methoxy-benzal]-aceton“) ist vermutlich ein Gemisch von 1c-Methoxy-1t-phenyl-buten-(1)-on-(3) und 3-Methoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) gewesen; in den E II 156 und von Morton, Hassan, Calloway (Soc. **1934** 883, 889) beschriebenen, aus (1RS:2SR)-1.2-Dibrom-1-phenyl-butanon-(3) („Benzylidenaceton-dibromid“) und aus 1-Phenyl-butan-(1)-on-(3) hergestellten Präparaten haben überwiegend aus 1.1-Dimethoxy-1-phenyl-butanon-(3) bestehende Gemische vorgelegen (Eistert, Merkel, B. **86** [1953] 895, 911).

1c-Methoxy-1t-phenyl-buten-(1)-on-(3), 4c-methoxy-4t-phenylbut-3-en-2-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V.

Über diese Verbindung (Nadeln [aus PAe.]; F: 10°) s. Eistert, Merkel, B. **86** [1953] 895, 914.

1-Äthoxy-3-oxo-1-phenyl-buten-(1), 1-Äthoxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3), 4-ethoxy-4-phenylbut-3-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV (R = C₂H₅).

In den H 133 und E II 156 beschriebenen, aus (1RS:2SR)-1.2-Dibrom-1-phenyl-butanon-(3) („Benzalacetondibromid“) hergestellten Präparaten („[α -Äthoxy-benzal]-aceton“ bzw. „[α -Äthoxy-benzyliden]-aceton“) haben vermutlich Gemische von 1c(?)-Äthoxy-1t(?)-phenyl-buten-(1)-on-(3) und 1.1-Diäthoxy-1-phenyl-butanon-(3) vorgelegen (vgl. die Angaben im Artikel 1-Methoxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) [s. o.]).

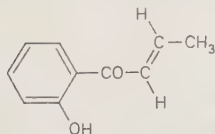
1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(2), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1), 2-Hydroxy-1-crotonoyl-benzol, 2-Hydroxy-crotonophenon $C_{10}H_{10}O_2$.

1-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(2t)-on-(1), 2'-hydroxycrotonophenone $C_{10}H_{10}O_2$, Formel VI.

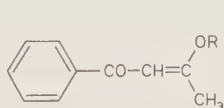
B. Durch Behandeln von Phenol mit trans-Crotonsäure und AlCl₃ in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan (Amakasu, Sato, J. org. Chem. **31** [1966] 1433, 1435). Durch Erhitzen von trans-Crotonsäure-phenylester mit AlCl₃ auf 140° (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 339).

Kp_{0,3}: 77—78° (Am., Sato).

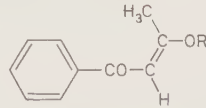
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 255—256° [unkorr.]): Am., Sato.



VI



VII



VIII

3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-buten-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), β -Hydr α -oxy-crotonophenon $C_{10}H_{10}O_2$, Formel VII (R = H), s. E III 7 3482.

3-Methoxy-1-oxo-1-phenyl-buten-(2), 3-Methoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), β -Meth α -oxy-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

In den E II 157 beschriebenen öligen Präparaten („2-Methoxy-1-benzoyl-propen-(1)“) hat ein überwiegend aus 3-Methoxy-1-phenyl-buten-(2c)-on-(1) (Formel VIII; R = CH₃) bestehendes Gleichgewichtsgemisch der Stereoisomeren vorgelegen; in den aus Benzoylacetone und Orthoameisensäure-trimethylester hergestellten Präparaten ist möglicherweise auch 3,3-Dimethoxy-1-phenyl-butanon-(1) enthalten gewesen (*Eistert, Merkel, B. 86* [1953] 895, 907, 912).

Beim Erwärmen eines nicht näher bezeichneten Präparats mit Benzoesäure-hydrazid in Äthanol ist 3-Benzoylhydrazono-1-phenyl-butanon-(1) erhalten worden (*v. Auwers, Dietrich, J. pr. [2] 139* [1934] 65, 80).

3-Methoxy-1-phenyl-buten-(2f)-on-(1), 3-methoxy-trans-crotonophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IX.

Über zwei als Konformationsisomere angesehene Präparate (citronengelbe Prismen [aus PAe.], F: 81–82° bzw. farblose Nadeln [aus PAe.], F: 79–79,5°) s. *Eistert, Merkel, B. 86* [1953] 895, 899, 915.

3-Äthoxy-1-oxo-1-phenyl-buten-(2), 3-Äthoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), β -Äthoxy-crotonophenon, 3-ethoxycrotonophenone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VII (R = C₂H₅) (vgl. H 133; E II 157; dort als 2-Äthoxy-1-benzoyl-propen-(1) bezeichnet).

In den H 133, E II 157 und nachstehend beschriebenen Präparaten haben überwiegend aus 3-Äthoxy-1-phenyl-buten-(2c)-on-(1) (Formel VIII; R = C₂H₅) bestehende Gleichgewichtsgemische der Stereoisomeren vorgelegen, in denen möglicherweise auch 3,3-Diäthoxy-1-phenyl-butanon-(1) enthalten gewesen ist (*Eistert, Merkel, B. 86* [1953] 895, 912).

K_{P13}: 147–148° (*Morton, Hassan, Calloway, Soc. 1934* 883, 890); K_{P1}: 119° (*Baker, Weiss, Am. Soc. 66* [1944] 343). $D_4^{17,2}$: 1,0512; $n_{D,3}^{17,2}$: 1,5520; $n_{D,6}^{17,2}$: 1,5591; $n_{D,6}^{17,2}$: 1,5778 (*v. Auwers, B. 66* [1933] 955, 960).

Bei der Hydrierung des Präparats vom K_{P1}: 119° an Raney-Nickel bei 120° sind 3-Äthoxy-1-phenyl-butanol-(1) (K_{P1}: 82,5°) und 3-Äthoxy-1-phenyl-butanon-(1) (nicht isoliert), bei der Hydrierung an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 180° ist Butyrophenon erhalten worden (*Ba., Weiss*).

3-Acetoxy-1-oxo-1-phenyl-buten-(2), 3-Acetoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), β -Acet α -oxy-crotonophenon, 3-acetoxycrotonophenone $C_{12}H_{12}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃) (vgl. H 133; dort als β -Acetoxy- α -benzoyl- α -propylen bezeichnet).

Ein Präparat (K_{P2}: 120–122°; D_{20}^{20} : 1,123; n_D^{20} : 1,5437), in dem vermutlich eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist bei 3-tägigem Behandeln von Benzoylacetone mit Acetylchlorid und Pyridin erhalten worden (*Roll, Adams, Am. Soc. 53* [1931] 3469, 3473).

Überführung in Butyrophenon durch Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Roll, Ad.*

3-Methoxycarbonyloxy-1-oxo-1-phenyl-buten-(2), 3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), Kohlensäure-methylester-[3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propenylester], β -Methoxycarbonyloxy-crotonophenon, carbonic acid methyl ester 1-methyl-3-oxo-3-phenylprop-1-enyl ester $C_{12}H_{12}O_4$, Formel VII (R = CO-OCH₃).

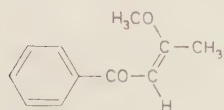
3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) $C_{12}H_{12}O_4$ vom F: 57°.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln der Natrium-Verbindung des Benzoylacetons mit Chlorameisensäure-methylester in Äther (*Michael, Ross, Am. Soc. 53* [1931] 2394, 2409; *Michael, Weiner, J. org. Chem. 3* [1938] 372, 381).

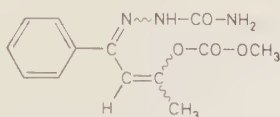
Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 57° (*Mi., Ross*), 56–57° (*Mi., Wei.*).

Bei der Hydrierung in Methanol an Platin entsteht 1-Phenyl-butanon-(1) (*Mi., Ross, l. c. S. 2411*). Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. NH₃ sowie beim Behandeln einer methanol. Lösung mit wss. Hydroxylamin bildet sich Benzoylacetone; bei der Umsetzung mit Hydroxylamin-acetat ist 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol erhalten worden (*Mi., Ross, l. c. S. 2411*). Bei 3-tägigem Behandeln einer äther. Lösung mit Anilin entsteht

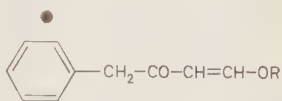
3-Anilino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (F: 110°) (*Mi., Ross*, l. c. S. 2411). Beim Behandeln von Äthanol. Lösungen mit Semicarbazid (1 Mol) oder mit Semicarbazid-hydrochlorid (1 Mol) und Natriumacetat (Überschuss) sind 3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1)-semicarbazon (F: 183°), 1-Semicarbazono-1-phenyl-butanon-(3) und eine Verbindung vom F: 202° (Nadeln [aus wss. A.]) erhalten worden (*Mi., Ross; Mi., Wei.*, l. c. S. 377, 383). Bildung einer als 5-Methyl-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester angesehenen Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (F: 62°) bei 7-tägigem Behandeln mit je 1 Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser: *Mi., Ross*.



IX



X



XI

3-Methoxycarbonyloxy-1-semicarbazono-1-phenyl-buten-(2), 3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1)-semicarbazon, β -Methoxycarbonyloxy-crotono-phenon-semicarbazon, carbonic acid methyl ester 1-methyl-3-phenyl-3-semicarbazono-prop-1-enyl ester $C_{13}H_{15}N_3O_4$, Formel X.

3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1)-semicarbazon $C_{13}H_{15}N_3O_4$ vom F: 183°.

Bildung aus 3-Methoxycarbonyloxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) vom F: 57° s. im vorangehenden Artikel.

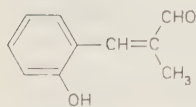
Gelbliche Prismen (aus wss. A.); F: 183° (*Michael, Ross*, Am. Soc. **53** [1931] 2394, 2410).

Beim Erwärmen mit Essigsäure enthaltendem Äthanol auf 50° entsteht 1-Semicarbazono-1-phenyl-butanon-(3).

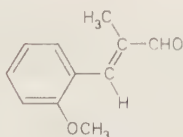
4-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-buten-(3), 4-Hydroxy-1-phenyl-buten-(3)-on-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H), s. E III 7 3497.

4-Acetoxy-2-oxo-1-phenyl-buten-(3), 4-Acetoxy-1-phenyl-buten-(3)-on-(2), 4-acetoxy-1-phenylbut-3-en-2-one $C_{12}H_{12}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

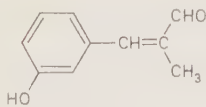
Ein Präparat (Kp₃: 155–160°), in dem vermutlich eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist aus ($\pm$)-3-Oxo-4-phenyl-butyraldehyd (4-Hydroxy-1-phenyl-buten-(3)-on-(2)) erhalten worden (*Montagne, Roch*, C. r. **218** [1944] 679).



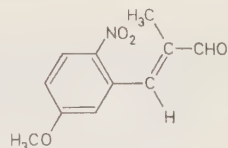
XII



XIII



XIV



XV

3-Oxo-2-methyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 2-Methyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Methyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrolein, 2-Hydroxy- α -methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XII.

3-Oxo-2-methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Methoxy- α -methyl-zimtaldehyd, 2-methoxy- α -methylcinnamaldehyd $C_{11}H_{12}O_2$.

Ein Präparat (Kp₄: 128°), in dem vermutlich 2-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd (Formel XIII) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (vgl. diesbezüglich *Hoffman, Kanakkanatt, Schneider*, J. org. Chem. **27** [1962] 2687), ist beim Behandeln von 2-Methoxybenzaldehyd mit Propionaldehyd und Äthanol. KOH bei 5° erhalten worden (*Bogert, Powell*, Am. Perfumer **25** [1930] 617, 618).

Bildung von 2-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-propionaldehyd, 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanol-(3) und 2-Isobutyl-anisol bei der Hydrierung in wss. Äthanol an Palladium: *Bogert, Powell*, Am. Soc. **53** [1931] 2747, 2754.

3-Oxo-2-methyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(1), **2-Methyl-3-[3-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd**, **2-Methyl-3-[3-hydroxy-phenyl]-acrolein**, 3-Hydroxy- α -methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XIV.

3-Oxo-2-methyl-1-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propen-(1), **2-Methyl-3-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd**, **6-Nitro-3-methoxy- α -methyl-zimtaldehyd**, **5-methoxy- α -methyl-2-nitrocinnamaldehyde** $C_{11}H_{11}NO_4$.

2-Methyl-3-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd $C_{11}H_{11}NO_4$ vom F: 116°, vermutlich **2-Methyl-3f-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd**, Formel XV (E II 9 888).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Hoffman, Kanakkanatt, Schneider*, J. org. Chem. **27** [1962] 2687.

B. Durch Behandeln von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Propionaldehyd unter Zusatz von Piperidin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (*Willmott, Simpson*, Soc. **1926** 2807, 2810).

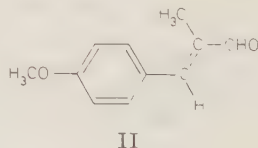
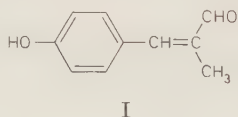
Gelbliche Tafeln (aus Bzl.); F: 115–116°.

Beim Erhitzen mit $SnCl_2$ und konz. wss. Salzsäure entsteht 6-Methoxy-3-methyl-chinolin.

3-Oxo-2-methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), **2-Methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd**, **2-Methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrolein**, 4-Hydroxy- α -methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I.

3-Oxo-2-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), **2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd**, **4-Methoxy- α -methyl-zimtaldehyd**, **4-methoxy- α -methylcinnamaldehyde** $C_{11}H_{12}O_2$.

Ein Präparat (Kp_{15} : 172–174°), in dem vermutlich **2-Methyl-3f-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd** (Formel II) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (vgl. diesbezüglich *Hoffman, Kanakkanatt, Schneider*, J. org. Chem. **27** [1962] 2687), ist bei 5-tägigem Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Propionaldehyd und wss.-äthanol. NaOH erhalten worden (*Bogert, Powell*, Am. Perfumer **25** [1930] 617, 618).



3-Hydroxyimino-2-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), **2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-oxim**, **4-Methoxy- α -methyl-zimtaldehyd-oxim**, **4-methoxy- α -methylcinnamaldehyde oxime** $C_{11}H_{13}NO_2$.

2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-oxim $C_{11}H_{13}NO_2$ vom F: 129°, vermutlich **2-Methyl-3f-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-oxim**, Formel III.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Aldehyd-Präparat (*Bogert, Powell*, Am. Perfumer **25** [1930] 617, 619).

Nadeln (aus wss. A.); F: 126–129° [unkorr.].

2-Hydroxy-3-allyl-1-formyl-benzol, **2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd**, 3-Allyl-salicylaldehyd, **3-allyl-2-hydroxybenzylaldehyde** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H) (E I 559).

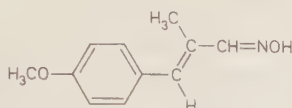
Beim Behandeln mit wss. NaOH und $K_2S_2O_8$ und anschließenden Erwärmen mit wss. HCl entsteht 2,5-Dihydroxy-3-allyl-benzaldehyd (*Renz*, Helv. **30** [1947] 124, 134).

2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd**, **3-allyl-2-(2-chloroethoxy)benzaldehyde** $C_{12}H_{13}ClO_2$, Formel IV (R = CH_2CH_2Cl).

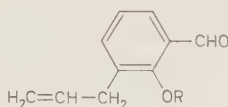
B. Durch Erwärmen des Natrium-Salzes des 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyds mit 1,2-Dichlor-äthan in Äthanol unter Zusatz von KI (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc.

Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931; s. a. *Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **67** [1947] 44; C. A. **1951** 9500).

Kp₅: 125–130° (*Ta., Se.*, J. pharm. Soc. Japan **67** 44); Kp₂: 125–130° (*Ta., Se.*, J. pharm. Soc. Japan **69** 412).



III



IV

2-[2-Diäthylamino-äthoxy]-1-[6-allyl-2-formyl-phenoxy]-äthan, **2-[2-(2-Diäthylamino-äthoxy)-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *3-allyl-2-[2-(diethylamino)ethoxy]ethoxybenzaldehyde* C₁₈H₂₇NO₃, Formel IV (R = CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂).

B. Durch Erhitzen von 2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd mit Natrium-[2-diäthylamino-äthylat] auf 160–170° (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **67** [1947] 44; C. A. **1951** 9500).

Kp₆: 166–168°.

(±)-2-[3-Chlor-2-hydroxy-propyloxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **(±)-2-[3-Chlor-2-hydroxy-propyloxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *(±)-3-allyl-2-(3-chloro-2-hydroxypropoxy)benzaldehyde* C₁₃H₁₅ClO₃, Formel IV (R = CH₂-CH(OH)-CH₂Cl).

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd mit 1.3-Dichlor-propanol-(2) und äthanol. Natriumäthylat unter Zusatz von KI (*Takahashi et al.*, J. pharm. Soc. Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931).

Kp₁₀: 170°.

2-[2-Diäthylamino-äthoxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **2-[2-Diäthylamino-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *3-allyl-2-[2-(diethylamino)ethoxy]benzaldehyde* C₁₆H₂₃NO₂, Formel IV (R = CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂).

B. Durch Erwärmen des Natrium-Salzes des 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyds mit Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin in Äthanol (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **67** [1947] 21; C. A. **1951** 9500). Durch Erwärmen von 2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd mit Diäthylamin (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **67** [1947] 44; C. A. **1951** 9500).

Kp₄: 138–141° (*Ta., Se.*, l. c. S. 22), 138° (*Ta., Se.*, l. c. S. 44).

Hydrochlorid C₁₆H₂₃NO₂·HCl. Krystalle; F: 98,5°.

2-[2-Diallylamino-äthoxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **2-[2-Diallylamino-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *3-allyl-2-[2-(diallylamino)ethoxy]benzaldehyde* C₁₈H₂₃NO₂, Formel IV (R = CH₂-CH₂-N(CH₂-CH=CH₂)₂).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd mit Diallylamin (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931).

Kp₁: 145°.

(±)-2-[β-Diäthylamino-isopropyloxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **(±)-2-[β-Diäthylamino-isopropyloxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *(±)-3-allyl-2-(2-diethylamino-1-methylethoxy)benzaldehyde* C₁₇H₂₅NO₂, Formel IV (R = CH(CH₃)-CH₂-N(C₂H₅)₂).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (Kp₁₅: 183°) ist beim Erwärmen von 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd mit (±)-Diäthyl-[2-chlor-propyl]-amin und äthanol. Natriumäthylat unter Zusatz von KI erhalten worden (*Takahashi, Senda*, J. pharm. Soc. Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931).

2-[β,β'-Bis-diäthylamino-isopropyloxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, **2-[β,β'-Bis-diäthylamino-isopropyloxy]-3-allyl-benzaldehyd**, *3-allyl-2-[2-diethylamino-1-(diethylamino-methyl)ethoxy]benzaldehyde* C₂₁H₃₄N₂O₂, Formel IV (R = CH[CH₂-N(C₂H₅)₂]₂).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (Kp₇: 197°) ist beim Erwär-

men von 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd mit 2-Chlor-1,3-bis-diäthylamino-propan und methanol. Natriummethylat unter Zusatz von KI erhalten worden (*Takahashi et al.*, J. pharm. Soc. Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931).

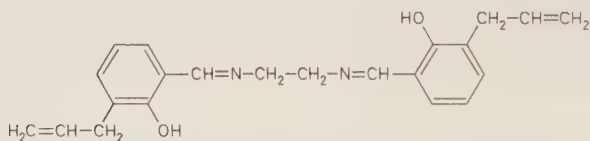
(±)-2-[3-Diäthylamino-2-hydroxy-propyloxy]-3-allyl-1-formyl-benzol, (±)-2-[3-Diäthylamino-2-hydroxy-propyloxy]-3-allyl-benzaldehyd, (+)-3-allyl-2-(3-diethylamino-2-hydroxy-propyloxy)benzaldehyde $C_{17}H_{25}NO_3$, Formel IV ($R = CH_2-CH(OH)-CH_2-N(C_2H_5)_2$).

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd mit (±)-3-Chlor-1-diäthylamino-propanol-(2) und äthanol. Natriumäthylat unter Zusatz von KI (*Takahashi et al.*, J. pharm. Soc. Japan **69** [1949] 411; C. A. **1950** 1931). Durch Erwärmen von (-)-2-[3-Chlor-2-hydroxy-propyloxy]-3-allyl-benzaldehyd mit Diäthylamin (*Ta. et al.*).

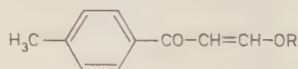
Kp_s: 157–158°.

1.2-Bis-[2-hydroxy-3-allyl-benzylidenamino]-äthan, N,N'-Bis-[2-hydroxy-3-allyl-benzyliden]-äthylendiamin, 2,2'-[ethylenebis(nitrimethylidyne)]bis(6-allylphenol) $C_{22}H_{24}N_2O_2$, Formel V.

Kobalt(II)-Salz $CoC_{22}H_{22}N_2O_2$. B. Aus 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd, Äthylen-diamin und Kobalt(II)-acetat (*Bailes, Calvin*, Am. Soc. **69** [1947] 1886, 1890). — Rote Krystalle (aus $CHCl_3$); Krystalle (aus W.) mit 1 Mol H_2O ; aus wss. Pyridin wird eine rote ölige Verbindung mit 1 Mol Pyridin erhalten, die beim Erhitzen allmählich krystallin erstarrt (*Bai., Ca.*). Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Calvin, Barkelew*, Am. Soc. **68** [1946] 2267, 2268.



V



VI

3-Hydroxy-1-oxo-1-p-tolyl-propen-(2), 3-Hydroxy-1-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), β-Hydroxy-4-methyl-acrylophenon $C_{10}H_{10}O_2$, Formel VI ($R = H$), s. E III 7 3501.

3-Acetoxy-1-oxo-1-p-tolyl-propen-(2), 3-Acetoxy-1-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), β-Acetoxy-4-methyl-acrylophenon, 3-acetoxy-4'-methylacrylophenone $C_{12}H_{12}O_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

3-Acetoxy-1-p-tolyl-propen-(2)-on-(1) $C_{12}H_{12}O_3$ vom F: 96°.

B. Durch Behandeln des Natrium-Salzes des 3-Oxo-3-p-tolyl-propionaldehyds (3-Hydroxy-1-p-tolyl-propen-(2)-ons-(1)) mit Acetylchlorid in Äther (*Barat*, J. Indian chem. Soc. **8** [1931] 801, 809, 812).

Nadeln (aus Me.); F: 95–96°.

5-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-1-oxo-tetralin, 5-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 5-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel VII ($R = H$).

a) Präparate vom F: ca. 210°.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 5-Acetoxy-tetralin in Essigsäure und Acetanhydrid mit CrO_3 in Essigsäure bei 40° und Erhitzen des erhaltenen 5-Acetoxy-1-oxo-tetralins $C_{12}H_{12}O_3$ (Formel VII [$R = CO-CH_3$]; F: 127°) mit wss.-äthanol. NaOH unter Wasserstoff (*Momose, Ohkura*, Pharm. Bl. **4** [1956] 209). Durch Erhitzen einer aus 5-Amino-1-oxo-tetralin in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Nakamura*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 292, 295; dtsh. Ref. S. 108; C. A. **1950** 9398).

Hellgelbe Nadeln (aus Acn. + PAe.) (*Na.*), Tafeln (aus Me.) (*Mo., Oh.*), F: 210–211,5° [kor.] (*Na.*), 204–205° (*Mo., Oh.*).

b) Präparate vom F: 157°.

B. Durch partielle Hydrierung von Naphthalindiol-(1.5) in Tetralin an Nickel/Kieselgur bei 120–180°/10–20 at (*Schroeter, Tetralin G.m.b.H.*, D.R.P. 352720 [1920]; Frdl.

14 457). Durch Erwärmen eines Gemisches von ($\pm$)-1.5-Dioxo-*cis*-decalin und 1.5-Dioxo-*trans*-decalin mit methanol. KOH (Hudson, Robinson, Soc. **1942** 691).

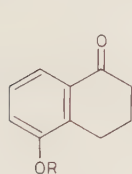
Nadeln (aus Ae. + PAe.) (Hu., Ro.). F: 157° (Hu., Ro.), 156—157° (Sch., Tetralin G.m.b.H.).

Semicarbazon s. u.

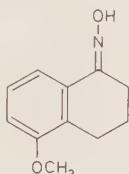
5-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-1-oxo-tetralin, 5-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 5-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 5-Hydroxy-1-oxo-tetralin (F: 210—211,5° [korrr.]) mit Methyljodid und Ag₂O in Äther (Nakamura, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 292, 295; dtsh. Ref. S. 108; C. A. **1950** 9389). Durch Erwärmen von Naphthalindiol-(1.5) mit Nickel-Aluminium-Legierung und wss. NaOH unter Stickstoff und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat (Papa, Schwenk, Breiger, J. org. Chem. **14** [1949] 366, 369). Durch Behandeln einer Lösung von 4-[2-Methoxy-phenyl]-buttersäure in Tetrachloräthan mit POCl₃, zuletzt bei Siedetemperatur (Lockett, Short, Soc. **1939** 787, 789). Durch Behandeln von ($\pm$)-1-Hydroxy-5-methoxy-tetralin mit CrO₃ in Essigsäure (Hardegger, Redlich, Gal, Helv. **28** [1945] 628, 633).

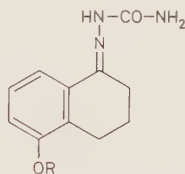
Krystalle (aus PAe.); F: 92—93° (Na.), 89—89,5° (Lo., Sh.), 87—88° (Papa, Sch., Br.), 82—83° (Ha., Re., Gal).



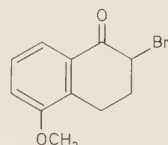
VII



VIII



IX



X

5-Methoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin, 5-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-oxim, 5-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel VIII.

B. Aus 5-Methoxy-1-oxo-tetralin (Hardegger, Redlich, Gal, Helv. **28** [1945] 628, 633).

Krystalle (aus wss. A.); F: 157—159° [korrr.].

5-Hydroxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin, 5-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 5-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel IX (R = H).

B. Aus 5-Hydroxy-1-oxo-tetralin (F: 156—157°) (Schroeter, Tetralin G.m.b.H., D.R.P. 352720 [1920]; Frdl. **14** 457).

F: 224°.

5-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin, 5-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 5-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Aus 5-Methoxy-1-oxo-tetralin (Lockett, Short, Soc. **1939** 787, 789; Papa, Schwenk, Breiger, J. org. Chem. **14** [1949] 366, 370).

F: 249—250° [korrr.] (Papa, Sch., Br.), 249—250° (Lo., Sh.).

(±)-2-Brom-5-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-2-Brom-5-methoxy-1-oxo-tetralin (±)-2-Brom-5-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-bromo-5-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{11}BrO_2$, Formel X.

Präparate (Krystalle [aus PAe.]; F: 93° bzw. F: 89—91°) von zweifelhafter Einheitlichkeit sind beim Behandeln von 5-Methoxy-1-oxo-tetralin mit Brom (1 Mol) in Essigsäure erhalten worden (Hach, Protiva, Chem. Listy **51** [1957] 2099, 2107; s. a. Schroeter, Gluschke, D.R.P. 508482 [1926]; Frdl. **17** 2322, 2325).

6-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin, 6-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one
 $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Aus Naphthalindiol-(1.6) durch Hydrierung in wss. NaOH (2%ig) an Raney-Nickel (*Papa*, Am. Soc. **71** [1949] 3246) sowie durch Erwärmen mit Nickel-Aluminium-Legierung und wss. NaOH unter Stickstoff (*Papa*, *Schwenk*, *Breiger*, J. org. Chem. **14** [1949] 366, 370). Aus 6-Methoxy-1-oxo-tetralin durch Erhitzen mit wss. HCl (8n) auf 180—190° (*O. Schrader*, Diss. [Univ. Berlin 1933] S. 40), durch Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure (*Haberland*, B. **69** [1936] 1380, 1382) sowie durch Erhitzen mit wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280).

Krystalle (aus W., Me. oder wss. Me.); F: 153—155° (*Sch.*), 154° (*Miki*), 150—152° [kor.] (*Papa*, *Sch.*, *Br.*), 150° (*Ha.*). UV-Spektrum (A.): *Miki*, l. c. S. 282.

Beim Behandeln mit Brom (Überschuss) in Chloroform entsteht 2.5.7-Tribrom-6-hydroxy-1-oxo-tetralin (*Miki*).

Semicarbazon s. S. 824.

6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-oxo-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one
 $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Papa*, Am. Soc. **71** [1949] 3246). Aus 4-[3-Methoxy-phenyl]-buttersäure durch Erwärmen mit wss. Schwefelsäure (*Rapson*, *Robinson*, Soc. **1935** 1285, 1287), mit konz. Schwefelsäure (*Thompson*, Soc. **1932** 2310, 2314) oder mit SnCl₄ (*Peak*, *Robinson*, Soc. **1937** 1581, 1584) sowie durch Behandeln des mit Hilfe von PCl₅ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit SnCl₄ in Benzol unter Kühlung (*Bachmann*, *Thomas*, Am. Soc. **64** [1942] 94, 95). Durch Behandeln von 6-Methoxy-tetralin mit CrO₃ in wss. H₂SO₄ (*A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochschule. Berlin 1924] S. 18), mit CrO₃ in wss. Essigsäure (*Riedel A.G.*, D.R.P. 397150 [1920]; *Frdl.* **14** 460; *Goe.*, l. c. S. 17; *Hoch*, Bl. [5] **5** [1938] 264, 273; *Burnop*, *Elliott*, *Linstead*, Soc. **1940** 727, 730; *Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280; s. a. *Schwenk*, *Papa*, Am. Soc. **67** [1945] 1432, 1433 Anm. 13) oder mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Propionsäure (*Thomas*, *Nathan*, Am. Soc. **70** [1948] 331, 333). Durch Erhitzen von 4-[5-Methoxy-2-carboxy-phenyl]-buttersäure mit Acetanhydrid, zuletzt unter Eindampfen im Hochvakuum (*Lin et al.*, Soc. **1937** 68, 72).

Krystalle (aus Bzn., Me., A. oder wss. A.) (*Riedel A.G.*, D.R.P. 397150 [1920]; *Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280; *A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochschule. Berlin 1924] S. 18; *Schroeter et al.*, B. **63** [1930] 1308, 1319; *Thompson*, Soc. **1932** 2310, 2314; *Hoch*, Bl. [5] **5** [1938] 264, 273; *Rapson*, *Robinson*, Soc. **1935** 1285, 1287; *Lin et al.*, Soc. **1937** 68, 72). F: 82° (*Th.*), 81° (*Ra.*, *Ro.*; *Lin et al.*; *Hoch*), 80° (*Riedel A.G.*; *Sch. et al.*; *Miki*), 79—80° (*Goe.*). UV-Spektrum (A.): *Woodward*, *Eastman*, Am. Soc. **66** [1944] 674, 675.

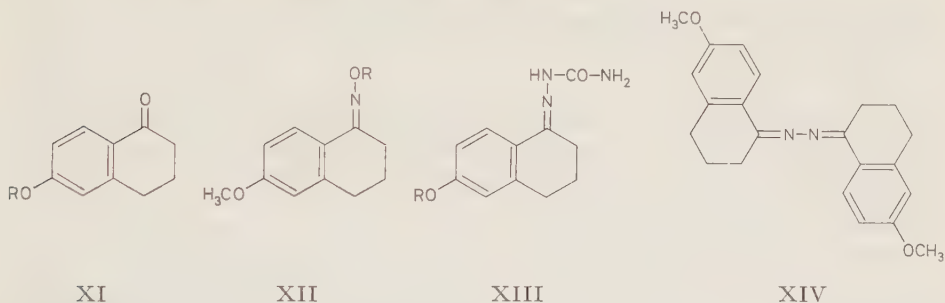
Beim Behandeln einer methanol. Lösung mit K₂S₂O₈ (oder Na₂O₂) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH und Erhitzen der erhaltenen 4-[6-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-buttersäure (nicht näher beschrieben) entsteht 4-[6-Hydroxy-3-methoxy-phenyl]-buttersäure-lacton (*Schroeter*, D.R.P. 562827 [1928]; *Frdl.* **19** 655). Beim Behandeln einer Lösung in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (95%ig) bei —5° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinn und wss. HCl sind eine als 7-Amino-6-methoxy-1-oxo-tetralin angesehene Verbindung (F: 115° bis 116°) und geringere Mengen einer als 5-Amino-6-methoxy-1-oxo-tetralin angesehenen Verbindung (F: 174—175°) erhalten worden (*O. Schrader*, Diss. [Univ. Berlin 1933] S. 36, 38). Beim Behandeln einer Lösung in Äthanol und flüssigem Ammoniak mit Natrium bilden sich 6-Methoxy-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalin-(1) und 6-Methoxy-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalin (*Birch*, J. Pr. Soc. N. S. Wales **83** [1949] 245, 248).

Beim Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H₂SO₄ entsteht [1-Hydroxy-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure-äthylester (nicht rein erhalten), der durch Behandlung mit P₂O₅ in Benzol bei 30—40° oder mit wss. Ameisensäure bei Raumtemperatur und Behandlung des jeweils erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. KOH in [6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-essigsäure und [6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthyliden-(1)]-essigsäure (F: 182—183°), durch Erwärmen mit Hydrazin-hydrat in Äthanol

in eine Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_2$ (F: 179—179,5°; vermutlich das Hydrazid einer dieser beiden Säuren) übergeführt wird, die beim Behandeln mit wss. Essigsäure und $NaNO_2$ eine Verbindung vom F: 220° liefert (*A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924] S. 10, 21, 23, 24, 25). Beim Erwärmen mit 4-Brom-*trans*-crotonsäure-äthylester und amalgamiertem Zink in Benzol, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit wss.-methanol. KOH bildet sich 4-[6-Methoxy-3,4-dihydro-2*H*-naphthyliden-(1)]-*trans*-crotonsäure (*Ross*, Soc. 1947 1364).

Beim Behandeln der Natrium-Verbindung (mit Hilfe von $NaNH_2$ in Äther hergestellt) mit 1-[Cyclopenten-(1)-yl]-äthanon-(1) in Äther sind drei 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.=14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrene (F: 194—195°, F: 167—169° bzw. F: 123—124°) erhalten worden (*Peak, Robinson*, Soc. 1937 1581, 1584; s. a. *Rapson, Robinson*, Soc. 1935 1285, 1288). Beim Behandeln der Natrium-Verbindung mit 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-äthanon-(1) in Äther entsteht 8-Methoxy-12-oxo-1.2.3.4.4a.4b.5.6.12.12a-decahydro-chrysen (F: 228—229°) (*Ra., Ro.*). Beim Behandeln der Natrium-Verbindung mit 3-Acetyl-5.6-dihydro-2*H*-thiopyran in Äther bildet sich 8-Methoxy-12-oxo-3.4.4a.4b.=5.6.12.12a-octahydro-1*H*-naphtho[2.1-*f*]isothiochromen (F: 234—236°) (*McGinnis, Robinson*, Soc. 1941 404, 407).

Oxim s. u.; Azin und Semicarbazon s. S. 824.



6-Äthoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Äthoxy-1-oxo-tetralin, 6-Äthoxy-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 6-äthoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XI (R = C_2H_5).

B. Durch Erwärmen von 4-[3-Äthoxy-phenyl]-buttersäure mit wss. H_2SO_4 (*Peak, Robinson, Walker*, Soc. 1936 752, 757).

Prismen (aus PAe.); F: 46—47° (*Peak, Ro., Wa.*).

Beim Erwärmen der (mit Hilfe von $NaNH_2$ hergestellten) Natrium-Verbindung mit 1-[Cyclopenten-(1)-yl]-äthanon-(1) in Äther unter Stickstoff ist 3-Äthoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (F: 154—156°) erhalten worden (*Hawthorne, Robinson*, Soc. 1936 763, 765).

6-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Acetoxy-1-oxo-tetralin, 6-Acetoxy-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 6-acetoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{12}H_{12}O_3$, Formel XI (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit Acetanhydrid und Pyridin (*Mosettig, May*, J. org. Chem. 5 [1940] 528, 533).

Prismen (aus wss. A.); F: 61—62°.

6-Methoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1)-oxim, 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel XII (R = H).

B. Aus 6-Methoxy-1-oxo-tetralin (*Riedel A.G.*, D.R.P. 397150 [1920]; Frdl. 14 460; *A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924] S. 18; *Schroeter et al.*, B. 63 [1930] 1308, 1319; *Miki*, J. pharm. Soc. Japan 61 [1941] 272, 280).

Krystalle (aus wss. Me.) (*Goe.*). F: 139—140° (*Sch. et al.*), 138° (*Miki*), 133—133,5° (*Goe.*), 133° (*Riedel A.G.*).

Beim Behandeln mit einem mit HCl gesättigten Gemisch von Essigsäure und Acetan-

hydrid entsteht 6-Methoxy-naphthyl-(1)-amin-hydrochlorid (*Sch. et al.*, l. c. S. 1309).
Hydrochlorid $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl$. F: 178° [aus Eg.] (*Sch. et al.*, l. c. S. 1324).

6-Methoxy-1-acetoxymino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-acetoxymino-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-[O-acetyl-oxim], 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one O-acetyloxime $C_{13}H_{15}NO_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 6-Methoxy-1-hydroxymino-tetralin mit Acetanhydrid (*O. Schrader*, Diss. [Univ. Berlin 1933] S. 48).

Krystalle (aus wss. A.) (*Schra.*). F: 92° (*Schroeter et al.*, B. **63** [1930] 1308, 1319; *Schra.*).

Beim Behandeln mit einem mit HCl gesättigten Gemisch von Essigsäure und Acetanhydrid wird bei $50-60^\circ$ 6-Methoxy-naphthyl-(1)-amin-hydrochlorid, bei 95° 5-Acetamino-2-methoxy-naphthalin erhalten (*Schra.*; s. a. *Schroe. et al.*).

6-Hydroxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin, 6-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 6-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Aus 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin (*Papa, Schwenk, Breiger*, J. org. Chem. **14** [1949] 366, 370; *Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 282).

Krystalle (aus A.); F: 220° [Zers.] (*Miki*), $216,5-217,5^\circ$ [korr.] (*Papa, Sch., Br.*). UV-Spektrum (A.): *Miki*.

Bis-[6-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthyliden-(1)]-hydrazin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-azin, 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one azine $C_{22}H_{24}N_2O_2$, Formel XIV.

B. Aus 6-Methoxy-1-oxo-tetralin und Hydrazin-hydrat in Äthanol (*A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924] S. 19).

Krystalle (aus Eg.); F: $181-182^\circ$.

6-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Aus 6-Methoxy-1-oxo-tetralin (*Riedel A.G.*, D.R.P. 397150 [1920]; *Frdl.* **14** 460; *A. Goertz*, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924] S. 18; *Thompson*, Soc. **1932** 2310, 2314; *Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280; *Stork*, Am. Soc. **69** [1947] 576, 579; *Papa*, Am. Soc. **71** [1949] 3246; *Buu-Hoi et al.*, J. org. Chem. **15** [1950] 962, 963).

Krystalle (aus A. oder wss. A.) (*Th.*; *Buu-Hoi et al.*; *Papa*). F: 244° [unkorr.; Block] (*Buu-Hoi et al.*), $236-237^\circ$ (*St.*), $235,5-236,5^\circ$ (*Papa*), 235° (*Th.*), 234° [Zers.] (*Miki*), 233° (*Riedel A.G.*), 233° [Zers.] (*Goe.*).

(±)-2-Brom-6-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-2-Brom-6-methoxy-1-oxo-tetralin, (±)-2-Brom-6-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-bromo-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{11}BrO_2$, Formel I.

F: 81° (*Scheuing, Walach*, U.S.P. 2369611 [1939]).

(±)-2.5.7-Tribrom-6-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-2.5.7-Tribrom-6-hydroxy-1-oxo-tetralin, (±)-2.5.7-Tribrom-6-hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2,5,7-tribromo-6-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{10}H_7Br_3O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit Brom in Chloroform (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280).

Hellgelbe Nadeln; F: 207° [aus Me.] bzw. F: 187° [aus Bzl.]. UV-Spektrum (A.): *Miki*, l. c. S. 282.

7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin, 7-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel III (R = H).

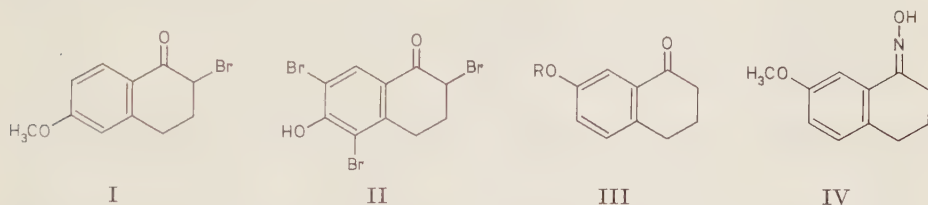
B. Durch Erhitzen von 7-Methoxy-1-oxo-tetralin mit einem Gemisch von Essigsäure

und wss. HBr (*Mosettig, May, J. org. Chem.* **5** [1940] 528, 533). Durch Erwärmen einer aus 7-Amino-1-oxo-tetralin in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Vesely, Štursa, Collect.* **5** [1933] 170, 175; s. a. v. *Braun, A.* **451** [1927] 1, 43).

Krystalle (aus W. oder wss. A.) (*v. Br.; Mo., May*). F: 166° (*Ve., Št.; Miki, J. pharm. Soc. Japan* **61** [1941] 272, 281), 162–164° [korr.] (*Mo., May*), 159° (*v. Br.*). K_{P12} : 213° bis 215° (*Ve., Št.*). UV-Spektrum (A.): *Miki*. In Aceton und Äthanol löslich, in Äther und Benzol schwer löslich (*v. Br.*).

Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Essigsäure ist eine vermutlich als 2,6-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin zu formulierende Verbindung (S. 827) erhalten worden (*Miki*).

Semicarbazon s. S. 826.



7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-oxo-tetralin, 7-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Vesely, Štursa, Collect.* **5** [1933] 170, 175; s. a. v. *Braun, A.* **451** [1927] 1, 43). Aus 4-[4-Methoxy-phenyl]-buttersäure durch 36-stdg. Behandeln mit HF (*Campbell, Todd, Am. Soc.* **64** [1942] 928, 934), durch Behandeln mit $AlCl_3$ (*Riedel A.G., D.R.P.* 397 150 [1920]; *Frld.* **14** 460) oder durch Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol (*Plimmer, Short, Hill, Soc.* **1938** 694, 697; *Mitter, De, J. Indian chem. Soc.* **12** [1935] 747, **16** [1939] 35, 39). Aus 4-[4-Methoxy-phenyl]-buttersäure-chlorid durch Erhitzen unter vermindertem Druck (*Krollpfeiffer, Schäfer, B.* **56** [1923] 620, 630), durch Behandeln mit $AlCl_3$ in Tetrachloräthan bei –5° (*Haworth, Sheldrick, Soc.* **1934** 1950), in Petroläther (*Kr., Sch.*), in Benzin bei 50–80° (*A. Goertz, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924]* S. 20), in Benzol (*Johnson, Glenn, Am. Soc.* **71** [1949] 1092, 1095) oder in Schwefelkohlenstoff (*Cagniant, C. r.* **226** [1948] 1133) sowie durch Behandeln mit $SnCl_4$ in Benzol unter Kühlung (*Bachmann, Horton, Am. Soc.* **69** [1947] 58, 59; *Thomas, Nathan, Am. Soc.* **70** [1948] 331, 333).

Krystalle (aus PAe., aus PAe. + Bzl., aus Ae. + PAe. oder aus Ae. + Hexan) (*Ve., Št.; Goe.; Ha., Sh.; Mi., De, J. Indian chem. Soc.* **16** 39; *Kr., Sch.; Jo., Gl.; Ca., Todd*). F: 67–68° (*Ve., Št.*), 66–67° (*Ha., Sh.*), 63–64° (*Riedel A.G.*), 62–63,5° (*Goe.*), 62–63° (*Ca., Todd*), 62° (*Mi., De*), 61–62° (*Jo., Gl.*), 60–61° (*Kr., Sch.*).

Bei der Hydrierung an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 125–200°/210 at entsteht 6-Methoxy-tetralin (*Th., Na.*). Beim Erwärmen mit 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-hydrochlorid und wss. Formaldehyd unter Stickstoff sind 7-Methoxy-1-oxo-2-[(1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly-2)-methyl]-tetralin und geringe Mengen einer Verbindung $C_{24}H_{24}O_4$ (gelbe Krystalle [aus Acn.]; F: 138–139° [korr.]) erhalten worden (*Mosettig, May, J. org. Chem.* **5** [1940] 528, 539).

Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 826.

7-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Acetoxy-1-oxo-tetralin, 7-Acetoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-acetoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{12}H_{12}O_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit Acetanhydrid und Pyridin (*Mosettig, May, J. org. Chem.* **5** [1940] 528, 533).

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 82° (*v. Braun, A.* **451** [1927] 1, 43), 79–80° (*Mo., May*).

7-Methoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin, 7-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-oxim, 7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel IV.

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-tetralin (*Davies et al., Soc.* **1947** 191, 196).

Prismen (aus Bzn.); F: 87°.

7-Hydroxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin, 7-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{11}H_{13}N_3O_2$, Formel V (R = H).

B. Aus 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin (Miki, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 281). Blättchen (aus A.); Zers. bei 230°. UV-Spektrum (A.): Miki.

7-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin, 7-Methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-tetralin (Riedel A.G., D.R.P. 397150 [1920]; Frdl. **14** 460; Krollpfeiffer, Schäfer, B. **56** [1923] 620, 630; A. Goertz, Diss. [Tierärztl. Hochsch. Berlin 1924] S. 21; Mitter, De, J. Indian chem. Soc. **16** [1939] 35, 39).

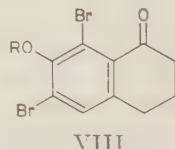
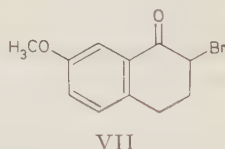
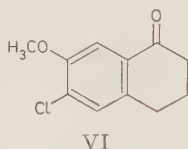
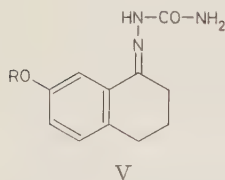
Krystalle (aus A.) (Mi., De). F: 222–224° [bei schnellem Erhitzen] (Kr., Sch.), 222° (Riedel A.G.), 221–222° [Zers.] (Goe.), 221° (Mi., De).

6-Chlor-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Chlor-7-methoxy-1-oxo-tetralin, 6-Chlor-7-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6-chloro-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{11}ClO_2$, Formel VI.

B. Aus 4-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-buttersäure-chlorid mit Hilfe von AlCl₃ (Nguyen-Hoán, Bui-Hoi, C. r. **224** [1947] 1228).

F: 104°.

Beim Behandeln mit Isatin und wss. Alkalilauge entsteht 3-Chlor-2-methoxy-5.6-dihydro-benz[c]acridin-carbonsäure-(7).



(±)-2-Brom-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-2-Brom-7-methoxy-1-oxo-tetralin, (±)-2-Brom-7-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-bromo-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{11}BrO_2$, Formel VII.

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-1-oxo-tetralin mit Brom (1 Mol) in Äther (Mosettig, May, J. org. Chem. **5** [1940] 528, 533).

Blättchen (aus wss. A.) (Mo., May). F: 84° (Scheuing, Walach, U.S.P. 2369611 [1939]), 78–80° (Mo., May).

Hautreizende und schleimhautreizende Wirkung: Mo., May.

6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin, 6.8-Dibrom-7-hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6,8-dibromo-7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{10}H_8Br_2O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Behandeln von (±)-6.8-Dibrom-1.7-dihydroxy-tetralin (F: 114°; durch Erhitzen von (±)-6.8-Dibrom-4a-hydroxy-7-oxo-1.2.3.4.4a.7-hexahydro-naphthalin mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Erwärmen des erhaltenen (±)-6.8-Dibrom-1.7-diacetoxy-tetralins [F: 176°] mit wss.-äthanol. NaOH hergestellt) mit CrO₃ in wss. Essigsäure (Miki, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 275, 279).

Prismen (aus Bzl.); F: 138°. UV-Spektrum (A.): Miki, l. c. S. 282.

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in HBr enthaltender Essigsäure bildet sich 2(?).6.8-Tribrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin (F: 125° [S. 827]).

Semicarbazon s. S. 827.

6.8-Dibrom-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6.8-Dibrom-7-methoxy-1-oxo-tetralin, 6.8-Dibrom-7-methoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6,8-dibromo-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{10}Br_2O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin mit Diazomethan in

Äther (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280).

Tafeln (aus Me.); F: 97°.

6.8-Dibrom-7-acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **6.8-Dibrom-7-acetoxy-1-oxo-tetralin**, **6.8-Dibrom-7-acetoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)**, **7-acetoxy-6,8-dibromo-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one** $C_{12}H_{10}Br_2O_3$, Formel VIII (R -- CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin mit Acetanhydrid und Pyridin (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280).

Tafeln (aus A.); F: 142°.

6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-semicarbazono-tetralin**, **6.8-Dibrom-7-hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon**, **6,8-dibromo-7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone** $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus 6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 280).

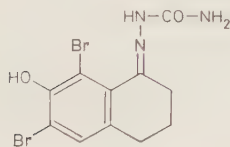
Kristalle; Zers. bei 226°. UV-Spektrum (A.): *Miki*, l. c. S. 282.

(±)-2.6-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **(±)-2.6-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin**, **(±)-2.6-Dibrom-7-hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)**, **(±)-2,6-dibromo-7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one** $C_{10}H_8Br_2O_2$, Formel X (X = H).

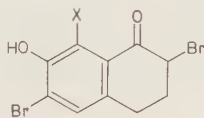
Eine Verbindung (Blättchen [aus Bzl.]; Zers. bei 165°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln von 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin mit Brom in Essigsäure erhalten worden (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 281).

(±)-2.6.8-Tribrom-7-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **(±)-2.6.8-Tribrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin**, **(±)-2.6.8-Tribrom-7-hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)**, **(±)-2,6,8-tribromo-7-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one** $C_{10}H_7Br_3O_2$, Formel X (X -- Br).

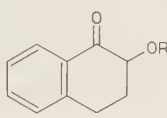
Eine Verbindung (hellgelbe Tafeln [aus Me.]; F: 125°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, bildet sich beim Behandeln von 6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin mit Brom in HBr enthaltender Essigsäure (*Miki*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 272, 275, 279).



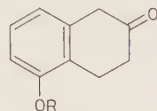
IX



X



XI



XII

(±)-2-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **(±)-2-Hydroxy-1-oxo-tetralin**, **(±)-2-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)**, **(±)-2-hydroxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H) (E II 157).

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 20°: *Weissberger*, *Schwarze*, A. **487** [1931] 53, 54, 55, 58; vgl. E II 158.

(±)-2-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, **(±)-2-Acetoxy-1-oxo-tetralin**, **(±)-2-Acetoxy-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)**, **(±)-2-acetoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one** $C_{12}H_{12}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃) (E II 158).

B. Durch Erwärmen von 1-Oxo-tetralin mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure (*Criegee*, *Klonk*, A. **564** [1949] 1, 7).

Prismen (aus Cyclohexan); F: 74°.

5-Hydroxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-2-oxo-tetralin, 5-Hydroxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H).

5-Methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-2-oxo-tetralin, 5-Methoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), 5-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 1.6-Dimethoxy-naphthalin mit Natrium und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl; Reinigung über das Natriumhydrogensulfid-Addukt (Cornforth, Robinson, Soc. **1949** 1855, 1861; s. a. Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. **1942** 689).

Krystalle; F: $36-37^\circ$ (Co., Ro.). Kp_{0,4}: $120-122^\circ$ (Co., Co., Ro.).

Beim Behandeln mit äthanol. Alkalilauge tritt eine purpurrote Färbung auf (Co., Co., Ro.).

6-Hydroxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-2-oxo-tetralin, 6-Hydroxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I (R = H).

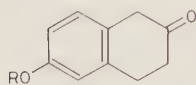
6-Methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-2-oxo-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-1.2-dihydro-naphthalin mit Peroxybenzoesäure in Dichlormethan unterhalb 10° (Salzer, Z. physiol. Chem. **274** [1942] 39, 46) oder mit Monoperoxyphthalsäure in Äther bei 0° (I.G. Farbenind., D.R.P. 714848 [1939]; D.R.P. Org. Chem. **6** 2237). Durch Erwärmen von 3.7-Dimethoxy-1.2-dihydro-naphthalin mit wss.-äthanol. HCl (Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. **1942** 689). Durch Erwärmen von [6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(2)]-carbamidsäure-äthylester mit wss. H_2SO_4 (0,6 n) (Crowley, Robinson, Soc. **1938** 2001, 2003).

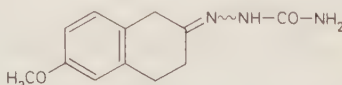
Nadeln (aus PAe.); F: $36,5^\circ$ (Co., Co., Ro.), 36° (Cr., Ro.). Kp_{0,8}: 135° (Sa.).

Beim Erwärmen mit $NaNH_2$ (1 Mol) in Äther unter Stickstoff und anschliessenden Behandeln mit Methyl-diäthyl-[3-oxo-butyl]-ammonium-jodid (1 Mol) in Äthanol bilden sich 7-Methoxy-2-oxo-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren und eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3$ (Nadeln [aus Butanol-(1)]; F: 247° ; vermutlich 2-Hydroxy-7.7'-dimethoxy-[1.2']binaphthyl oder 3-Hydroxy-6.7'-dimethoxy-[2.2']binaphthyl); bei Anwendung von überschüssigem Methyl-diäthyl-[3-oxo-butyl]-ammonium-jodid ist darüber hinaus eine Verbindung $[C_6H_8O]_x$ (Krystalle [aus A.]; F: 228°) erhalten worden (Cr., Ro.).

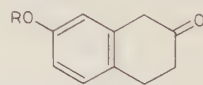
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 132°): Cr., Ro.; Semicarbazon s. u.



I



II



III

6-Methoxy-2-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-2-semicarbazono-tetralin, 6-Methoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2)-semicarbazon, 6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one semicarbazone $C_{12}H_{16}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus 6-Methoxy-2-oxo-tetralin (Salzer, Z. physiol. Chem. **274** [1942] 39, 46). F: 159° .

7-Hydroxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-2-oxo-tetralin, 7-Hydroxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel III (R = H).

7-Methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-2-oxo-tetralin, 7-Methoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), 7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 2.7-Dimethoxy-naphthalin mit Äthanol und Natrium und anschliessend mit wss. HCl (Soffer, Cavagnol, Gellerson, Am. Soc. **71** [1949] 3857).

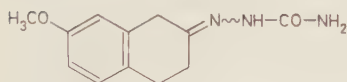
F: $27-28^\circ$. Kp_{1,5}: $124-126^\circ$.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $177-181^\circ$): So., Ca., Ge.; Semicarbazon s. S. 829.

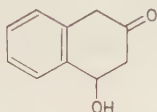
7-Methoxy-2-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-2-semicarbazono-tetralin, 7-Methoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2)-semicarbazon, 7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel IV.

B. Aus 7-Methoxy-2-oxo-tetralin (Soffer, Cavagnol, Gellerson, Am. Soc. **71** [1949] 3857).

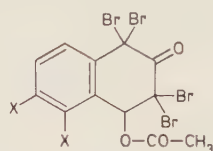
F: 174–176°.



IV



V



VI

4-Hydroxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2-oxo-tetralin, 4-Hydroxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel V.

(±)-1.1.3.3-Tetrabrom-4-acetoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-1.1.3.3-Tetrabrom-4-acetoxy-2-oxo-tetralin, (±)-1.1.3.3-Tetrabrom-4-acetoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), (±)-4-acetoxy-1,1,3,3-tetrabromo-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{12}H_8Br_4O_3$, Formel VI (X = H).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2) in Natriumacetat enthaltender Essigsäure mit Brom (4 Mol) unter Kühlung (Fries, Schimmelschmidt, A. **484** [1930] 245, 261).

Krystalle (aus Bzl. + Bzn., aus A. oder Eg.); F: 140° [bei schnellem Erhitzen]. In Aceton und Chloroform leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

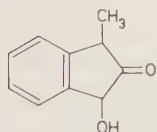
Beim Erhitzen einer Suspension in Essigsäure mit Zink-Pulver entsteht 1.3-Dibrom-naphthol-(2) (Fr., Sch., l. c. S. 264). Beim Behandeln einer warmen äthanol. Lösung mit $SnCl_2$ und konz. wss. Salzsäure wird 1.3-Dibrom-4-acetoxy-naphthol-(2) erhalten (Fr., Sch., l. c. S. 262). Beim Behandeln mit HBr in Essigsäure bildet sich 2.4.7-Tribrom-naphthalindiol-(1.3) (Fr., Sch., l. c. S. 264).

(±)-1.1.3.3.5.6-Hexabrom-4-acetoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-1.1.3.3.5.6-Hexabrom-4-acetoxy-2-oxo-tetralin, (±)-1.1.3.3.5.6-Hexabrom-4-acetoxy-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), (±)-4-acetoxy-1,1,3,3,5,6-hexabromo-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{12}H_6Br_6O_3$, Formel VI (X = Br).

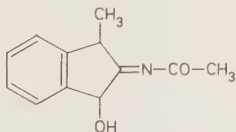
B. Durch Behandeln einer Suspension von 4.7.8-Tribrom-3-hydroxy-naphthoesäure-(2) in Natriumacetat enthaltender Essigsäure mit Brom [Überschuss] (Fries, Schimmelschmidt, A. **484** [1930] 245, 281).

Gelbe Krystalle (aus Eg.); F: 174,5° [Zers.].

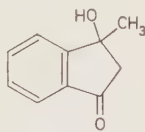
Beim Erhitzen einer Suspension in Essigsäure mit Zink-Pulver entsteht 1.3.5.6-Tetrabrom-naphthol-(2).



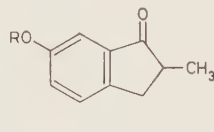
VII



VIII



IX



X

3-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-indan, 3-Hydroxy-1-methyl-indanon-(2) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel VII.

3-Hydroxy-2-acetylmino-1-methyl-indan, 3-Hydroxy-1-methyl-indanon-(2)-acetylmin, N-[3-Hydroxy-1-methyl-indanylidene-(2)]-acetamid, N-(1-hydroxy-3-methylindan-2-ylidene)acetamide $C_{12}H_{13}NO_2$, Formel VIII.

Eine unter dieser Konstitution ¹⁾ beschriebene Verbindung (Krystalle [aus Bzl. und

¹⁾ Es sind keine Befunde angegeben, die eine Formulierung als 2-Acetamino-1-methyl-indanon-(3) ausschliessen.

Bzn.]; F: 127–128°) ist beim Erwärmen von (–)-2-Hydroxyimino-1-methyl-indanon-(3) mit wss. NaOH und $Na_2S_2O_4$ und Schütteln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid erhalten worden (Heller, B. 68 [1935] 1085, 1090).

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-methyl-indan, (±)-1-Hydroxy-1-methyl-indanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-methylindan-1-one $C_{10}H_{10}O_2$, Formel IX.

Für die nachstehend beschriebene Verbindung ist ausser dieser Konstitution auch die des (±)-1-Methyl-indendiols-(1.3) in Betracht gezogen worden (Jacobi, J. pr. [2] 129 [1931] 55, 76).

B. Durch Behandeln von Indandion-(1.3) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol (Ja.).

KP₁₀: 126°.

Beim Erwärmen auf 100° ist eine als 3-Methyl-indenon-(1) angesehene Verbindung (E III 7 1652) erhalten worden.

In konz. Schwefelsäure schwer löslich; die Lösungen fluorescieren grünlich.

6-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-indan, 6-Hydroxy-2-methyl-indanon-(1) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel X (R = H).

(±)-6-Methoxy-1-oxo-2-methyl-indan, (±)-6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1), (±)-6-methoxy-2-methylindan-1-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel X (R = CH₃) (E I 560; dort als 6-Methoxy-2-methyl-hydrindon-(1) bezeichnet).

Charakterisierung als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 253° [Zers.]): van der Zanden, de Vries, R. 68 [1949] 407, 414; Semicarbazon s. u.

(±)-6-Methoxy-1-semicarbazono-2-methyl-indan, (±)-6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1)-semicarbazon, (±)-6-methoxy-2-methylindan-1-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel XI (E I 560).

B. Aus (±)-6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1) (Müller, Toldy, van Rácz, B. 77/79 [1944/46] 777, 781).

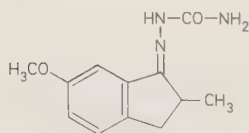
Krystalle; F: 216°.

7-Hydroxy-1-oxo-4-methyl-indan, 7-Hydroxy-4-methyl-indanon-(1) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H) (E I 561; E II 158; dort auch als 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1) bezeichnet).

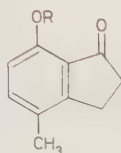
7-Carboxymethoxy-1-oxo-4-methyl-indan, [3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure, O-[3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)]-glykolsäure, (7-methyl-3-oxoindan-1-yloxy)acetic acid $C_{12}H_{12}O_4$, Formel XII (R = CH₂-COOH).

B. Durch Behandeln des im folgenden Artikel beschriebenen Äthylesters mit wss. KOH (Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc. 65 [1943] 2311).

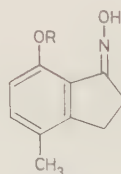
Nadeln (aus Eg.); F: 200–203°.



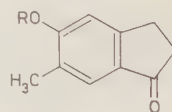
XI



XII



XIII



XIV

7-Äthoxycarbonylmethoxy-1-oxo-4-methyl-indan, [3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure-äthylester, (7-methyl-3-oxoindan-1-yloxy)acetic acid ethyl ester $C_{14}H_{16}O_4$, Formel XII (R = CH₂-CO-OC₂H₅).

B. Durch Behandeln von 7-Hydroxy-4-methyl-indanon-(1) mit äthanol. Natriumäthylat und Bromessigsäure-äthylester (Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc. 65 [1943] 2311). Nadeln (aus wss. A.); F: 124,5–125,5°.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 100°/100 at und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wss. KOH bilden sich [3-Hydroxy-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-

essigsäure und [7-Methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure; erfolgt die Hydrierung bei 140° oder 175°/100 at, so wird ausschliesslich [7-Methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure erhalten. Phenylhydrazon (F: 163—166°): *Koe., Sch.*; Oxim s. u.

7-Äthoxycarbonylmethoxy-1-hydroxyimino-4-methyl-indan, [3-Hydroxyimino-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure-äthylester, [3-(hydroxyimino)-7-methylindan-4-yloxy]acetic acid ethyl ester $C_{14}H_{17}N_2O_4$, Formel XIII (R = $CH_2-CO-OC_2H_5$).

B. Aus [3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure-äthylester (*Koelsch, Scheiderbauer, Am. Soc.* **65** [1943] 2311).

Krystalle; F: 186—187° [Zers.].

Beim Behandeln einer Lösung in Dioxan mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin erfolgt keine Reaktion.

6-Hydroxy-3-oxo-5-methyl-indan, 6-Hydroxy-5-methyl-indanon-(3) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel XIV (R = H).

6-Methoxy-3-oxo-5-methyl-indan, 6-Methoxy-5-methyl-indanon-(3), 5-methoxy-6-methyl-indan-1-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

B. Durch Behandeln des aus 3-[3-Methoxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff, anfangs bei 0°, zuletzt bei Siedetemperatur (*Fieser, Lothrop, Am. Soc.* **58** [1936] 2050, 2052).

Nadeln (aus PAe.); F: 114—115°.

Beim Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure bildet sich eine orangerote krystalline Verbindung vom F: 215—217° [Zers.], die durch Erhitzen mit verd. wss. Alkalilauge in eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_4$ (?) (gelbe Nadeln [aus Eg.]; F: 237—240°) übergeführt wird. Beim 18-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink, wss. HCl und Toluol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HBr, wss. HI und Essigsäure unter Stickstoff entsteht 5-Methyl-indanol-(6).

[Liebegott]

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3),

1-(o-hydroxyphenyl)pent-1-en-3-one $C_{11}H_{12}O_2$ und Tautomeres (2-Äthyl-2H-chromenol-(2)).

1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$ vom F: 119°, vermutlich **1t-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)**, Formel I (R = H) (H 134; E II 158; dort auch als Äthyl-[2-oxy-styryl]-keton bezeichnet).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995. In dem E II 158 als „gelbe Form“ bezeichneten Präparat hat vermutlich unreines 1t-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) vorgelegen (*Br.*).

B. Durch Behandeln von Salicylaldehyd mit Butanon und wss. NaOH (*Gheorghiu, Bl.* [4] **53** [1933] 1442, 1452; *Am. Cyanamid Co., U.S.P.* 2440669 [1944]; vgl. H 134; E II 158).

Farblose Krystalle (aus A.), hellgelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 118—119° (*Gh.*).

Semicarbazon s. S. 832.

3-Oxo-1-[2-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3), 1-(o-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one $C_{12}H_{14}O_2$.

1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$ vom F: 32°, vermutlich **1t-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)**, Formel I (R = CH_3) (H 134; dort als Äthyl-[2-methoxy-styryl]-keton bezeichnet).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. In geringer Menge beim Behandeln von 2-Methoxy-benzaldehyd mit Butanon und wss. NaOH oder mit Butanon und wss.-äthanol. NaOH, in diesem Fall neben einer Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ (gelbe Krystalle [aus A.]; F: 178—179°) (*Gheorghiu, Bl.* [4] **53** [1933] 1442, 1453).

Krystalle; F: 30—32°; Kp_{16} : 177—178° (*Gh.*).

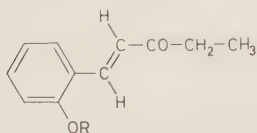
Semicarbazon s. S. 832.

3-Semicarbazono-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon, *1-(o-hydroxyphenyl)pent-1-en-3-one semicarbazone* $C_{12}H_{15}N_3O_2$.

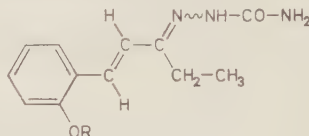
1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{12}H_{15}N_3O_2$ vom F: **179°**, vermutlich **1t-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon**, Formel II (R = H).

B. Aus **1t(?)**-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) (F: **119°**) (Gheorghiu, Bl. [4] **53** [1933] **1442**, **1453**).

Nadeln (aus A.); F: **178—179°**. Lösungen in Äthanol sind citronengelb.



I



II

3-Semicarbazono-1-[2-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon, *1-(o-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one semicarbazone* $C_{13}H_{17}N_3O_2$.

1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$ vom F: **168°**, vermutlich **1t-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon**, Formel II (R = CH₃).

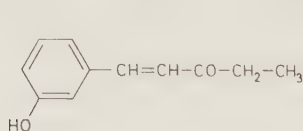
B. Aus **1t(?)**-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) (F: **30—32°**) (Gheorghiu, Bl. [4] **53** [1933] **1442**, **1454**).

Farblose Nadeln (aus A.), die allmählich citronengelb werden; F: **167—168°**.

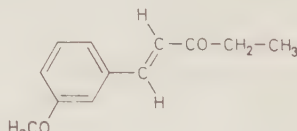
3-Oxo-1-[3-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 1-[3-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III.

3-Oxo-1-[3-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[3-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3), *1-(m-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one* $C_{12}H_{14}O_2$.

Ein Präparat (Kp₁₄: **172—176°**), in dem vermutlich **1t-[3-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)** (Formel IV) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (vgl. diesbezüglich Brink, Tetrahedron **25** [1969] **995**), ist beim Behandeln von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Butanon und wss. NaOH erhalten worden (Troponwerke, D.R.P. **745314** [1941]; D.R.P. Org. Chem. **3** **49**, **52**).



III



IV

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V (vgl. E II **159**).

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3), *1-(p-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one* $C_{12}H_{14}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$ vom F: ca. **63°**, vermutlich **1t-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)**, Formel VI (E II **159**; dort als Äthyl-[4-methoxy-styryl]-keton bezeichnet).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] **995**.

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Butanon und wss. NaOH (Friedmann, J. pr. [2] **145** [1936] **321**, **325**; Kin [Kim], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] **376**, **380**; C. A. **1951** **5126**). Neben einer Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ (Kristalle [aus A.]; F: **194°**) beim Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Butanon und wss.-äthanol. NaOH (Gheorghiu, Arventiev, Bl. [4] **47** [1930] **195**, **201**; Ann. scient. Univ. Jassy **16** [1931] **536**, **544**).

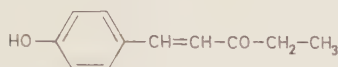
Blättchen (aus Bzn. oder aus Ae. + PAe.) (Kin; Fr., J. pr. [2] **145** **326**). F: **62—63°**

(*Kin*), 61° (*Fr.*, J. pr. [2] **145** 326), 59° (*Gh.*, *Ar.*). K_{P10} : 182—185° (*Gh.*, *Ar.*).

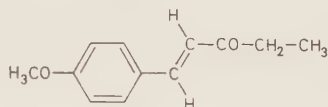
Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Palladium/Bariumsulfat ist 1-[4-Methoxyphenyl]-pentanon-(3) erhalten worden (*Fr.*, J. pr. [2] **145** 330, 331). Beim Erwärmen mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Äthanol bildet sich 2,4-Dioxo-3-methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 119—120°) (*Friedmann*, J. pr. [2] **146** [1936] 65, 67).

Charakterisierung durch Überführung in 3-Äthyl-1-[2,4-dinitro-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (F: 200—201° [kor.] : *Fr.*, J. pr. [2] **145** 327. Semicarbazon s. u.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten (*Fr.*, J. pr. [2] **145** 326).



V



VI

3-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-oxim, 1-(p-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one oxime $C_{12}H_{15}NO_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-oxim $C_{12}H_{15}NO_2$ vom F: 105°, vermutlich 1t-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-oxim, Formel VII (X = OH) (vgl. E II 159; dort als Äthyl-[4-methoxy-styryl]-ketoxim bezeichnet).

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Friedmann*, J. pr. [2] **145** [1936] 321, 327; *Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 380; C. A. **1951** 5126).

Nadeln (aus Ae. + PAe.), F: 95° [nach Sintern von 90° an] (*Kin*); Blättchen (aus wss. Me.) mit 1 Mol H_2O , F: 105° [kor.; nach Sintern] (*Fr.*). Das Hydrat ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich (*Fr.*).

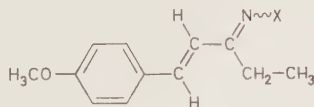
3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 1-(p-methoxyphenyl)pent-1-en-3-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$ vom F: 175°, vermutlich 1t-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon, Formel VII (X = NH-CO-NH₂).

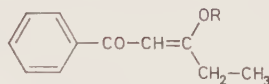
B. Aus 1t(?)-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) (F: 59° bzw. F: 62—63°) (*Gheorghiu*, *Arwentiew*, Bl. [4] **47** [1930] 195, 202; Ann. scient. Univ. Jassy **16** [1931] 536, 544; *Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 380; C. A. **1951** 5126).

Nadeln (aus Me.) (*Kin*). F: 175° (*Kin*), 172° (*Gh.*, *Ar.*).

Die Verbindung färbt sich am Licht gelb und wird beim Erhitzen auf Schmelztemperatur wieder farblos (*Gh.*, *Ar.*).



VII



VIII

3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-penten-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H), s. E III 7 3509.

3-Acetoxy-1-oxo-1-phenyl-penten-(2), 3-Acetoxy-1-phenyl-penten-(2)-on-(1), 3-acetoxy-pent-2-enophenone $C_{13}H_{14}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

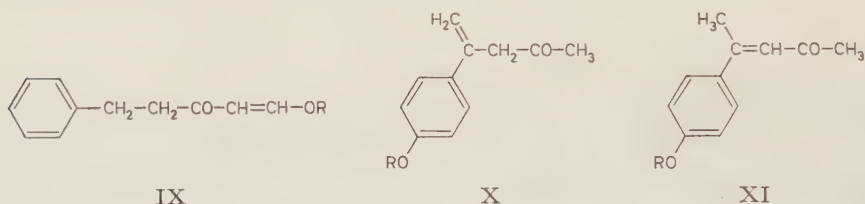
Ein Präparat (Kp_2 : 130—133°; D_{20}^{20} : 1,1023; n_D^{20} : 1,5513) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist bei 3-tägigem Behandeln von 1-Phenyl-pentandion-(1,3) (3-Hydroxy-1-phenyl-penten-(2)-on-(1)) mit Acetylchlorid und Pyridin erhalten worden (*Roll*, *Adams*, Am. Soc. **53** [1931] 3469, 3473).

Überführung in Valerophenon durch Hydrierung in Essigsäure an Platin, Behandeln des erhaltenen Gemisches von 1-Phenyl-pentanol-(1) und 1-Acetoxy-1-phenyl-pentan mit wss. NaOH und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit $K_2Cr_2O_7$ und wss. H_2SO_4 : *Roll, Ad.*

5-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-penten-(4), 5-Hydroxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IX ($R = H$), s. E III 7 3510.

5-Acetoxy-3-oxo-1-phenyl-penten-(4), 5-Acetoxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3), 1-acetoxy-5-phenylpent-1-en-3-one $C_{13}H_{14}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

Eine Verbindung (Krystalle; F: 32°) dieser Konstitution ist aus dem Kupfer(II)-Salz (F: 187°) des 3-Oxo-5-phenyl-valeraldehyds (5-Hydroxy-1-phenyl-penten-(4)-ons-(3)) erhalten worden (*Montagne, Roch, C. r.* **218** [1944] 679).



4-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 2-[4-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel X ($R = H$), und **4-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-penten-(2), 2-[4-Hydroxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4)** $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XI ($R = H$).

4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-penten-(1), 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4), 4-(p-methoxyphenyl)pent-4-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel X ($R = CH_3$), und **4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-penten-(2), 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4), 4-(p-methoxyphenyl)pent-3-en-2-one** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

Die nachstehend beschriebene Verbindung wird von *Gogte* (Pr. Indian Acad. [A] **7** [1938] 214) als 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4) (Formel X [$R = CH_3$]), von *Limaye, Bhawe* (J. Univ. Bombay **2**, Tl. 2 [1933] 82) hingegen als 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4) (Formel XI [$R = CH_3$]) angesehen.

B. Durch Erhitzen (10 min) von 6-Hydroxy-2-oxo-4-[4-methoxy-phenyl]-5-acetyl-2H-pyran (über die Konstitution dieser ursprünglich anders formulierten Verbindung s. *Karmarkar*, J. scient. ind. Res. India **20** B [1961] 409) mit wss. NaOH (*Go.*, l. c. S. 224). Aus 5-Oxo-3-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(2)-säure-(1) (F: 125°) durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (*Li., Bh.*, l. c. S. 85; *Go.*, l. c. S. 223) sowie durch Erhitzen (10 min) mit wss. NaOH (*Go.*, l. c. S. 224).

Krystalle (aus Ae. oder PAe.) (*Go.*, l. c. S. 223). F: 50° (*Go.*, l. c. S. 223), 48° (*Li., Bh.*, l. c. S. 86).

Beim Behandeln mit wss. NaOBr ist 4-Methoxy-benzoesäure (*Go.*, l. c. S. 224), beim Erhitzen mit wss. NaOH ist 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) (*Go.*, l. c. S. 217, 224) erhalten worden.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{20}N_2O$ (F: 70°): *Li., Bh.*, l. c. S. 87; Oxim $C_{12}H_{15}NO_2$ (F: 107°): *Li., Bh.*, l. c. S. 87; Semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$ (Tafeln [aus A.]; F: 193° bzw. F: $188-189^\circ$ [Zers.]): *Li., Bh.*, l. c. S. 87; *Go.*, l. c. S. 223.

3-Oxo-2-methyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XII.

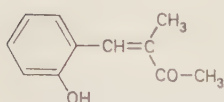
3-Oxo-2-methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$.

2-Methyl-1f-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(o-methoxyphenyl)-3-methyl-3-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XIII.

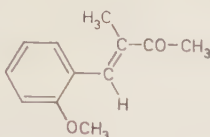
B. Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 2-Methoxy-benzaldehyd und Butanon unter starker Kühlung (*Woodruff, Conger*, Am. Soc. **60** [1938] 465; s. a. *Gheorghiu*, Bl. [4] **53** [1933] 1442, 1454).

K_{P20}: 168—170° (Gh.); K_{P12}: 162—163° (Woo., Co.).

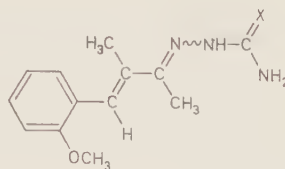
Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit alkal. wss. NaOCl-Lösung unterhalb 20° ist 2-Methyl-3*t*-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure erhalten worden (Woo., Co.).



XII



XIII



XIV

3-Semicarbazono-2-methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon C₁₃H₁₇N₃O₂.

2-Methyl-1*t*-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 4*t*-(*o*-methoxy-phenyl)-3-methylbut-3-en-2-one semicarbazone C₁₃H₁₇N₃O₂, Formel XIV (X = O).

B. Aus 2-Methyl-1*t*-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1454).

Nadeln (aus A.); F: 177—178°.

3-Thiosemicarbazono-2-methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon C₁₃H₁₇N₃OS.

2-Methyl-1*t*-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon, 4*t*-(*o*-methoxy-phenyl)-3-methylbut-3-en-2-one thiosemicarbazone C₁₃H₁₇N₃OS, Formel XIV (X = S).

B. Aus 2-Methyl-1*t*-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Gheorghiu, Bl. [5] 1 [1934] 97, 102).

Krystalle (aus A. oder Bzl.); F: 130—132°.

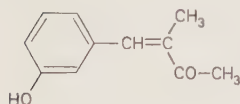
Am Licht erfolgt allmählich Gelbfärbung.

3-Oxo-2-methyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) C₁₁H₁₂O₂, Formel I.

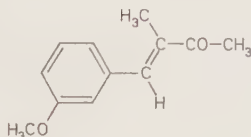
3-Oxo-2-methyl-1-[3-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[3-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(*m*-methoxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one C₁₂H₁₄O₂.

Ein Präparat (K_{P0,05}: 120—122°), in dem vermutlich 2-Methyl-1*t*-[3-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Formel II) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (bezüglich der Konfiguration vgl. 2-Methyl-1*t*-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) [S. 834]), ist beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 3-Methoxy-benzaldehyd und Butanon unter starker Kühlung erhalten worden (Woodruff, Conger, Am. Soc. 60 [1938] 465).

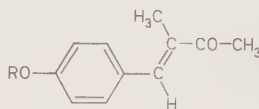
Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit alkal. wss. NaOCl-Lösung unterhalb 20° ist 2-Methyl-3*t*-[3-methoxy-phenyl]-acrylsäure (F: 91—92°) erhalten worden.



I



II



III

3-Oxo-2-methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) C₁₁H₁₂O₂.

2-Methyl-1*t*-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4*t*-(*p*-hydroxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one C₁₁H₁₂O₂, Formel III (R = H) (E II 159).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Bogert, Davidson, Am. Soc. 54 [1932] 334.

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-benzaldehyd mit Butanon und wss. HCl (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1454; vgl. E II 159).

F: 108–109° (Gh.).

Semicarbazon und Thiosemicarbazon s. u.

3-Oxo-2-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$.

2-Methyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(p-methoxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH₃) (E II 159; dort als α-Methyl-α-anisyliden-aceton bezeichnet).

B. Aus 4-Methoxy-benzaldehyd und Butanon in Gegenwart von HCl (Gheorghiu, Arwentiew, Bl. [4] 47 [1930] 195, 202; Ann. scient. Univ. Jassy 16 [1931] 536, 545; Woodruff, Conger, Am. Soc. 60 [1938] 465; vgl. E II 159).

F: 28° (Gh., Ar.). Kp₁₂: 173–174° (Woo., Co.); Kp₁₀: 168–170° (Gh., Ar.).

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit alkal. wss. NaOCl-Lösung unter Kühlung ist 2-Methyl-3t-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure erhalten worden (Woo., Co.).

Semicarbazon s. u.

3-Semicarbazono-2-methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{12}H_{15}N_3O_2$.

2-Methyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 4t-(p-hydroxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel IV (R = H, X = O).

B. Aus 2-Methyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1455).

Kristalle; F: 208°.

3-Thiosemicarbazono-2-methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon $C_{12}H_{15}N_3OS$.

2-Methyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon, 4t-(p-hydroxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one thiosemicarbazone $C_{12}H_{15}N_3OS$, Formel IV (R = H, X = S).

B. Aus 2-Methyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Gheorghiu, Bl. [5] 1 [1934] 97, 102).

Nadeln (aus A.); F: 212–214° [nach Gelbfärbung von 120° an]. Lösungen in warmem Äthanol sind gelb.

Am Licht erfolgt Orangegelbfärbung.

3-Semicarbazono-2-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$.

2-Methyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 4t-(p-methoxyphenyl)-3-methylbut-3-en-2-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel IV (R = CH₃, X = O).

B. Aus 2-Methyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Gheorghiu, Arwentiew, Bl. [4] 47 [1930] 195, 202; Ann. scient. Univ. Jassy 16 [1931] 536, 545).

Blättchen (aus A.); F: 201° [Zers.].

1-[2-Hydroxy-phenyl]-2-formyl-buten-(1), 2-[2-Hydroxy-benzyliden]-butyraldehyd, 2-Äthyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Äthyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrolein, 2-Hydroxy-α-äthyl-zimtaldehyd $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V.

1-[2-Methoxy-phenyl]-2-formyl-buten-(1), 2-[2-Methoxy-benzyliden]-butyraldehyd, 2-Äthyl-3-[2-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Methoxy-α-äthyl-zimtaldehyd $C_{12}H_{14}O_2$.

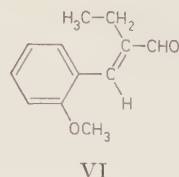
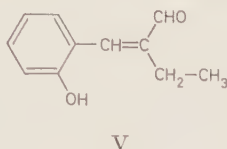
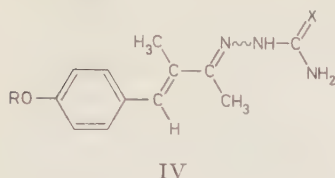
2-Äthyl-3t-[2-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Methoxy-α-äthyl-trans-zimtaldehyd, α-ethyl-2-methoxy-trans-cinnamaldehyde $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Hoffman, Kanakkanatt, Schneider, J. org. Chem. 27 [1962] 2687.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-benzaldehyd mit Butyraldehyd und äthanol. KOH bei 5° (Bogert, Powell, Am. Perfumer 25 [1930] 617, 618).

Kristalle (aus A.); F: 48,2–48,7°; Kp_{5,6}: 140–141°; Kp_{4,5}: 131–133° (Bo., Po., Am. Perfumer 25 618).

Bei der Hydrierung in wss. Äthanol an Palladium sind 2-[2-Methoxy-benzyl]-butyraldehyd, 2-[2-Methoxy-benzyl]-butanol-(1) und 2-[2-Methyl-butyl]-anisol erhalten worden (Bogert, Powell, Am. Soc. **53** [1931] 2747, 2754).

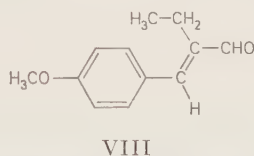
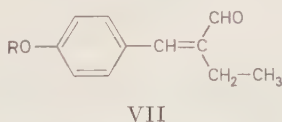


1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-formyl-buten-(1), 2-[4-Hydroxy-benzyliden]-butyraldehyd, 2-Äthyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Äthyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrolein, 4-Hydroxy- α -äthyl-zimtaldehyd $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

1-[4-Methoxy-phenyl]-2-formyl-buten-(1), 2-[4-Methoxy-benzyliden]-butyraldehyd, 2-Äthyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 4-Methoxy- α -äthyl-zimtaldehyd, α -ethyl-4-methoxy-cinnamaldehyde $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

Ein Präparat (Kp_3 : 134–136°), in dem vermutlich **2-Äthyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd** (Formel VIII) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (bezüglich der Konfiguration vgl. Hoffman, Kanakkanatt, Schneider, J. org. Chem. **27** [1962] 2687), ist beim Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Butyraldehyd und äthanol. KOH erhalten worden (Bogert, Powell, Am. Perfumer **25** [1930] 617, 618, 619).

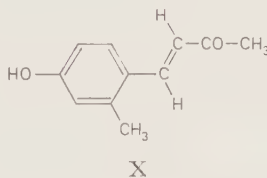
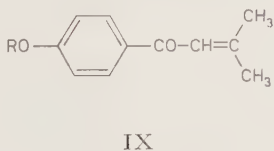
Bei der Hydrierung in wss. Äthanol an Palladium sind 2-[4-Methoxy-benzyl]-butyraldehyd, 2-[4-Methoxy-benzyl]-butanol-(1) und 4-[2-Methyl-butyl]-anisol erhalten worden (Bogert, Powell, Am. Soc. **53** [1931] 2747, 2755).



4-Oxo-2-methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 4-Hydroxy- β -methyl-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H).

4-Oxo-2-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 4-Methoxy- β -methyl-crotonophenon, 4'-methoxy-3-methylcrotonophenone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

Ein Präparat (Kp_{12} : 182–185°), in dem möglicherweise diese Verbindung vorgelegen hat (vgl. dagegen das in ähnlicher Weise hergestellte 6-Methoxy-1.1-dimethyl-indan-2-on-(3) [S. 846]), ist beim Behandeln von Anisol mit 3-Methyl-crotonsäure-chlorid (3.3-Dimethyl-acryloylchlorid) und $AlCl_3$ bei 5° erhalten worden (Darzens, C. r. **211** [1940] 435).



5-Hydroxy-1-methyl-2-[3-oxo-buten-(1)-yl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$.

1-[4-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(1-hydroxy-o-tolyl)but-3-en-2-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel X.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 4-Hydroxy-2-methyl-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (*Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 381; C. A. **1951** 5126).

Gelbe Tafeln (aus Me.); F: 135–136° (*Kin*).

6-Hydroxy-1-methyl-3-[3-oxo-buten-(1)-yl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{12}O_2$.

1t-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4t-(4-hydroxy-m-tolyl)but-3-en-2-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 4-Hydroxy-3-methyl-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (*Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 381; C. A. **1951** 5126).

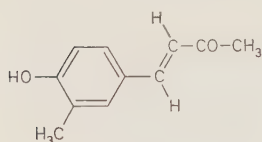
Krystalle (aus wss. A.), F: 112°; Benzol enthaltende gelbliche Tafeln (aus Bzl.), F: 80° bis 82° [nach Sintern von 75° an] (*Kin*).

6-Hydroxy-1-methyl-3-[3-semicarbazono-buten-(1)-yl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{12}H_{15}N_3O_2$.

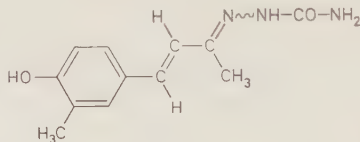
1t-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 4t-(4-hydroxy-m-tolyl)but-3-en-2-one semicarbazone $C_{12}H_{15}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 381; C. A. **1951** 5126).

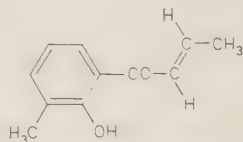
Gelbe Tafeln (aus Me. + Bzl.); F: 188–189°.



I



II



III

2-Hydroxy-1-methyl-3-crotonoyl-benzol, 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1), 2-Hydroxy-3-methyl-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$.

1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2t)-on-(1), 2'-hydroxy-3'-methyl-trans-crotonophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III.

Ein Präparat (Kp_{11} : 156°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von *trans*(?) -Crotonsäure-*o*-tolylester (Kp_{12} : 125–127° [E III **6** 1255]) mit $AlCl_3$ auf 140° erhalten worden (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 339).

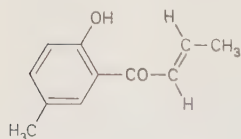
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 174°): *Sen, Mi*.

4-Hydroxy-1-methyl-3-crotonoyl-benzol, 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1), 6-Hydroxy-3-methyl-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$ (vgl. E II 160).

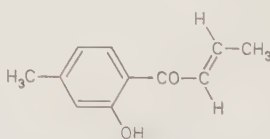
1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2t)-on-(1), 2'-hydroxy-5'-methyl-trans-crotonophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV.

Ein Präparat (Kp_{10} : 166°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von *trans*(?) -Crotonsäure-*p*-tolylester (Kp_{13} : 133° [E III **6** 1365]) mit $AlCl_3$ auf 140° erhalten worden (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 339).

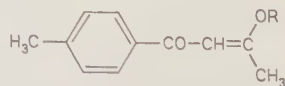
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 178°): *Sen, Mi*.



IV



V



VI

3-Hydroxy-1-methyl-4-crotonoyl-benzol, 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1), 2-Hydroxy-4-methyl-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$.

1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1), 2'-hydroxy-4'-methyl-trans-crotonophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V.

Ein Präparat (K_{P10} : 155°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von *trans*(?)-Crotonsäure-*m*-tolylester (K_{P12} : $135-137^\circ$ [E III 6 1306]) mit $AlCl_3$ auf 140° erhalten worden (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. 26 [1949] 339).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 167°): Sen, Mi.

3-Hydroxy-1-oxo-1-*p*-tolyl-buten-(2), 3-Hydroxy-1-*p*-tolyl-buten-(2)-on-(1), β -Hydroxy-4-methyl-crotonophenon $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VI (R = H), s. E III 7 3513.

3-Äthoxy-1-oxo-1-*p*-tolyl-buten-(2), 3-Äthoxy-1-*p*-tolyl-buten-(2)-on-(1), β -Äthoxy-4-methyl-crotonophenon, 3-ethoxy-4'-methylcrotonophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VI (R = C_2H_5).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (K_{P15} : 163° ; n_D^{25} : 1,5510) ist beim Erwärmen von 1-*p*-Tolyl-butandion-(1,3) mit Orthoameisensäure-triäthylester und wenig $FeCl_3$ in Äthanol erhalten worden (Basu, J. Indian chem. Soc. 8 [1931] 119, 125).

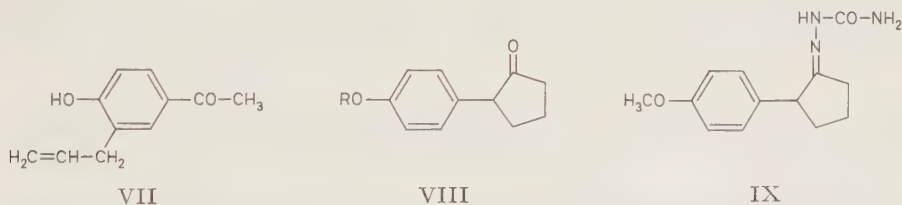
Beim Behandeln mit der Natrium-Verbindung des Cyanessigsäure-amids in Äthanol sowie beim Erwärmen mit Cyanessigsäure-amid unter Zusatz von Diäthylamin in Äthanol ist 2-Oxo-4-methyl-6-*p*-tolyl-1,2-dihydro-pyridin-carbonitril-(3), beim Erwärmen mit Hydroxylamin in wss.-äthanol. NaOH ist 5-Methyl-3-*p*-tolyl-isoxazol erhalten worden.

4-Hydroxy-3-allyl-1-acetyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-allyl-phenyl]-äthanon-(1), 4-Hydroxy-3-allyl-acetophenon, 3'-allyl-4'-hydroxyacetophenone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Allyloxy-phenyl]-äthanon-(1) unter Kohlendioxyd auf $200-210^\circ$ (Arnold, McCool, Am. Soc. 64 [1942] 1315).

Krystalle (aus wss. Me.); F: $115-116^\circ$.

Beim Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure entsteht 2-Methyl-5-acetyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]furan.



4-Hydroxy-1-[2-oxo-cyclopentyl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopentanon-(2) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H).

($\pm$)-4-Methoxy-1-[2-oxo-cyclopentyl]-benzol, ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(2), ($\pm$)-2-(*p*-methoxyphenyl)cyclopentanone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = CH_3).

B. In geringer Menge neben 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(3) beim Erwärmen von opt.-inakt. 2,3-Epoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentan (K_{P3} : $130-135^\circ$; n_D^{25} : 1,5469) mit $ZnCl_2$ unter 40 Torr auf 100° (Winternitz, Mousseron, Bl. 1949 713, 718).

Als Semicarbazon (s. u.) isoliert.

($\pm$)-4-Methoxy-1-[2-semicarbazono-cyclopentyl]-benzol, ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon, ($\pm$)-2-(*p*-methoxyphenyl)cyclopentanone semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(2) (Winternitz, Mousseron, Bl. 1949 713, 718).

Krystalle (aus A.); F: 206° .

($\pm$)-4-Hydroxy-1-[3-oxo-cyclopentyl]-benzol, ($\pm$)-1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopentanon-(3), ($\pm$)-3-(*p*-hydroxyphenyl)cyclopentanone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Hydrierung von 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) in Dioxan an

Palladium/Kohle unter Druck (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **67** [1945] 286, 289). Durch Erhitzen von (+)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(3) mit wss. HBr und Essigsäure unter Kohlendioxyd (*Wilds, Jo.*; *Winternitz, Mousseron*, Bl. **1949** 713, 718).

Krystalle (aus CCl_4); F: 111–112° [kor.] (*Wilds, Jo.*), 110–111° (*Win., Mou.*).

Benzoyl-Derivat (F: 125–126° [kor.]): *Wilds, Jo.*

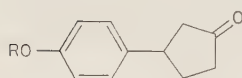
(±)-4-Methoxy-1-[3-oxo-cyclopentyl]-benzol, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentan-3-on-(3), (±)-3-(p-methoxyphenyl)cyclopentanone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Durch Hydrierung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) in Dioxan an Palladium/Kohle unter Druck (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **67** [1945] 286, 288). Neben geringen Mengen 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(2) beim Erwärmen von opt.-inakt. 2,3-Epoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentan (K_p: 130–135°; n_D^{25} : 1,5469) mit $ZnCl_2$ unter 40 Torr auf 100° (*Mousseron, Winternitz*, C. r. **229** [1949] 56; *Winternitz, Mousseron*, Bl. **1949** 713, 718).

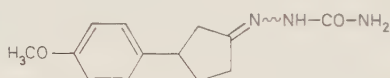
Prismen (aus PAe.) (*Wilds, Jo.*). F: 47–49° (*Wilds, Jo.*; *Mou., Win.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 183,5–185,5° [kor.] bzw. F: 183–184°): *Wilds, Jo.*; *Win., Mou.*; Semicarbazon s. u.

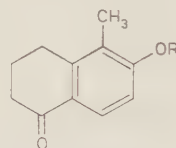
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (*Wilds, Jo.*).



X



XI



XII

(±)-4-Methoxy-1-[3-semicarbazono-cyclopentyl]-benzol, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(3)-semicarbazon, (±)-3-(p-methoxyphenyl)cyclopentanone semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel XI.

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(3) (*Mousseron, Winternitz*, C. r. **229** [1949] 56; *Winternitz, Mousseron*, Bl. **1949** 713, 718).

Krystalle (aus A.) (*Wi., Mou.*). F: 187–189° (*Wi., Mou.*), 187° (*Mou., Wi.*).

2-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-tetralin, 6-Hydroxy-5-methyl-3,4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

2-Methoxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-oxo-5-methyl-tetralin, 6-Methoxy-5-methyl-3,4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln des aus 4-[3-Methoxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Ruzicka, Hofmann*, Helv. **20** [1937] 1155, 1163). Durch Behandeln von 6-Methoxy-5-methyl-tetralin mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure unterhalb 20° (*Martin, Robinson*, Soc. **1943** 491, 493; *Johnson, Glenn*, Am. Soc. **71** [1949] 1087, 1091).

Krystalle (aus Bzn. oder Me.); F: 114–115° [kor.] (*Ru., Ho.*), 112–113° (*Ma., Ro.*), 109,5–111° (*Jo., Gl.*). Bei 110°/0,1 Torr sublimierbar (*Ma., Ro.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 249–250°): *Cornforth, Cornforth, Robinson*, Soc. **1942** 689; *Ma., Ro.*

3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-tetralin, 7-Hydroxy-5-methyl-3,4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-hydroxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure mit konz. Schwefelsäure (*Solow'ewa, Preobraschenskii*, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 60, 62; C. A. **1946** 1820). Neben 4-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure beim Behandeln von 3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(4) in wss. H_2SO_4 mit überhitztem Wasserdampf bei 140–150° (*Šo., Pr.*).

Hellgelbe Nadeln (aus W.); F: 161—162,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel I (R = CH_3).

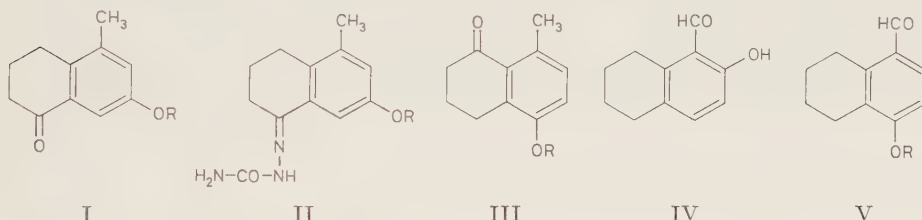
Diese Konstitution kommt auch einer von *Buu-Hoi*, *Cagniant* (C. r. **214** [1942] 115) als **3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-4-tert-butyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-tert-butyl-tetralin)** beschriebenen Verbindung zu (*Cagniant*, *Cagniant*, Bl. **1956** 1152, 1162 Anm.).

B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure mit P_2O_5 in Benzol (*Ruzicka*, *Sternbach*, Helv. **23** [1940] 355, 360). Durch Behandeln des aus 4-[4-Methoxy-2-methyl-5-tert-butyl-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol (*Buu-Hoi*, *Ca.*).

Krystalle (aus Ae. + Pentan oder aus wss. A.); F: 57—57,5° (*Ru., St.*), 57° (*Buu-Hoi*, *Ca.*).

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts unter 12 Torr entsteht 7-Methoxy-1.5-dimethyl-3.4-dihydro-naphthalin (*Ru., St.*).

Semicarbazon s. u.



3-Hydroxy-5-semicarbazono-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-semicarbazono-5-methyl-tetralin, 7-Hydroxy-5-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-hydroxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{12}H_{16}N_3O_2$, Formel II (R = H).

B. Aus 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-tetralin (*Śolow'ewa*, *Preobraschenškiŭ*, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 60, 63).

Goldgelbe Nadeln (aus A.); F: 239—240° [Zers.].

3-Methoxy-5-semicarbazono-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-tetralin (*Buu-Hoi*, *Cagniant*, C. r. **214** [1942] 115). F: 227—230°.

4-Hydroxy-8-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-4-oxo-5-methyl-tetralin, 5-Hydroxy-8-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

4-Methoxy-8-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-4-oxo-5-methyl-tetralin, 5-Methoxy-8-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 5-methoxy-8-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-buttersäure mit P_2O_5 in Benzol (*Paranjpe*, *Phalnikar*, *Nargund*, J. Univ. Bombay **11**, Tl. 3A [1942/43] 124, 126). $K_{P_{50}}$: 195°.

2-Hydroxy-1-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-5-formyl-tetralin, 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1), 2-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthaldehyde $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV.

Diese Konstitution kommt auch der E II 160 als 2-Hydroxy-1-formyl-5.6.7.8-

tetrahydro-naphthalin oder 3-Hydroxy-2-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin beschriebenen Verbindung zu (Arnold, Zaugg, Sprung, Am. Soc. 63 [1941] 1314).

B. Neben 7-Oxo-4a-dichlormethyl-1.2.3.4.4a.7-hexahydro-naphthalin und geringen Mengen 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) beim Erwärmen von 6-Hydroxy-tetralin mit wss. NaOH und Chloroform auf 70—75° (Woodward, Am. Soc. 62 [1940] 1208, 1210; *Ar., Zaugg, Sp.*).

Krystalle (aus wss. A.) (*Ar., Zaugg, Sp.*). F: 86—87° (*Ar., Zaugg, Sp.*), 80—82° (*Woo., l. c. S. 1210*).

4-Hydroxy-1-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-formyl-tetralin, 4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V (R = H) (H 135).

4-Methoxy-1-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-5-formyl-tetralin, 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1), 4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthaldehyde $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V (R = CH₃) (H 135).

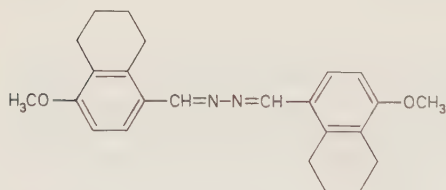
B. Durch Erwärmen von 5-Methoxy-tetralin mit N-Methyl-formanilid und POCl₃ und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser (*Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807 693 [1928]; I.G. Farbenind., F.P. 648 069 [1928]*).

Nadeln (aus wss. A.); F: 59—60°.

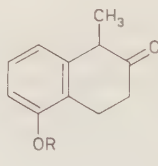
Bis-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1)-azin, 4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthaldehydeazine $C_{24}H_{28}N_2O_2$, Formel VI.

B. Aus 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) (*Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807 693 [1928]; I.G. Farbenind., F.P. 648 069 [1928]*).

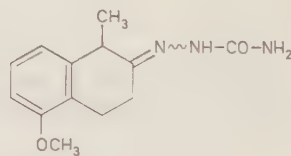
F: 210—211°.



VI



VII



VIII

(±)-5-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-5-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-tetralin, (±)-5-Hydroxy-1-methyl-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), (±)-5-hydroxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 6-Methoxy-5-methyl-naphthol-(1) in flüssigem Ammoniak und Äthanol mit Natrium und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (*Cornforth, Robinson, Soc. 1946 676, 677*).

Blättchen (aus Bzl.); F: 127—128°.

(±)-5-Methoxy-2-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-5-Methoxy-2-oxo-1-methyl-tetralin, (±)-5-Methoxy-1-methyl-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), (±)-5-methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 5-Methoxy-2-oxo-tetralin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Cornforth, Robinson, Soc. 1946 676, 678, 1949 1855, 1856, 1861*). Durch Erwärmen von (±)-5-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-tetralin mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Co., Ro., Soc. 1946 678*).

Krystalle; F: 42—43° (*Co., Ro., Soc. 1949 1861*). $Kp_{0,5}$: 120° (*Co., Ro., Soc. 1949 1861*); $Kp_{0,1}$: 102° (*Co., Ro., Soc. 1946 678*). $n_D^{16,5}$: 1,5559 (*Co., Ro., Soc. 1946 678*).

Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit Methyl-diäthyl-[3-oxo-butyl]-ammoniumjodid und Kaliumäthylat in Äthanol unter Stickstoff entsteht 8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren (*Co., Ro., Soc. 1949 1861; s. a. Co., Ro., Soc. 1946 678*).

(±)-5-Methoxy-2-semicarbazono-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-5-Methoxy-2-semicarbazono-1-methyl-tetralin, (±)-5-Methoxy-1-methyl-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2)-semicarbazono, (±)-5-methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel VIII.

B. Aus (±)-5-Methoxy-2-oxo-1-methyl-tetralin (Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. 1942 689; Cornforth, Robinson, Soc. 1946 676, 678).

Prismen (aus A.); F: 188–190°.

3-Hydroxy-2-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-6-formyl-tetralin, 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2), 3-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) mit Essigsäure und wss. HBr (Hunsberger et al., Am. Soc. 80 [1958] 3294, 3299). Durch Hydrierung von 3-Acetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2)-chlorid in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat (Arnold, Zaugg, Sprung, Am. Soc. 63 [1941] 1314).

Krystalle (aus Me.) (Ar., Zaugg, Sp.). F: 56,5–57,5° (Ar., Zaugg, Sp.), 55,2–56,4° (Hu. et al.).

Oxim s. u.

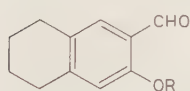
3-Methoxy-2-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-6-formyl-tetralin, 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2), 3-methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

Konstitution: Hunsberger et al., Am. Soc. 80 [1958] 3294, 3295.

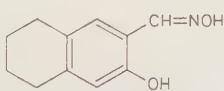
B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-tetralin mit N-Methyl-formanilid und $POCl_3$ und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser (Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807693 [1928]; I.G. Farbenind., F.P. 648069 [1928]; Hu. et al.).

Krystalle (aus wss. A.); F: 52–53° (Gen. Aniline Works; I.G. Farbenind.), 51,6–52° (Hu. et al.).

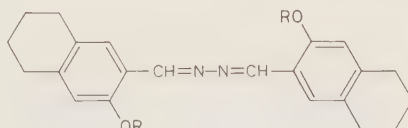
Azin s. u.



IX



X



XI

3-Äthoxy-2-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Äthoxy-6-formyl-tetralin, 3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2), 3-äthoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IX (R = C_2H_5).

Bezüglich der Konstitutionszuordnung vgl. Hunsberger et al., Am. Soc. 80 [1958] 3294, 3295.

B. Durch Erwärmen von 6-Äthoxy-tetralin mit N-Methyl-formanilid und $POCl_3$ und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser (Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807693 [1928]; I.G. Farbenind., F.P. 648069 [1928]).

F: 62–63°.

Azin s. S. 844.

3-Hydroxy-2-formohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-6-formohydroximoyl-tetralin, 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2)-oxim, 3-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde oxime $C_{11}H_{13}NO_2$, Formel X.

B. Aus 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (Arnold, Zaugg, Sprung, Am. Soc. 63 [1941] 1314).

F: 105,5–106,5°.

Bis-[3-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-methylen]-hydrazin, 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2)-azin, 3-methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde azine $C_{24}H_{28}N_2O_2$, Formel XI (R = CH_3).

B. Aus 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (Gen. Aniline Works, U.S.P.

1807693 [1928]; *I.G. Farbenind.*, F.P. 648069 [1928]).

F: 237—238°.

Bis-[3-äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-methylen]-hydrazin, 3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2)-azin, 3-ethoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthaldehyde azine $C_{26}H_{32}N_2O_2$, Formel XI ($R = C_2H_5$).

B. Aus 3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (*Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1807693 [1928]; *I.G. Farbenind.*, F.P. 648069 [1928]).

F: 215°.

(±)-7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-tetralin, (±)-7-Hydroxy-2-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XII ($R = H$).

(±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-tetralin, (±)-7-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-7-methoxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$).

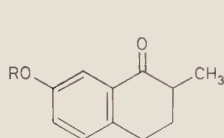
B. Durch Erwärmen von (±)-2-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure mit P_2O_5 in Benzol (*Mitter, De*, J. Indian chem. Soc. **16** [1939] 199, 204).

Kp₅: 150—152°.

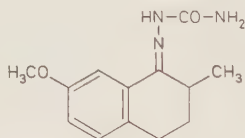
(±)-7-Methoxy-1-semicarbazono-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Methoxy-1-semicarbazono-2-methyl-tetralin, (±)-7-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, (±)-7-methoxy-2-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-tetralin (*Mitter, De*, J. Indian chem. Soc. **16** [1939] 199, 204).

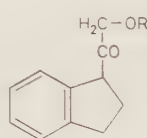
Bräunliche Krystalle (aus A.); F: 197°.



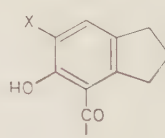
XII



XIII



XIV



XV

2-Hydroxy-1-oxo-1-[indanyl-(1)]-äthan, 1-Glykoly-Indan, 2-Hydroxy-1-[indanyl-(1)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[indanyl-(1)]-keton $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XIV ($R = H$).

(±)-2-Acetoxy-1-oxo-1-[indanyl-(1)]-äthan, (±)-2-Acetoxy-1-[indanyl-(1)]-äthanon-(1), (±)-Acetoxymethyl-[indanyl-(1)]-keton, (±)-acetoxymethyl indan-1-yl ketone $C_{13}H_{14}O_3$, Formel XIV ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von (±)-Indan-carbonsäure-(1)-chlorid mit Diazomethan in Äther bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure (*Knowles, Kuck, Elderfield*, J. org. Chem. **7** [1942] 374, 378).

Kp_{0,5}: 135°. n_D^{20} : 1,5287.

5-Hydroxy-4-acetyl-indan, 1-[5-Hydroxy-indanyl-(4)]-äthanon-(1), Methyl-[5-hydroxy-indanyl-(4)]-keton, 5-hydroxyindan-4-yl methyl ketone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XV ($X = H$).

B. Aus 1-[6-Brom-5-hydroxy-indanyl-(4)]-äthanon-(1) sowie aus einer Verbindung $C_{11}H_{11}BrO_2$ vom F: 115° (s. E III 6 2430 im Artikel 6-Brom-5-acetoxy-indan) durch Erwärmen mit wss. NaOH (2%ig) und Zink-Pulver (*Baker*, Soc. **1937** 476, 479).

Gelbliche Prismen (aus wss. A.); F: 124,5°.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine grünliche, beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine citronengelbe Färbung auf.

Kupfer-Salz. In Chloroform mit grüner Farbe löslich.

6-Brom-5-hydroxy-4-acetyl-indan, 1-[6-Brom-5-hydroxy-indanyl-(4)]-äthanon-(1), Methyl-[6-brom-5-hydroxy-indanyl-(4)]-keton, 6-bromo-5-hydroxyindan-4-yl methyl ketone $C_{11}H_{11}BrO_2$, Formel XV (X = Br).

B. Durch Erwärmen von 6-Brom-5-acetoxy-indan mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Baker*, Soc. **1937** 476, 478).

Gelbe Prismen (aus PAe.); F: 102—103°.

6-Hydroxy-5-acetyl-indan, 1-[6-Hydroxy-indanyl-(5)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-indanyl-(5)]-keton, 6-hydroxyindan-5-yl methyl ketone $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von 5-Acetoxy-indan mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Baker*, Soc. **1937** 476, 478).

Nadeln (aus PAe.); F: 59,5° (*Ba.*).

Beim Erwärmen mit wss. NaOH und Zink-Pulver entsteht 2.3-Bis-[6-hydroxy-indanyl-(5)]-butandiol-(2.3) (F: 122°) (*Baker, McGowan*, Soc. **1937** 559, 561).

Äthanol. Lösungen färben sich beim Behandeln mit $FeCl_3$ violettblau (*Ba.*).

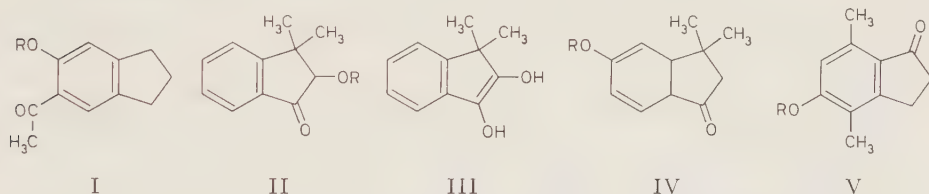
Natrium-Salz. In wss. NaOH schwer löslich (*Ba.*).

Kupfer-Salz. In Chloroform mit grüner Farbe löslich (*Ba.*).

6-Acetoxy-5-acetyl-indan, 1-[6-Acetoxy-indanyl-(5)]-äthanon-(1), Methyl-[6-acetoxy-indanyl-(5)]-keton, 6-acetoxyindan-5-yl methyl ketone $C_{13}H_{14}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 1-[6-Hydroxy-indanyl-(5)]-äthanon-(1) (*Baker*, Soc. **1937** 476, 478; *Baker, McGowan*, Soc. **1937** 559, 561) oder von opt.-inakt. 2.3-Bis-[6-hydroxy-indanyl-(5)]-butandiol-(2.3) (F: 122°) (*Ba., McG.*) mit Acetanhydrid.

Tafeln (aus PAe.); F: 88°.



(±)-2-Hydroxy-3-oxo-1.1-dimethyl-indan, (±)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-indanon-(3), (±)-2-hydroxy-3,3-dimethylindan-1-one $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (R = H), und **2.3-Dihydroxy-1.1-dimethyl-inden, 1.1-Dimethyl-indendiold-(2.3), 1,1-dimethylindene-2,3-diol** $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III.

Die nachstehend beschriebene Verbindung ist vermutlich als (±)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) zu formulieren (*Koelsch, LeClaire*, J. org. Chem. **6** [1941] 516, 523, 529).

B. Aus 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) bei der Bestrahlung von Lösungen in Methanol, Äthanol oder Isopropylalkohol mit Sonnenlicht (*Koe., LeCl.*).

Prismen (aus Ae. + Bzn.), F: 111—115°; die Schmelze ist orangefarben.

Wenig beständig. Beim Erhitzen auf Siedetemperatur bilden sich 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) und 2.3-Dihydroxy-1.1-dimethyl-indan (als Dibenzoyl-Derivat [F: 87°] isoliert). Beim Behandeln mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther sind 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-indandiold-(2.3) (F: 126°) und eine ölige Substanz erhalten worden (*Koe., LeCl.*, l. c. S. 523).

(±)-2-Acetoxy-3-oxo-1.1-dimethyl-indan, (±)-2-Acetoxy-1.1-dimethyl-indanon-(3), (±)-2-acetoxy-3,3-dimethylindan-1-one $C_{13}H_{14}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1.1-Dimethyl-indanon-(3) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure (*Criegee, Klönk*, A. **564** [1949] 1,7).

Krystalle (aus Me.); F: 74°.

Beim Behandeln mit 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) und $Ba(OH)_2$ in Methanol ist ein als Verbindung von Barium-[1.1-dimethyl-indendiold-(2.3)] mit 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) angesehenes Komplexsalz $BaC_{22}H_{20}O_4$ (s. E III 7 3608 im Artikel 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3)) erhalten worden.

6-Hydroxy-3-oxo-1.1-dimethyl-indan, 6-Hydroxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV ($R = H$).

6-Methoxy-3-oxo-1.1-dimethyl-indan, 6-Methoxy-1.1-dimethyl-indanon-(3), 5-methoxy-3,3-dimethylindan-1-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Anisol mit 3-Methyl-crotonsäure-chlorid (3.3-Dimethyl-acryloylchlorid) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unterhalb 5° (Buu-Hoi, Royer, Bl. 1947 812, 815).

Krystalle; F: ca. 27° . Kp_{16} : $175-176^\circ$. $n_D^{15.5}$: 1,5750.

5-Hydroxy-1-oxo-4.7-dimethyl-indan, 5-Hydroxy-4.7-dimethyl-indanon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V ($R = H$).

5-Methoxy-1-oxo-4.7-dimethyl-indan, 5-Methoxy-4.7-dimethyl-indanon-(1), 5-methoxy-4.7-dimethylindan-1-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer kalten Lösung von 3-Chlor-1-[4-methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propanon-(1) in Essigsäure mit konz. Schwefelsäure und anschliessendes Erwärmen (Fieser, Lothrop, Am. Soc. 58 [1936] 2050, 2053).

Nadeln (aus Eg.); F: $163-165^\circ$.

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI (vgl. E II 162).

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3), 1-(p-methoxyphenyl)hex-1-en-3-one $C_{13}H_{16}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3) $C_{13}H_{16}O_2$ vom F: 42° , vermutlich 1f-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3), Formel VII.

Bezüglich der Konfiguration vgl. Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995.

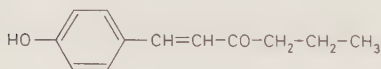
B. Aus 4-Methoxy-benzaldehyd und Pentanon-(2) durch 11-tägiges Schütteln mit wss. NaOH (Friedmann, J. pr. [2] 145 [1936] 321, 328) sowie durch Behandeln einer Äthanol-Lösung mit wss. NaOH (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1456).

Krystalle (aus A. oder E.); F: 42° (Gh.), $40-41^\circ$ (Fr.).

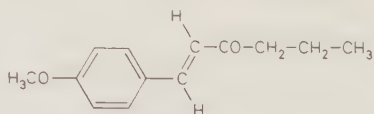
Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Palladium/Bariumsulfat entsteht 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexanon-(3) (Fr., l. c. S. 330, 333).

Charakterisierung durch Überführung in 3-Propyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (F: 190° [kor.]): Fr.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (Fr.).



VI



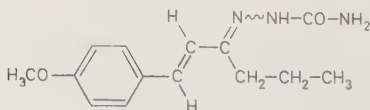
VII

3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3)-semicarbazon, 1-(p-methoxyphenyl)hex-1-en-3-one semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$.

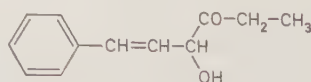
1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{14}H_{19}N_3O_2$ vom F: 174° , vermutlich 1f-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3)-semicarbazon, Formel VIII.

B. Aus 1f(?)-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3) (F: 42°) (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1456).

Krystalle; F: $173-174^\circ$. Die Krystalle färben sich beim Aufbewahren hellgelb und werden im Sonnenlicht wieder farblos.



VIII



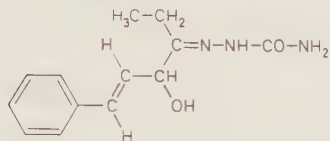
IX

3-Hydroxy-4-oxo-1-phenyl-hexen-(1), 3-Hydroxy-1-phenyl-hexen-(1)-on-(4) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IX.

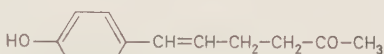
3-Hydroxy-4-semicarbazono-1-phenyl-hexen-(1), 3-Hydroxy-1-phenyl-hexen-(1)-on-(4)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$.

(±)-**3-Hydroxy-1*t*-phenyl-hexen-(1)-on-(4)-semicarbazon**, (±)-*4-hydroxy-6*t*-phenyl-hex-5-en-3-one semicarbazone* $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel X.

Eine Verbindung (Krystalle [aus wss. A.]; F: 195°), für die diese Konstitution angenommen wird (die Positionen der Hydroxy-Gruppe und der C,C-Doppelbindung sind nicht bewiesen), ist beim Behandeln von (±)-3-Hydroxy-1*t*-phenyl-buten-(1)-säure-(4)-nitril mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit wss. H_2SO_4 und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol erhalten worden (*Willstaedt*, Svensk kem. Tidskr. **53** [1941] 416, 421).



X



XI

5-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(5), 6-(p-hydroxyphenyl)hex-5-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XI.

1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(5) $C_{12}H_{14}O_2$ vom F: 70°.

Isolierung aus dem Harn von Kaninchen nach Verfütterung von 1*t*-Phenyl-hexadien-(1,3*t*)-on-(5): *Fischer*, *Bielig*, Z. physiol. Chem. **266** [1940] 73, 97.

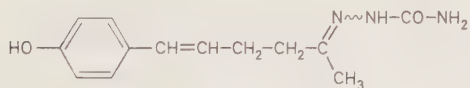
Blättchen (aus W. oder Bzl.); F: 69—70°.

5-Semicarbazono-1-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(5)-semicarbazon, 6-(p-hydroxyphenyl)hex-5-en-2-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel XII.

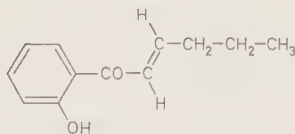
1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(5)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$ vom F: 171°.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Fischer*, *Bielig*, Z. physiol. Chem. **266** [1940] 73, 98).

Krystalle (aus E.); F: 170—171°.



XII



XIII

1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(2), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) $C_{12}H_{14}O_2$.

1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexen-(2*t*)-on-(1), 2'-hydroxyhex-2*t*-enophenone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XIII.

Ein Präparat (Kp_1 : 136°; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfrärbung reagierend), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Hexen-(2*t*?)-säure-(1)-phenylester (E III 6 604) mit $AlCl_3$ erhalten worden (*Sen*, *Misra*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 158°): *Sen*, *Mi*.

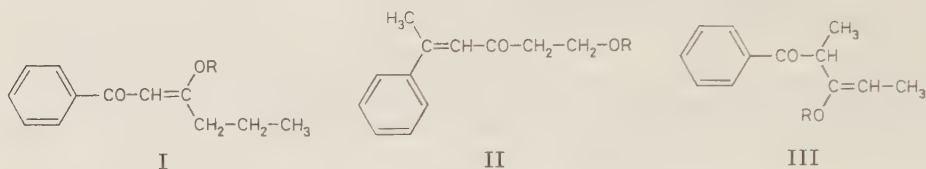
3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-hexen-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-hexen-(2)-on-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel I (R = H), s. E III 7 3520.

3-Acetoxy-1-oxo-1-phenyl-hexen-(2), 3-Acetoxy-1-phenyl-hexen-(2)-on-(1), 3-acetoxyhex-2-enophenone $C_{14}H_{16}O_3$, Formel I (R = $CO-CH_3$).

Ein Präparat (Kp_2 : 136—139°; D_{20}^{20} : 1,093; n_D^{20} : 1,5460) von ungewisser konfigurativer

Einheitlichkeit ist bei 3-tägigem Behandeln von 1-Phenyl-hexandion-(1.3) (E III 7 3520) mit Acetylchlorid und Pyridin erhalten worden (Roll, Adams, Am. Soc. **53** [1931] 3469, 3474).

Bildung von 1-Phenyl-hexanol-(1) und 1-Acetoxy-1-phenyl-hexan bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin: Roll, Ad.



6-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-hexen-(2), 6-Hydroxy-2-phenyl-hexen-(2)-on-(4) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II (R = H).

6-Methoxy-4-oxo-2-phenyl-hexen-(2), 6-Methoxy-2-phenyl-hexen-(2)-on-(4), 1-methoxy-5-phenylhex-4-en-3-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH₃).

Ein Präparat ($Kp_{0,5}$: 117°; D_4^{20} : 1,043; n_D^{20} : 1,5558) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erwärmen von (±)-2-Methoxy-2-phenyl-hexen-(5)-in-(3) oder von (±)-2-Phenyl-hexen-(5)-in-(3)-ol-(2) mit Methanol und HgSO₄ erhalten worden (Nasarow, Kotljarewskii, Ž. obšč. Chim. **18** [1948] 903, 907; C. A. **1949** 118).

3-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1-phenyl-penten-(3), 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-penten-(3)-on-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III (R = H), s. 2-Methyl-1-phenyl-pentan=dion-(1.3) (E III 7 3522).

(±)-3-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1-phenyl-penten-(3), (±)-3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-penten-(3)-on-(1), (±)-3-methoxy-2-methylpent-3-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH₃).

Ein Präparat (Kp_8 : 133,5–135,5°; n_D^{20} : 1,5287) von ungewisser Einheitlichkeit ist beim Behandeln von opt.-inakt. [3-Nitro-1.2-dimethyl-cyclopropyl]-phenyl-keton (F: 86° [E III 7 1470]) mit Natriummethylat in Methanol erhalten worden (Smith, Engelhardt, Am. Soc. **71** [1949] 2671, 2675).

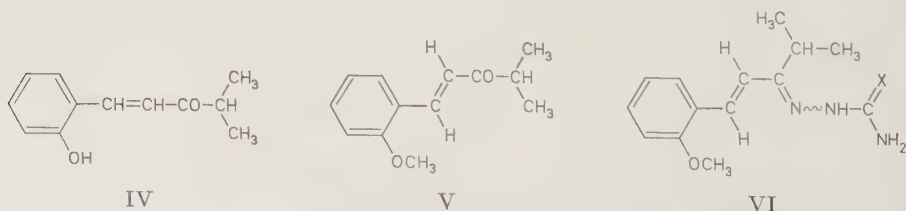
Bildung von 3-Oxo-2-methyl-3-phenyl-propionsäure-methylester und Acetaldehyd beim Behandeln einer Lösung in Äthylbromid mit Ozon bei –20° und anschliessend mit heissem Wasser und Zink-Pulver: Sm., En.

3-Oxo-2-methyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(4), 2-Methyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV (vgl. E II 162).

3-Oxo-2-methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4), 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3) $C_{13}H_{16}O_2$.

2-Methyl-5t-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3), 1t-(o-methoxyphenyl)-4-methyl=pent-1-en-3-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel V.

Ein Präparat (Kp_{20} : 186–187°; D_4^{24} : 1,010), in dem vermutlich dieses Keton vorgelegen hat (bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995), ist beim Behandeln von 2-Methoxy-benzaldehyd mit 2-Methyl-butanon-(3) in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH erhalten worden (Gheorghiu, Bl. [4] **53** [1933] 1442, 1462).



3-Semicarbazono-2-methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4), 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 1-(o-methoxyphenyl)-4-methylpent-1-en-3-one semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$.

2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon $C_{14}H_{19}N_3O_2$ vom F: 181° , vermutlich **2-Methyl-5t-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon**, Formel VI (X = O).

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton-Präparat (Gheorghiu, Bl. [4] **53** [1933] 1442, 1462).

Krystalle; F: $179-181^\circ$.

3-Thiosemicarbazono-2-methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4), 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-thiosemicarbazon, 1-(o-methoxyphenyl)-4-methylpent-1-en-3-one thiosemicarbazone $C_{14}H_{19}N_3OS$.

2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-thiosemicarbazon $C_{14}H_{19}N_3OS$ vom F: 135° , vermutlich **2-Methyl-5t-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-thiosemicarbazon**, Formel VI (X = S).

B. Aus dem im Artikel **2-Methyl-5t-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)** (S. 848) beschriebenen Keton-Präparat (Gheorghiu, Bl. [5] **1** [1934] 97, 102).

Farblose Nadeln (aus A.) vom F: $134-135^\circ$, die sich beim Erwärmen sowie bei der Einwirkung von Licht gelb färben.

2-Hydroxy-3-oxo-2-methyl-5-phenyl-penten-(4), 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3), 4-hydroxy-4-methyl-1-phenylpent-1-en-3-one $C_{12}H_{14}O_2$.

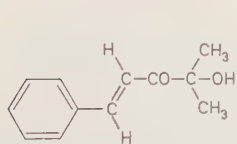
2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$ vom F: 40° , vermutlich **2-Hydroxy-2-methyl-5t-phenyl-penten-(4)-on-(3)**, Formel VII (E II 162; dort auch als $[\alpha$ -Oxy-isopropyl]-styryl-keton bezeichnet).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

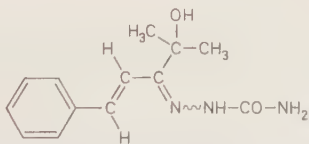
B. Durch 3-tägiges Behandeln von Benzaldehyd mit 2-Hydroxy-2-methyl-butanon-(3) und Natriummethylat in Methanol (Nasarow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1948** 107, 113; C. A. **1948** 7737; vgl. E II 162).

Gelbe Krystalle; F: $39-40^\circ$; $K_{P_{11}}$: $159-161^\circ$; n_D^{20} : 1,5760 (Na.).

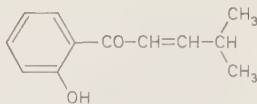
Beim Erhitzen mit wss. Phosphorsäure (D: 1,7) auf 120° entsteht 3-Oxo-2,2-dimethyl-5-phenyl-tetrahydro-furan (Na.).



VII



VIII



IX

2-Hydroxy-3-semicarbazono-2-methyl-5-phenyl-penten-(4), 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 4-hydroxy-4-methyl-1-phenylpent-1-en-3-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$.

2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon $C_{13}H_{17}N_3O_2$ vom F: 178° , vermutlich **2-Hydroxy-2-methyl-5t-phenyl-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon**, Formel VIII.

B. Aus **2-Hydroxy-2-methyl-5t(?)**-phenyl-penten-(4)-on-(3) (F: 40°) (Nasarow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1948** 107, 113; C. A. **1948** 7737).

Krystalle (aus A.); F: 178° .

5-Oxo-2-methyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(3), 2-Methyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(3)-on-(5), 2'-hydroxy-4-methylpent-2-enophenone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IX.

Ein Präparat (K_{P_1} : 91° ; mit $FeCl_3$ unter Rotviolett-färbung reagierend) von ungewisser Einheitlichkeit ist beim Erwärmen von 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5)-phenylester (E III 6 604) mit $AlCl_3$ erhalten worden (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

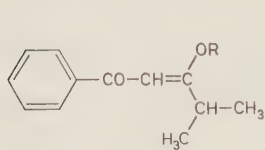
Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 201°): Sen, Mi.

3-Hydroxy-5-oxo-2-methyl-5-phenyl-penten-(3), 3-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(3)-on-(5) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel X ($R = H$), s. E III 7 3522.

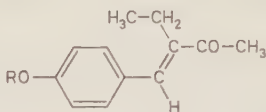
3-Methoxy-5-oxo-2-methyl-5-phenyl-penten-(3), 3-Methoxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(3)-on-(5), *3-methoxy-4-methylpent-2-enophenone* $C_{13}H_{16}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

Ein Präparat (Kp_8 : 141–143°; Kp_3 : 117–119°; n_D^{28} : 1,5482; in wss. NaOH [10%ig] schwer löslich; mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung unter Rotfärbung reagierend) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Behandeln von opt.-inakt. [3-Nitro-2,2-dimethyl-cyclopropyl]-phenyl-keton (F: 65,5–66,6° [E III 7 1470]) mit Natrium-methylat in Methanol erhalten worden (Smith, Engelhardt, Am. Soc. 71 [1949] 2671, 2673).

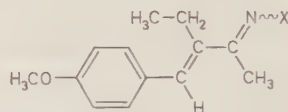
Bildung von Benzoesäure und Isobuttersäure-methylester beim Behandeln einer Lösung in Äthylbromid mit Ozon bei –30° und anschließend mit heissem Wasser und Zink-Pulver: *Sm.*, *En.*



X



XI



XII

3-Oxo-2-äthyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Äthyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-pentanon-(2), 3-ethyl-4-(p-hydroxyphenyl)-but-3-en-2-one $C_{12}H_{14}O_2$.

2-Äthyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{14}O_2$ vom F: 121°, vermutlich **2-Äthyl-1f-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel XI ($R = H$).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 2-Äthyl-1f-phenyl-buten-(1)-on-(3) (E III 7 1461).

B. Durch Behandeln eines Gemisches von 4-Hydroxy-benzaldehyd und Pentanon-(2) mit HCl (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] 19 [1930] 689, 690).

Hellgelbe Krystalle (aus wss. A.); F: 120–121°.

3-Oxo-2-äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2), 3-ethyl-4-(p-methoxyphenyl)-but-3-en-2-one $C_{13}H_{16}O_2$.

2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{13}H_{16}O_2$, dessen Semicarbazon bei 215° schmilzt, vermutlich **2-Äthyl-1f-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel XI ($R = CH_3$).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 2-Äthyl-1f-phenyl-buten-(1)-on-(3) (E III 7 1461).

B. Durch Behandeln eines Gemisches von 4-Methoxy-benzaldehyd und Pentanon-(2) mit HCl (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] 19 [1930] 689, 691; Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1457).

Kp_{16} : 173–174° (*Gh.*); Kp_{13} : 171–172° (*Iw.*, *Kato*).

3-Hydroxyimino-2-äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-oxim, 3-ethyl-4-(p-methoxyphenyl)but-3-en-2-one oxime $C_{13}H_{17}NO_2$.

2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim $C_{13}H_{17}NO_2$ vom F: 94°, vermutlich **2-Äthyl-1f-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim**, Formel XII ($X = OH$).

B. Aus 2-Äthyl-1f(?)-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Kp_{12} : 171–172°) (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] 19 [1930] 689, 691).

Krystalle (aus wss. A.); F: 93–94,5°.

3-Semicarbazono-2-äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-semicarbazon, 3-ethyl-4-(p-methoxyphenyl)but-3-en-2-one semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$.

2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{14}H_{19}N_3O_2$ vom F: 215° , vermutlich 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, Formel XII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 2-Äthyl-1[?]-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Kp₁₆: $173-174^\circ$) (Gheorghiu, Bl. [4] 53 [1933] 1442, 1457).

Blättchen (aus A.); F: $214-215^\circ$.

3-Thiosemicarbazono-2-äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-thiosemicarbazon, 3-ethyl-4-(p-methoxyphenyl)but-3-en-2-one thiosemicarbazone $C_{14}H_{19}N_3OS$.

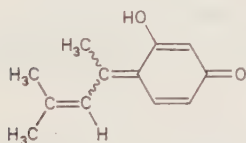
2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon $C_{14}H_{19}N_3OS$ vom F: 169° , vermutlich 2-Äthyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon, Formel XII (X = NH-CS-NH₂).

B. Aus 2-Äthyl-1[?]-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (Kp₁₆: $173-174^\circ$) (Gheorghiu, Bl. [5] 1 [1934] 97, 103).

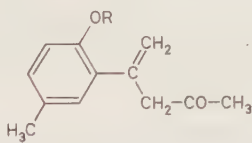
Krystalle (aus A.); F: $168-169^\circ$.

2-Hydroxy-4-oxo-1-[1.3-dimethyl-buten-(2)-yliden]-cyclohexadien-(2.5), 2-Hydroxy-1-[1.3-dimethyl-buten-(2)-yliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-(1,3-dimethylbut-2-en-ylidene)-3-hydroxycyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel I, und Tautomere.

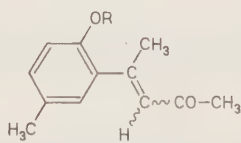
Eine als farbiges Kalium-Salz $KC_{12}H_{13}O_2$ und als Benzoyl-Derivat (F: 145°) isolierte Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist beim Behandeln einer als $(\pm)$ -2-Methyl-4-[2.4-dihydroxy-phenyl]-penten-(2)-ol-(4) angesehenen Verbindung (F: 153° [E III 6 6448]) mit äthanol. KOH (unter Luftzutritt) erhalten worden (Sen, Qudrat-i-Khuda, J. Indian chem. Soc. 7 [1930] 167, 171).



I



II



III

4-Oxo-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1), 2-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II (R = H), und 4-Oxo-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2), 2-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III (R = H).

4-Oxo-2-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1), 2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4), 4-(6-methoxy-m-tolyl)pent-4-en-2-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH₃), und 4-Oxo-2-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2), 2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4), 4-(6-methoxy-m-tolyl)pent-3-en-2-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH₃).

Eine Verbindung (oder mehrere Verbindungen), für die diese Formeln in Betracht gezogen werden, hat (haben) in Präparaten (Kp₄: 133° bzw. Kp₅: 135°) vorgelegen, die beim Erhitzen von 5-Oxo-3-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-säure-(1) (F: 101° bzw. F: 98°) auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (Gogte, Pr. Indian Acad. [A] 7 [1938] 214, 217, 226; Limaye, Bhave, J. Univ. Bombay 2, Tl. 2 [1933] 82, 83, 88) sowie beim Erhitzen von 5-Oxo-3-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-säure-(1) (F: 101°) oder von 6-Hydroxy-2-oxo-4-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-5-acetyl-2H-pyran (bezüglich der Konstitution dieser Verbindung vgl. Karmarkar, J. scient. ind. Res. India 20 B [1961] 409) mit wss. NaOH (Go.) erhalten und in Semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$ (F: 200° [Li., Bh.] bzw. Nadeln [aus A.], F: 169° [Go.]) übergeführt worden sind.

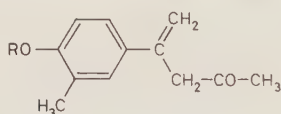
Bildung von 3-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-crotonsäure (F: 111°) beim Behandeln mit alkal. wss. NaOBr-Lösung: Go.

4-Oxo-2-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1), 2-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV (R = H), und **4-Oxo-2-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2), 2-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4)** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V (R = H).

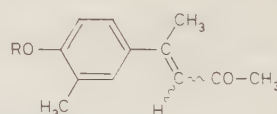
4-Oxo-2-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1), 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4), 4-(4-methoxy-m-tolyl)pent-4-en-2-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV (R = CH₃), und **4-Oxo-2-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2), 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4), 4-(4-methoxy-m-tolyl)pent-3-en-2-one** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel V (R = CH₃).

Eine Verbindung (oder mehrere Verbindungen), für die diese Formeln in Betracht gezogen werden, hat (haben) in Präparaten (Kp₄: 158° bzw. Kp₅: 145–150°) vorgelegen, die beim Erhitzen von 5-Oxo-3-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-säure-(1) (F: 139° bzw. F: 146°) auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (*Gogte*, Pr. Indian Acad. [A] 7 [1938] 214, 226, 227; *Limaye, Bhawe*, J. Univ. Bombay 2, Tl. 2 [1933] 82, 86, 88) sowie beim Erhitzen von 5-Oxo-3-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-säure-(1) (F: 139°) oder von 6-Hydroxy-2-oxo-4-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-5-acetyl-2H-pyran (bezüglich der Konstitution dieser Verbindung vgl. *Karmarkar*, J. scient. ind. Res. India 20 B [1961] 409) mit wss. NaOH (*Go.*) erhalten worden sind.

Beim Behandeln des Präparats vom Kp₄: 158° mit alkal. wss. NaOBr-Lösung ist eine Carbonsäure (Tafeln [aus Me.]) vom F: 193° erhalten worden (*Go.*). Überführung des Präparats vom Kp₅: 145–150° in ein Oxim $C_{13}H_{17}NO_2$ (F: 100°) und in ein Semicarbazon $C_{14}H_{19}N_3O_2$ (F: 205°): *Li., Bh.*



IV

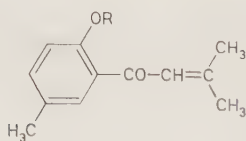


V

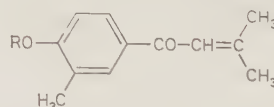
4-Oxo-2-methyl-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 6-Hydroxy-3.β-dimethyl-crotonophenon $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H) (E II 162; dort als 4-Oxy-1-methyl-3-[β.β-dimethyl-acryloyl]-benzol bezeichnet).

4-Oxo-2-methyl-4-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 6-Methoxy-3.β-dimethyl-crotonophenon, 2'-methoxy-3,5'-dimethylcrotonophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

Ein Präparat (Kp₁₂: 182–184°), in dem vielleicht diese Verbindung vorgelegen hat (vgl. dagegen das in ähnlicher Weise hergestellte 6-Methoxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) [S. 846]), ist beim Behandeln von 4-Methyl-anisol mit 3-Methyl-crotonsäure-chlorid (3.3-Dimethyl-acryloylchlorid) und AlCl₃ unterhalb 5° erhalten worden (*Darzens*, C. r. 211 [1940] 435).



VI



VII

4-Oxo-2-methyl-4-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 4-Hydroxy-3.β-dimethyl-crotonophenon $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VII (R = H).

4-Oxo-2-methyl-4-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2), 2-Methyl-4-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(4), 4-Methoxy-3.β-dimethyl-crotonophenon, 4'-methoxy-3,3'-dimethylcrotonophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

Eine Verbindung (F: 29,5°; Kp₁₂: 188–190°), der vielleicht diese Konstitution zukommt (vgl. dagegen das in ähnlicher Weise hergestellte 6-Methoxy-1.1-dimethyl-indan-

on-(3) [S. 846]), ist beim Behandeln von 2-Methyl-anisol mit 3-Methyl-crotonsäure-chlorid (3,3-Dimethyl-acryloylchlorid) und AlCl_3 unterhalb 5° erhalten worden (*Darzens*, C. r. **211** [1940] 435).

6-Hydroxy-1-allyl-3-propionyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-allyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Hydroxy-3-allyl-propiofenon, 3'-allyl-4'-hydroxypropiofenone $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel VIII.

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Allyloxy-phenyl]-propanon-(1) in *N.N*-Dimethyl-anilin auf $200-210^\circ$ (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 770).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 83° . In Äthanol leicht löslich.

4-Hydroxy-1-[2-oxo-cyclohexyl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexanon-(2) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IX (R = H).

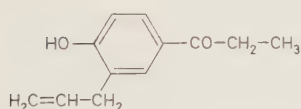
(±)-4-Methoxy-1-[2-oxo-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2), (±)-2-(p-methoxyphenyl)cyclohexanone $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Chlor-cyclohexanon-(1) mit 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches in Xylol (*Mueller*, May, Am. Soc. **71** [1949] 3313, 3315). Durch 3-tägiges Behandeln von 4-[Cyclohexen-(1)-yl]-anisol mit Peroxybenzoesäure in Äther bei -20° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure (*Goldschmidt*, *Veer*, R. **67** [1948] 489, 508).

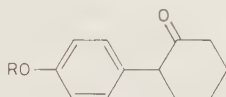
Krystalle (aus Bzn. oder PAe.); F: $88,5-89,5^\circ$ (*Mue.*, May), $86-89^\circ$ (*Go.*, *Veer*).

Beim Erwärmen mit 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid (1 Mol) in Äther, anschließenden Behandeln mit wss. NH_4Cl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid bilden sich 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1) und 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(2) (*Mue.*, May).

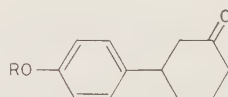
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $143-144^\circ$): *Mue.*, May.



VIII



IX



X

(±)-4-Hydroxy-1-[3-oxo-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexanon-(3) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel X (R = H).

In einer von *Banerjee* (J. Indian chem. Soc. **17** [1940] 573, 577) unter dieser Konstitution beschriebenen Verbindung (F: $159-161^\circ$) hat 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 1029) vorgelegen (*Chaudhuri*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 342).

(±)-4-Methoxy-1-[3-oxo-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3), (±)-3-(p-methoxyphenyl)cyclohexanone $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel X (R = CH_3).

In einer von *Banerjee* (J. Indian chem. Soc. **17** [1940] 573, 576) unter dieser Konstitution beschriebenen Verbindung (F: 83°) hat 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 1029) vorgelegen (*Chaudhuri*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 342, 344).

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(3) (F: 84°) mit CrO_3 in konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 60° (*Ch.*). Durch Hydrierung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Hilfe von Platin (*Ch.*). Durch Hydrierung von (±)-3-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) in Äthanol an Palladium (*Ch.*). Durch Erhitzen von (±)-3-[4-Methoxy-phenyl]-heptandisäure mit Acetanhydrid (*Ch.*).

Kp₁: $153-154^\circ$.

(±)-4-Methoxy-1-[3-semicarbazono-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3)-semicarbazon, (±)-3-(p-methoxyphenyl)cyclohexanone semicarbazone $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel I.

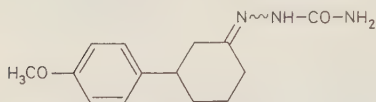
B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3) (*Chaudhuri*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 343).

Prismen (aus A.); F: $193-194^\circ$.

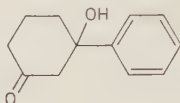
(±)-3-Oxo-1-hydroxy-1-phenyl-cyclohexan, (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-phenylcyclohexanone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II.

B. Neben 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und 1.3-Diphenyl-cyclohexadien-(1.3) beim Behandeln von Cyclohexandion-(1.3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Woods, Tucker, Am. Soc.* **70** [1948] 2174, 2175).

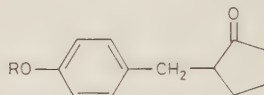
Krystalle (aus Acn. + PAe.); F: 155–155,5°.



I



II



III

(±)-[2-Oxo-cyclopentyl]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, (±)-1-[4-Hydroxy-benzyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-(4-hydroxybenzyl)cyclopentanone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen von (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) mit wss. HI (Kp: 127°) und Essigsäure (*Horeau, Jacques, Bl.* [5] **12** [1945] 1001).

Nadeln (aus Ae. + Hexan); F: 76–77°.

Benzoyl-Derivat (F: 86°): *Ho., Ja.*; Oxim s. u.

Natrium-Salz. Nadeln (aus wss. NaOH).

(±)-[2-Oxo-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-(4-methoxybenzyl)cyclopentanone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-2-[4-Methoxy-benzyl]-adipinsäure mit Acetanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (*Horeau, Jacques, Bl.* [5] **12** [1945] 1001).

Krystalle; F: 26–27°. Kp₁₇: 186°. D₀⁰: 1,0999; D₀¹⁷: 0,9867. n_D¹⁶: 1,5380.

Oxim u. Semicarbazon s. u.

(±)-[2-Hydroxyimino-cyclopentyl]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, (±)-1-[4-Hydroxy-benzyl]-cyclopentanon-(2)-oxim, (±)-2-(4-hydroxybenzyl)cyclopentanone oxime $C_{12}H_{15}NO_2$, Formel IV (R = H).

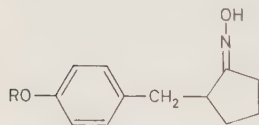
B. Aus (±)-1-[4-Hydroxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) (*Horeau, Jacques, Bl.* [5] **12** [1945] 1001).

Krystalle; F: 170°.

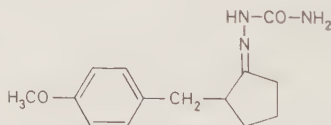
(±)-[2-Hydroxyimino-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2)-oxim, (±)-2-(4-methoxybenzyl)cyclopentanone oxime $C_{13}H_{17}NO_2$, Formel IV (R = CH₃).

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) (*Horeau, Jacques, Bl.* [5] **12** [1945] 1001).

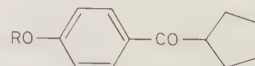
Nadeln (aus A.); F: 102,5–103,5°.



IV



V



VI

(±)-[2-Semicarbazono-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon, (±)-2-(4-methoxybenzyl)cyclopentanone semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$, Formel V.

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) (*Horeau, Jacques, Bl.* [5] **12** [1945] 1001).

Krystalle (aus A. + Bzl.); F: ca. 205° [Zers.].

Oxo-cyclopentyl-[4-hydroxy-phenyl]-methan, Cyclopentyl-[4-hydroxy-phenyl]-keton, $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI ($R = H$).

Oxo-cyclopentyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, Cyclopentyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, *cyclopentyl p-methoxyphenyl ketone* $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Cyclopentan-carbonsäure-chlorid mit Anisol und $SnCl_4$ (Hey, Musgrave, Soc. **1949** 3156, 3163).

F: 15–16°. $Kp_{0,2}$: 105,5–106°. n_D^{25} : 1,5546.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 98–99°): Hey, Mu.

Oxo-cyclopentyl-[4-äthoxy-phenyl]-methan, Cyclopentyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, *cyclopentyl p-ethoxyphenyl ketone* $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von Cyclopentan-carbonsäure-chlorid mit Phenetol und $SnCl_4$ (Hey, Musgrave, Soc. **1949** 3156, 3163).

Nadeln (aus PAe.): F: 40°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 99–99,5°): Hey, Mu.

4-Hydroxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-acetyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-keton, 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-acetonaphthone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VII ($R = H$).

B. Neben 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 5-Acetoxy-tetralin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1113; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus CCl_4); F: 154–155°. In Äthanol leicht löslich, in warmem Chloroform fast unlöslich.

Oxim s. u.

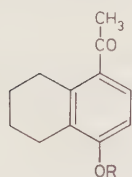
4-Methoxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-5-acetyl-tetralin, 1-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-keton, 4'-methoxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-acetonaphthone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 5-Methoxy-tetralin mit Acetanhydrid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° (Arnold, Buckles, Stollenberg, Am. Soc. **66** [1944] 208).

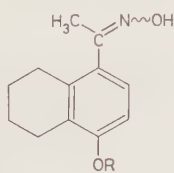
Kp_8 : 164–166°.

Beim Schütteln einer Lösung in Dioxan mit wss. $KOCl$ (Überschuss) und anschließenden Ansäuern bildet sich 3-Chlor-4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1); wird das überschüssige $KOCl$ vor dem Ansäuern mit Hilfe von Aceton entfernt, so entsteht 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1).

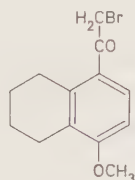
Oxim s. S. 856.



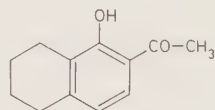
VII



VIII



IX



X

4-Hydroxy-1-acetohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-acetohydroximoyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[4-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-keton-oxim, 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-acetonaphthone oxime $C_{12}H_{15}NO_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Aus 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1114; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus Dichloräthan); F: 184–185°. In Äthanol und in Dichloräthan leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Petroläther schwer löslich.

4-Methoxy-1-acetohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-5-aceto- α -hydroximoyl-tetralin, 1-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-keton-oxim, 4'-methoxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-acetona α phthone oxime $C_{13}H_{17}NO_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Aus 1-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (Arnold, Buckles, Stoltenberg, Am. Soc. **66** [1944] 208).

F: 136—139° [Zers.].

4-Methoxy-1-bromacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-5-bromacetyl-tetralin, 2-Brom-1-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Brom- α -methyl-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-keton, 2-bromo-4'-methoxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-acetona α phthone oxime $C_{13}H_{15}BrO_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Brom in Essigsäure (Arnold, Buckles, Stoltenberg, Am. Soc. **66** [1944] 208).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 73—74°.

1-Hydroxy-2-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-acetyl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[1-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-acetona α phthone $C_{12}H_{14}O_2$, Formel X.

B. Durch Erhitzen von 5-Acetoxy-tetralin mit AlCl₃ auf 120° (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1113; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus wss. A.); F: 46,5—47°.

1-Hydroxy-2-acetohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-aceto- α -hydroximoyl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[1-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-acetona α phthone oxime $C_{12}H_{15}NO_2$, Formel XI.

B. Aus 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1113; C. A. **1946** 7186).

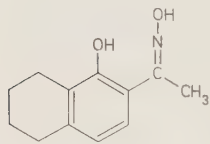
Krystalle (aus PAe.); F: 154,5—155°.

7-Hydroxy-1-oxo-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-2-äthyl-tetralin, 7-Hydroxy-2-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XII (R = H).

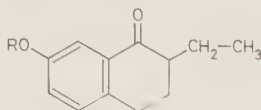
($\pm$)-7-Methoxy-1-oxo-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-7-Methoxy-1-oxo-2-äthyl-tetralin, ($\pm$)-7-Methoxy-2-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), ($\pm$)-2-ethyl-7-methoxy-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Äthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure-chlorid mit AlCl₃ in Petroläther (Lévy, A. ch. [11] **9** [1938] 5, 85).

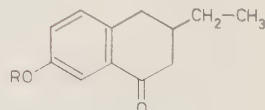
Krystalle; F: 46—46,5°. Kp₁₇: 175°.



XI



XII



XIII

6-Hydroxy-4-oxo-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-4-oxo-2-äthyl-tetralin, 7-Hydroxy-3-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = H).

($\pm$)-6-Methoxy-4-oxo-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-6-Methoxy-4-oxo-2-äthyl-tetralin, ($\pm$)-7-Methoxy-3-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), ($\pm$)-3-ethyl-7-methoxy-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-3-Äthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure-chlorid mit

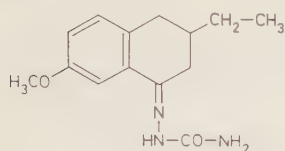
AlCl_3 in Hexan (Lévy, C. r. **202** [1936] 1679; A. ch. [11] **9** [1938] 5, 84).

$\text{K}_{\text{P}_{13}}$: 180° .

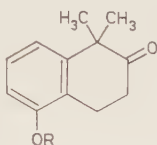
($\pm$)-6-Methoxy-4-semicarbazono-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-6-Methoxy-4-semicarbazono-2-äthyl-tetralin, ($\pm$)-7-Methoxy-3-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, ($\pm$)-3-ethyl-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel I.

B. Aus ($\pm$)-6-Methoxy-4-oxo-2-äthyl-tetralin (Lévy, C. r. **202** [1936] 1679; A. ch. [11] **9** [1938] 5, 84).

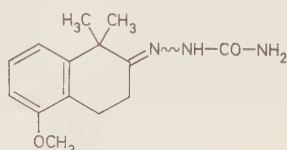
F: $171-172^\circ$ [kor.] (Lévy, C. r. **202** 1680; A. ch. [11] **9** 84). In Methanol leicht löslich (Lévy, A. ch. [11] **9** 84).



I



II



III

5-Hydroxy-2-oxo-1.1-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-2-oxo-1.1-dimethyl-tetralin, 5-Hydroxy-1.1-dimethyl-3.4-dihydro-4H-naphthalinon-(2) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel II (R = H).

5-Methoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-tetralin, 5-Methoxy-1.1-dimethyl-3.4-dihydro-4H-naphthalinon-(2), 5-methoxy-1,1-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 5-Methoxy-2-oxo-tetralin mit einer Lösung von Natriumisopropylat in Isopropylalkohol und mit Methyljodid (Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. **1942** 689).

Tafeln (aus Me.); F: $83-85^\circ$.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 184°): Co., Co., Ro; Semicarbazon s. u.

5-Methoxy-2-semicarbazono-1.1-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Methoxy-2-semicarbazono-1.1-dimethyl-tetralin, 5-Methoxy-1.1-dimethyl-3.4-dihydro-4H-naphthalinon-(2)-semicarbazon, 5-methoxy-1,1-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-2(1H)-one semicarbazone $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel III.

B. Aus 5-Methoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-tetralin (Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. **1942** 689).

Krystalle (aus A.); F: $192-194^\circ$.

3-Hydroxy-5-oxo-1.2-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-5.6-dimethyl-tetralin, 7-Hydroxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-hydroxy-5,6-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erhitzen von 4-[4-Methoxy-2.3-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit wss. Schwefelsäure (80%ig) auf $120-130^\circ$ (Ruzicka, Rey, Smith, Helv. **26** [1943] 2057, 2059).

Krystalle (aus wss. A.); F: 203° [kor.].

Semicarbazon s. S. 858.

3-Methoxy-5-oxo-1.2-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-oxo-5.6-dimethyl-tetralin, 7-Methoxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-methoxy-5,6-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-2.3-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit P_2O_5 in Benzol (Ruzicka, Rey, Smith, Helv. **26** [1943] 2057, 2059) oder mit konz. Schwefelsäure (Cocker, Soc. **1946** 36, 38).

Krystalle (aus Bzn. oder Hexan); F: $78-79^\circ$ (Co.), 78° (Ru., Rey, Sm.).

Semicarbazon s. S. 858.

3-Hydroxy-5-semicarbazono-1.2-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-semicarbazono-5.6-dimethyl-tetralin, 7-Hydroxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-hydroxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel V (R = H).

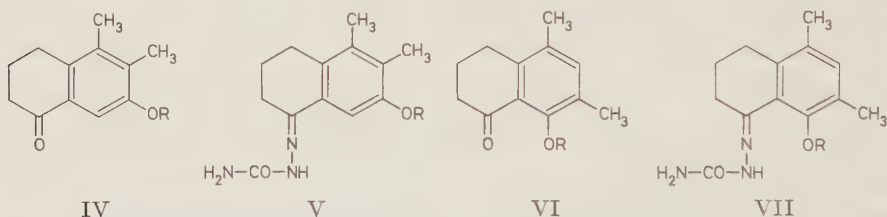
B. Aus 7-Hydroxy-1-oxo-5.6-dimethyl-tetralin (Ruzicka, Rey, Smith, Helv. **26** [1943] 2057, 2060).

Krystalle (aus Dioxan); F: 243° [korrr.; Zers.].

3-Methoxy-5-semicarbazono-1.2-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-semicarbazono-5.6-dimethyl-tetralin, 7-Methoxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 7-methoxy-5.6-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-5.6-dimethyl-tetralin (Ruzicka, Rey, Smith, Helv. **26** [1943] 2057, 2059; Cocker, Soc. **1946** 36, 38).

Krystalle (aus A.), F: 258—259° (Co.); Krystalle (aus Acn.), F: 243° [korrr.; Zers.] (Ru., Rey, Sm.).



4-Hydroxy-5-oxo-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin, 8-Hydroxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 8-hydroxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H).

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich (Cocker, Lipman, Soc. **1947** 533, 537) als 5-Methoxy-1-oxo-6.8-dimethyl-tetralin angesehenen Verbindung zu (Cocker, Lipman, Whyte, Soc. **1950** 1519).

B. Durch Erwärmen von 4-[5-Methoxy-2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure (ursprünglich als 4-[2-Methoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure angesehen) mit 80%ig. wss. Schwefelsäure (Co., Li.).

Tafeln (aus Bzn.); F: 61,5—62° (Co., Li.). In wss. NaOH fast unlöslich (Co., Li., Wh.).

Piperonyliden-Derivat (F: 132—133°): Co., Li.; vgl. Co., Li., Wh.; Semicarbazon s. u.

4-Methoxy-5-oxo-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin, 8-Methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 8-methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch kurzes Erwärmen (10 min) von 4-[5-Methoxy-2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit konz. Schwefelsäure auf 70° (Cocker, Lipman, Whyte, Soc. **1950** 1519).

Nadeln (aus PAe.); F: 41—42°.

Piperonyliden-Derivat (F: 112—113°): Co., Li., Wh.; Semicarbazon s. u.

4-Hydroxy-5-semicarbazono-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-1-semicarbazono-5.7-dimethyl-tetralin, 8-Hydroxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 8-hydroxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{13}H_{17}N_3O_2$, Formel VII (R = H).

B. Aus 8-Hydroxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin (Cocker, Lipman, Whyte, Soc. **1950** 1519).

Nadeln (aus wss. A.); F: 273—275°.

4-Methoxy-5-semicarbazono-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-1-semicarbazono-5.7-dimethyl-tetralin, 8-Methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 8-methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Aus 8-Methoxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin (Cocker, Lipman, Whyte, Soc. **1950**

1519; vgl. *Cocker, Lipman, Soc. 1947 533, 537*).

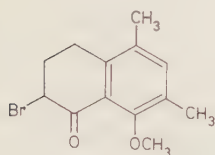
Nadeln (aus A.); F: 192—193° (Co., Li.).

(±)-6-Brom-4-methoxy-5-oxo-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, (±)-2-Brom-8-methoxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin, (-)-2-Brom-8-methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (-)-2-bromo-8-methoxy-5.7-dimethyl-3.4-dihydro-naphthalen-1(2H)-one C₁₃H₁₅BrO₂, Formel VIII.

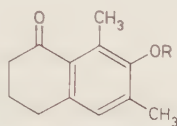
Konstitution: *Cocker, Lipman, Whyte, Soc. 1950 1519*.

B. Durch Behandeln von 8-Methoxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin mit Brom in Äther (*Cocker, Lipman, Soc. 1947 533, 537*).

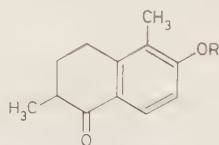
Nadeln (aus Bzn.); F: 140—141° (Co., Li.).



VIII



IX



X

2-Hydroxy-8-oxo-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-4-oxo-5.7-dimethyl-tetralin, 7-Hydroxy-6.8-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₂H₁₄O₂, Formel IX (R = H).

2-Methoxy-8-oxo-1.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-4-oxo-5.7-dimethyl-tetralin, 7-Methoxy-6.8-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 7-methoxy-6.8-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₃H₁₆O₂, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch kurzes Erwärmen (10 min) von 4-[4-Methoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit konz. Schwefelsäure auf 70° (*Cocker, Soc. 1946 36, 37*).

Tafeln (aus Bzn.); F: 40°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 246—247° [Zers.]): Co.

2-Hydroxy-5-oxo-1.6-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-2.5-dimethyl-tetralin, 6-Hydroxy-2.5-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₂H₁₄O₂, Formel X (R = H).

(±)-2-Methoxy-5-oxo-1.6-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-1-oxo-2.5-dimethyl-tetralin, (±)-6-Methoxy-2.5-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-6-methoxy-2.5-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₃H₁₆O₂, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln des aus (±)-2-Methyl-4-[3-methoxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von SOCl₂ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Ruzicka, Hofmann, Schellenberg, Helv. 19 [1936] 1391, 1401*).

Prismen (aus Me. oder Bzn.); F: 113—114° (*Martin, Robinson, Soc. 1943 491, 494*), 112—113° (*Ru., Ho., Sch.*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 229°): Ma., Ro.

7-Hydroxy-4-oxo-1.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-4-oxo-1.6-dimethyl-tetralin, 6-Hydroxy-4.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₂H₁₄O₂, Formel XI (R = H).

(±)-7-Methoxy-4-oxo-1.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Methoxy-4-oxo-1.6-dimethyl-tetralin, (±)-6-Methoxy-4.7-dimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-6-methoxy-4.7-dimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₃H₁₆O₂, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-4-[3-Methoxy-4-methyl-phenyl]-valeriansäure mit 85 %ig. wss. Schwefelsäure auf 100° (*Ruzicka, Sternbach, Helv. 23 [1940] 355, 362*).

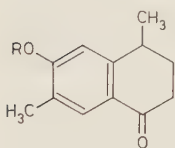
Krystalle (aus Me.); F: 107—108° [kor.].

1-Hydroxy-5-oxo-2.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-1-oxo-6.7-dimethyl-tetralin, 5-Hydroxy-6.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 5-hydroxy-6,7-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XII (R = H).

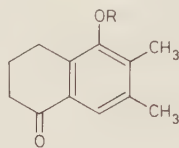
B. Durch Erwärmen von 4-[2-Hydroxy-3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit 80%ig. wss. Schwefelsäure (Cocker, Soc. 1946 36, 39).

Krystalle (aus Bzn.); F: 153–154°.

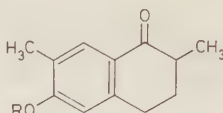
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 290°): Co.



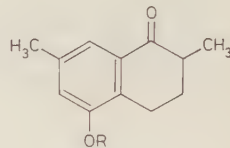
XI



XII



XIII



XIV

1-Acetoxy-5-oxo-2.3-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Acetoxy-1-oxo-6.7-dimethyl-tetralin, 5-Acetoxy-6.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 5-acetoxy-6,7-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{14}H_{16}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Aus 5-Hydroxy-1-oxo-6.7-dimethyl-tetralin (Cocker, Soc. 1946 36, 39).

Nadeln (aus Bzn.); F: 98°.

6-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-tetralin, 6-Hydroxy-2.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = H).

(±)-6-Methoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-tetralin, (±)-6-Methoxy-2.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), (±)-6-methoxy-2,7-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-4-Oxo-2-methyl-4-[3-methoxy-4-methyl-phenyl]-buttersäure mit wss. HCl und amalgamiertem Zink, Umsetzung des Reaktionsprodukts mit SOCl₂ und Behandeln des erhaltenen Säurechlorids mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (Ruzicka, Hösli, Hofmann, Helv. 19 [1936] 370, 375).

Krystalle (aus Bzn.); F: 95–96°.

5-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-tetralin, 5-Hydroxy-2.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel XIV (R = H).

(±)-5-Methoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-5-Methoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-tetralin, (±)-5-Methoxy-2.7-dimethyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), (±)-5-methoxy-2,7-dimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Methyl-4-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-buttersäurechlorid mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (Ruzicka, Hösli, Hofmann, Helv. 19 [1936] 370, 374).

Kp₁₅: 185–190°.

5-Hydroxy-3-oxo-2-methyl-1-äthyl-indan, 5-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-indanon-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

5-Methoxy-3-oxo-2-methyl-1-äthyl-indan, 5-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-indanon-(3), 3-äthyl-6-methoxy-2-methylindan-1-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH₃).

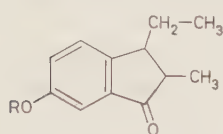
Ein opt.-inakt. Präparat (Kp_{1,3}: 138–140°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erwärmen des aus opt.-inakt. 2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-valeriansäure (F: 107°) mit Hilfe von SOCl₂ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (van der Zanden, de Vries, R. 68 [1949] 407, 411).

Überführung in ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 158,5–159°): v. d. Za., de Vr.

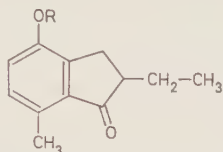
7-Hydroxy-3-oxo-4-methyl-2-äthyl-indan, 7-Hydroxy-4-methyl-2-äthyl-indanon-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II ($R = H$).

(±)-7-Methoxy-3-oxo-4-methyl-2-äthyl-indan, (±)-7-Methoxy-4-methyl-2-äthyl-indanon-(3), (±)-2-ethyl-4-methoxy-7-methylindan-1-one $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

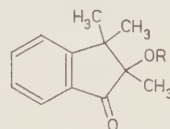
Ein Präparat ($Kp_{0,02-0,05}$: 123–136°) von ungewisser Einheitlichkeit ist beim Erwärmen des aus (±)-2-Äthyl-3-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure (Öl; nicht näher beschrieben) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol erhalten worden (Wagner-Jauregg et al., B. 74 [1941] 1522, 1527).



I



II



III

2-Hydroxy-3-oxo-1.1.2-trimethyl-indan, 2-Hydroxy-1.1.2-trimethyl-indanon-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III ($R = H$).

(±)-2-Acetoxy-3-oxo-1.1.2-trimethyl-indan, (±)-2-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-indanon-(3), (±)-2-acetoxy-2,3,3-trimethylindan-1-one $C_{14}H_{16}O_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1.1.2-Trimethyl-indanon-(3) mit Pb_3O_4 und Essigsäure (Criegee, Klonk, A. 564 [1949] 1, 7).

Blättchen (aus Me. oder PAe.); F: 79°.

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_2$

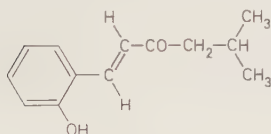
4-Oxo-2-methyl-6-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(5), 2-Methyl-6-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4), 1-(o-hydroxyphenyl)-5-methylhex-1-en-3-one $C_{13}H_{16}O_2$.

2-Methyl-6-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4) $C_{13}H_{16}O_2$ vom F: 101°, vermutlich **2-Methyl-6f-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)**, Formel IV (E II 164; dort auch als Isobutyl-[2-oxy-styryl]-keton bezeichnet).

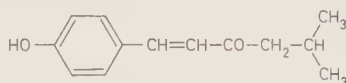
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995.

B. Durch Erwärmen von Salicylaldehyd mit 2-Methyl-pentan-4-on und wss. NaOH (Am. Cyanamid Co., U.S.P. 2440669 [1944]; vgl. E II 164).

Kristalle; F: 101° (Am. Cyanamid Co.).



IV



V

4-Oxo-2-methyl-6-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(5), 2-Methyl-6-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel V.

4-Oxo-2-methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5), 2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4), 1-(p-methoxyphenyl)-5-methylhex-1-en-3-one $C_{14}H_{18}O_2$.

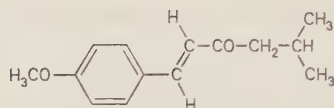
2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4) $C_{14}H_{18}O_2$ vom F: 46°, vermutlich **2-Methyl-6f-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)**, Formel VI.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995.

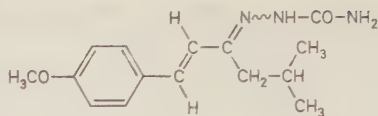
B. Aus 4-Methoxy-benzaldehyd und 2-Methyl-pentan-4-on durch Sättigen mit HCl bei 0° sowie durch 3-tägiges Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. NaOH (Gheorghiu, Arventiew, Bl. [4] 47 [1930] 195, 199, 200; Ann. scient. Univ. Jassy 16 [1931] 536, 540, 542).

Gelbliche Blättchen (aus A.); F: 46° (Gh., Ar.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangegelbe Lösung erhalten (Gh., Ar.).



VI



VII

4-Semicarbazono-2-methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5), 2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-semicarbazon, 1-(p-methoxyphenyl)-5-methylhex-1-en-3-one semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$.

2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-semicarbazon $C_{18}H_{21}N_3O_2$ vom F: 158° , vermutlich **2-Methyl-6t-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-semicarbazon**, Formel VII.

B. Aus **2-Methyl-6t(?)-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)** (F: 46°) (Gheorghiu, *Arwentiew*, Bl. [4] **47** [1930] 195, 200; Ann. scient. Univ. Jassy **16** [1931] 536, 541).

Krystalle (aus A.); F: $155-158^\circ$. Die Krystalle färben sich am Licht gelb.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.

3-Oxo-2-propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-hexanon-(2), 4-(p-hydroxyphenyl)-3-propylbut-3-en-2-one $C_{13}H_{16}O_2$.

2-Propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{13}H_{16}O_2$ vom F: 101° , vermutlich **2-Propyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel VIII (R = H).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. **2-Äthyl-1t-phenyl-buten-(1)-on-(3)** (E III **7** 1461).

B. Durch Sättigen eines Gemisches von **4-Hydroxy-benzaldehyd** und **Hexanon-(2)** mit HCl (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **19** [1930] 689, 690).

Gelbliche Krystalle (aus wss. A.); F: $100-101^\circ$.

Oxim s. u.

3-Oxo-2-propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 3-[4-Methoxy-benzyliden]-hexanon-(2), 4-(p-methoxyphenyl)-3-propylbut-3-en-2-one $C_{14}H_{18}O_2$.

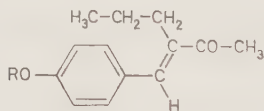
2-Propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{14}H_{18}O_2$, dessen Oxim bei 92° schmilzt, vermutlich **2-Propyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel VIII (R = CH_3).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. **2-Äthyl-1t-phenyl-buten-(1)-on-(3)** (E III **7** 1461).

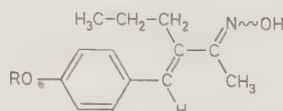
B. Durch Sättigen eines Gemisches von **4-Methoxy-benzaldehyd** und **Hexanon-(2)** mit HCl (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **19** [1930] 689, 691).

Kp₁₄: $183-184^\circ$.

Oxim s. S. 863.



VIII



IX

3-Hydroxyimino-2-propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2-Propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim, 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-hexanon-(2)-oxim, 4-(p-hydroxyphenyl)-3-propylbut-3-en-2-one oxime $C_{13}H_{17}NO_2$.

2-Propyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim $C_{13}H_{17}NO_2$ vom F: 121° , vermutlich **2-Propyl-1t-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel IX (R = H).

B. Aus **2-Propyl-1t(?)-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)** (F: 101°) (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **19** [1930] 689, 690).

Krystalle (aus wss. A.); F: $119,5-121,5^\circ$.

3-Hydroxyimino-2-propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2-Propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-hexanon-(2)-oxim, 4-(p-methoxyphenyl)-3-propylbut-3-en-2-one oxime $C_{14}H_{19}NO_2$.

2-Propyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim $C_{14}H_{19}NO_2$ vom F: 92° , vermutlich **2-Propyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)**, Formel IX (R = CH_3).

B. Aus **2-Propyl-1t(?)-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)** (Kp₁₄: $183-184^\circ$) (Iwamoto, Kato, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **19** [1930] 689, 692).

Krystalle (aus wss. A.); F: $91-92^\circ$.

3-Oxo-2,2-dimethyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(4), 2,2-Dimethyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel X (vgl. E II 164).

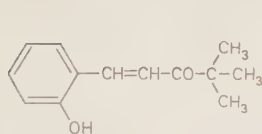
3-Oxo-2,2-dimethyl-5-[3,5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-penten-(4), 2,2-Dimethyl-5-[3,5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3), 1-(2-hydroxy-3,5-dinitrophenyl)-4,4-dimethylpent-1-en-3-one $C_{13}H_{14}N_2O_6$.

2,2-Dimethyl-5-[3,5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3) $C_{13}H_{14}N_2O_6$ vom F: 140° , vermutlich **2,2-Dimethyl-5t-[3,5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)**, Formel XI.

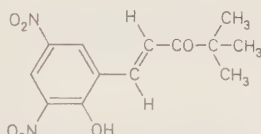
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch Behandeln von 3,5-Dinitro-2-hydroxy-benzaldehyd mit 2,2-Dimethylbutanon-(3) und wss.-äthanol. NaOH bei 4° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2199389 [1937]).

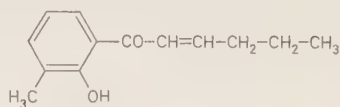
F: $138-140^\circ$ (Dow Chem. Co.).



X



XI

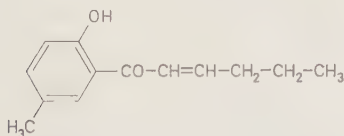


XII

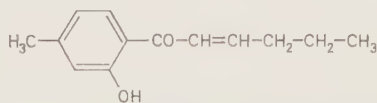
2-Hydroxy-1-methyl-3-[hexen-(2)-oyl]-benzol, 1-Oxo-1-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2), 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1), 2'-hydroxy-3'-methylhex-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XII.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 1-[6-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) angesehenen Präparat (Kp₁: 149° ; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfrärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von Hexen-(2t(?))-säure-(1)-o-tolyester (E III 6 1255) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 181°): Sen, Mi.



I



II

4-Hydroxy-1-methyl-3-[hexen-(2)-oyl]-benzol, 1-Oxo-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2), 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1), 2'-hydroxy-5'-methylhex-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) angesehenen Präparat (Kp₁: 152° ; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfrärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von Hexen-(2t(?))-säure-(1)-p-tolyester (E III 6 1365) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 204°): *Sen, Mi*.

3-Hydroxy-1-methyl-4-[hexen-(2-oyl)-benzol, 1-Oxo-1-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexen-(2), 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1), 2'-hydroxy-4'-methylhex-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II.

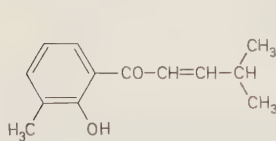
Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) angesehenen Präparat (Kp_1 : 144°; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von Hexen-(2t(?))-säure-(1)-*m*-tolylester (E III 6 1307) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 214°): *Sen, Mi*.

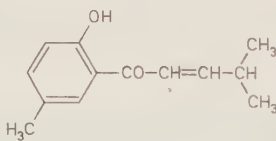
5-Oxo-2-methyl-5-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3), 2-Methyl-5-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5), 2'-hydroxy-3',4'-dimethylpent-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 2-Methyl-5-[6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) angesehenen Präparat (Kp_2 : 78°; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5)-*o*-tolylester (E III 6 1255) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

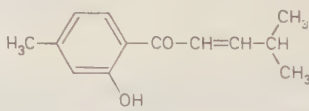
Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 205°): *Sen, Mi*.



III



IV



V

5-Oxo-2-methyl-5-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3), 2-Methyl-5-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5), 2'-hydroxy-4,5'-dimethylpent-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 2-Methyl-5-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) angesehenen Präparat (Kp_2 : 81°; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5)-*p*-tolylester (E III 6 1365) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 216°): *Sen, Mi*.

5-Oxo-2-methyl-5-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-penten-(3), 2-Methyl-5-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5), 2'-hydroxy-1,1'-dimethylpent-2-enophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel V.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von den Autoren als 2-Methyl-5-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) angesehenen Präparat (Kp_4 : 89°; mit $FeCl_3$ unter Rotviolettfärbung reagierend; mit wss. NaOH einen gelbroten Niederschlag liefernd) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen, das beim Erwärmen von 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5)-*m*-tolylester (E III 6 1307) mit $AlCl_3$ erhalten worden ist (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 393, 395).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (Krystalle [aus Toluol]; F: 208°): *Sen, Mi*.

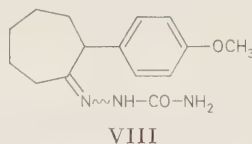
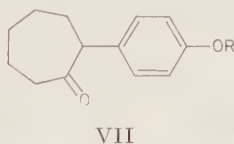
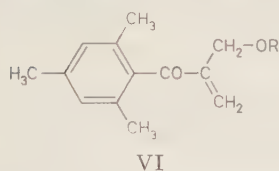
1-Oxo-2-hydroxymethyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 2-Hydroxymethyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2-Hydroxymethyl-1-mesityl-propen-(2)-on-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = H$).

1-Oxo-2-methoxymethyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 2-Methoxymethyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2-Methoxymethyl-1-mesityl-propen-(2)-on-(1), 2.4.6-Trimethyl- α -methoxymethyl-acrylophenon, 2-(methoxymethyl)-2',4',6'-trimethylacrylophenone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch 4-tägiges Schütteln von 3-Methoxy-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) mit Paraformaldehyd (entsprechend 2 Mol CH_2O) und K_2CO_3 in Methanol (*Fuson*, *McKeever*, Am. Soc. **62** [1940] 999). Neben geringen Mengen 4-Methyl-1.5-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-methylen-penten-(3)-dion-(1.5) (F: 105–107°) bei 4-tägigem Schütteln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) oder von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) mit Paraformaldehyd (entsprechend 3 Mol bzw. 2 Mol CH_2O) und K_2CO_3 in Methanol (*Fu.*, *McK.*; s. a. *Fuson*, *McKeever*, Am. Soc. **61** [1939] 414, 415).

$Kp_{2,5}$: 117,5–118,5°; Kp_2 : 113,5–114°; $Kp_{1,5}$: 110,5–111° (*Fu.*, *McK.*). D_{20}^{20} : 1,0101; n_D^{20} : 1,5208 (*Fu.*, *McK.*).

Bei der Hydrierung in Methanol an Raney-Nickel entsteht 2-Methyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) (*Fu.*, *McK.*).



2-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-cycloheptan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cycloheptanon-(2) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VII ($R = H$).

(±)-2-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-cycloheptan, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2), (±)-2-(p-methoxyphenyl)cycloheptanon $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Neben geringen Mengen 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1) beim Behandeln von 4-[Cyclohepten-(1)-yl]-anisol mit Peroxybenzoesäure (in Chloroform?) und Erhitzen des Reaktionsprodukts (*Tiffeneau et al.*, C. r. **201** [1935] 277, 280). Aus (±)-2-[4-Methoxy-phenyl]-1-oxa-spiro[2.5]octan (*Ti. et al.*).

F: 60°.

(±)-2-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-cycloheptan, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2)-semicarbazon, (±)-2-(p-methoxyphenyl)cycloheptanon semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel VIII.

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2) (*Tiffeneau et al.*, C. r. **201** [1935] 277, 279).

F: 145°.

Oxo-cyclohexyl-[4-hydroxy-phenyl]-methan, Cyclohexyl-[4-hydroxy-phenyl]-keton $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IX ($R = H$).

Oxo-cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, Cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, cyclohexyl p-methoxyphenyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Cyclohexan-carbonsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Hughes*, *Lions*, J. Pr. Soc. N. S. Wales **71** [1937/38] 494, 499) oder mit Anisol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hey*, *Musgrave*, Soc. **1949** 3156, 3163).

Nadeln (aus PAe.); F: 66° (*Hu.*, *Li.*), 65–65,5° (*Hey*, *Mu.*).

Phenylhydrazon (F: 120°): *Hu.*, *Li.*; 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 123° bzw. F: 121–122°): *Hu.*, *Li.*; *Hey*, *Mu.*

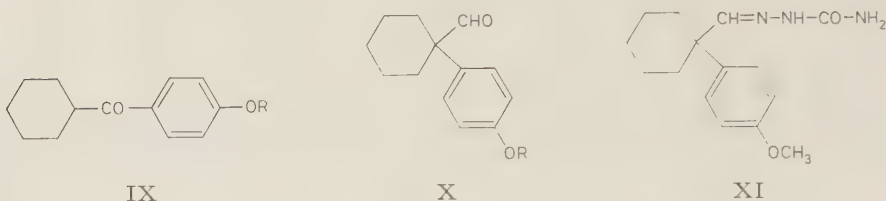
Oxo-cyclohexyl-[4-äthoxy-phenyl]-methan, Cyclohexyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, cyclohexyl p-äthoxyphenyl ketone $C_{16}H_{20}O_2$, Formel IX ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von Cyclohexan-carbonsäure-chlorid mit Phenetol und $SnCl_4$

in Benzol (Hey, Musgrave, Soc. 1949 3156, 3163).

Nadeln (aus PAc.); F: 57,5–58°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 128,5–129,5°): Hey, Mu.



1-[4-Hydroxy-phenyl]-1-formyl-cyclohexan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel X (R = H).

1-[4-Methoxy-phenyl]-1-formyl-cyclohexan, 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1), 1-(p-methoxyphenyl)cyclohexanecarbaldehyde $C_{14}H_{18}O_2$, Formel X (R = CH₃).

B. Aus 4-Cyclohexylidenmethyl-anisol mit Hilfe von Jod und HgO (Tiffeneau et al., C. r. 201 [1935] 277). In geringer Menge neben 1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2) beim Behandeln von 4-[Cyclohepten-(1)-yl]-anisol mit Peroxybenzoesäure (in Chloroform?) und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Ti. et al., l. c. S. 280).

Als Semicarbazon (s. u.) isoliert.

1-Semicarbazonomethyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan, 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1)-semicarbazon, 1-(p-methoxyphenyl)cyclohexanecarbaldehyde semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel XI.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1) (Tiffeneau et al., C. r. 201 [1935] 277).

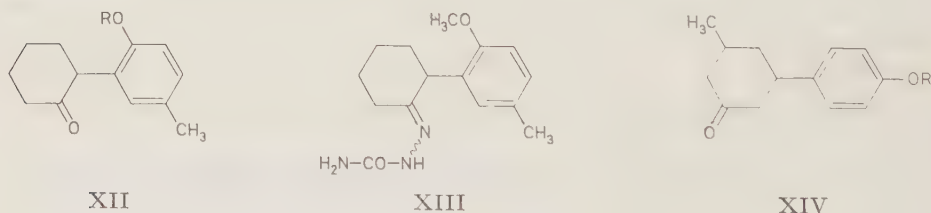
F: 219°.

4-Hydroxy-1-methyl-3-[2-oxo-cyclohexyl]-benzol, 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H).

(±)-4-Methoxy-1-methyl-3-[2-oxo-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2), (+)-2-(6-methoxy-m-tolyl)cyclohexanon $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 4-Methyl-2-[cyclohexen-(1)-yl]-anisol mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wenig ZnCl₂ auf 180° (Sherwood, Short, Woodcock, Soc. 1936 322).

Kp₁₀: 160–170°.



(±)-4-Methoxy-1-methyl-3-[2-semicarbazono-cyclohexyl]-benzol, (±)-1-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2)-semicarbazon, (-)-2-(6-methoxy-m-tolyl)cyclohexanon semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus (±)-1-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2) (Sherwood, Short, Woodcock, Soc. 1936 322).

Kristalle (aus Me.); F: 199–200°.

5-Oxo-1-methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexanon-(5) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = H).

5-Oxo-1-methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(5), 3-(p-methoxyphenyl)-5-methylcyclohexanone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

Opt.-inakt. **1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(5)** $C_{14}H_{18}O_2$ vom F: 70° .

B. Durch Hydrierung von ($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) in Äthanol an Palladium/Kohle (Horning, Field, Am. Soc. **68** [1946] 387).

Krystalle (aus Bzl. + Bzn.); F: $68,5-70^\circ$.

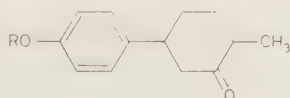
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $181-182^\circ$ [korr.]): Ho., Field.

2-Oxo-1-methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I (R = H).

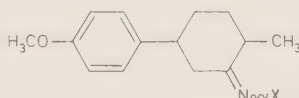
2-Oxo-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2), 5-(p-methoxyphenyl)-2-methylcyclohexanone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel I (R = CH_3).

Opt.-inakt. Präparate (KP_4 : $165-170^\circ$ bzw. KP_1 : $135-137^\circ$) sind bei der Hydrierung von ($\pm$)-1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2) mit Hilfe von Platin (Khastagir, Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 296, 299) sowie bei 16-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 2-Oxo-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (KP_6 : $204-205^\circ$) mit wss. KOH (Kh., Bh., l. c. S. 297) erhalten worden.

KP_1 : $135-137^\circ$.



I



II

2-Hydroxyimino-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-oxim, 5-(p-methoxyphenyl)-2-methylcyclohexanone oxime $C_{14}H_{19}NO_2$, Formel II (X = OH).

Opt.-inakt. **1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-oxim** $C_{14}H_{19}NO_2$ vom F: 174° .

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton-Präparat vom KP_1 : 135° bis 137° (Khastagir, Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 296, 298, 300).

Krystalle (aus A.); F: $173-174^\circ$.

2-Semicarbazono-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-semicarbazon, 5-(p-methoxyphenyl)-2-methylcyclohexanone semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel II (X = $NH-CO-NH_2$).

Opt.-inakt. **1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-semicarbazon** $C_{15}H_{21}N_3O_2$ vom F: 186° .

B. Aus opt.-inakt. 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2) (KP_1 : $135-137^\circ$) (Khastagir, Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 296, 298).

Krystalle (aus A.); F: $185-186^\circ$ [nach Sintern bei 183°].

($\pm$)-1-[2-Oxo-cyclopentyl]-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, ($\pm$)-1-[4-Hydroxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2), (+)-2-(4-hydroxyphenethyl)cyclopentanone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2) mit konz. wss. Jodwasserstoffsäure und Essigsäure (Horeau, Jacques, Bl. **1946** 382, 385).

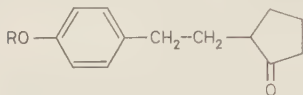
Öl; als Benzoyl-Derivat (F: 91°) isoliert.

Natrium-Salz. Krystalle; in Wasser leicht löslich.

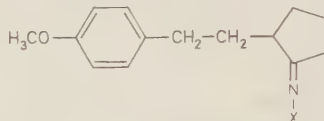
(±)-1-[2-Oxo-cyclopentyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-(4-methoxyphenethyl)cyclopentanone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (-)-2-[4-Methoxy-phenäthyl]-adipinsäure mit Acetanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (Horeau, Jacques, Bl. 1946 382, 385).

K_{P18}: 205–206°. D₁₇: 1,0663. n_D¹⁷: 1,5340.



III



IV

(±)-1-[2-Hydroxyimino-cyclopentyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2)-oxim, (±)-2-(4-methoxyphenethyl)cyclopentanone oxime $C_{14}H_{19}NO_2$, Formel IV (X = OH).

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2) (Horeau, Jacques, Bl. 1946 382, 385).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 75°.

(±)-1-[2-Semicarbazono-cyclopentyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon, (±)-2-(4-methoxyphenethyl)cyclopentanone semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel IV (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2) (Horeau, Jacques, Bl. 1946 382, 385).

Blättchen (aus 1-Methoxy-äthanol-(2)); F: 217° [Block]; bei langsamem Erhitzen erfolgt von 205° an Zersetzung. In Äthanol und Benzol schwer löslich.

2-Oxo-1-cyclopentyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy-ω-cyclopentyl-acetophenon, 2-cyclopentyl-4'-hydroxyacetophenone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel V (R = H).

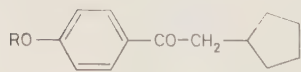
B. Durch Erwärmen von 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) mit AlCl₃ in Chlorbenzol (Moureu et al., Bl. 1949 475, 479).

Krystalle (aus wss. A.); F: 97°.

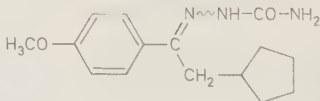
2-Oxo-1-cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 4-Methoxy-ω-cyclopentyl-acetophenon, 2-cyclopentyl-4'-methoxyacetophenone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von Cyclopentylessigsäure-chlorid mit Anisol und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (Moureu et al., Bl. 1949 475, 479).

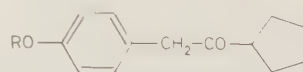
Krystalle; F: 31–31,5°. K_{P13}: 194°.



V



VI



VII

2-Semicarbazono-1-cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Methoxy-ω-cyclopentyl-acetophenon-semicarbazon, 2-cyclopentyl-4'-methoxyacetophenone semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel VI.

B. Aus 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) (Moureu et al., Bl. 1949 475, 479).

Prismen (aus Me.); F: 193–194°.

1-Oxo-1-cyclopentyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), Cyclopentyl-[4-hydroxy-benzyl]-keton $C_{13}H_{16}O_2$, Formel VII (R = H).

1-Oxo-1-cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), Cyclopentyl-[4-methoxy-benzyl]-keton, cyclopentyl 4-methoxybenzyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

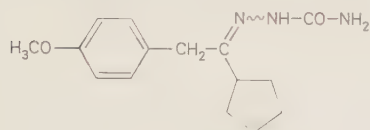
B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1-cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit $SnCl_2$ und wss.-äthanol. HCl (Huang-Minlon, Contrib. Biol. Labor. Sci. Soc. China Zool. Ser. **15** [1940] 17, 23).

Krystalle (aus PAe.); F: 54–55°.

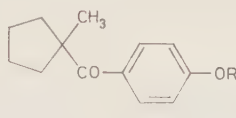
1-Semicarbazono-1-cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, Cyclopentyl-[4-methoxy-benzyl]-keton-semicarbazon, cyclopentyl 4-methoxybenzyl ketone semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel VIII.

B. Aus 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) (Huang-Minlon, Contrib. Biol. Labor. Sci. Soc. China Zool. Ser. **15** [1940] 17, 23).

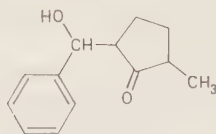
Krystalle (aus A.); F: 151–152°.



VIII



IX



X

Oxo-[1-methyl-cyclopentyl]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, [1-Methyl-cyclopentyl]-[4-hydroxy-phenyl]-keton $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H).

Oxo-[1-methyl-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, [1-Methyl-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-methoxyphenyl 1-methylcyclopentyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

Ein Präparat ($Kp_{0,3}$: 145–150°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Behandeln von Anisol mit 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid und $AlCl_3$ in Benzin erhalten worden (Rothstein, Saville, Soc. **1949** 1950, 1953).

2-Oxo-1-methyl-3-[alpha-hydroxy-benzyl]-cyclopentan-2-on, 1-Methyl-3-[alpha-hydroxy-benzyl]-cyclopentan-2-on, 2-(alpha-hydroxybenzyl)-5-methylcyclopentanone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel X.

Opt.-inakt. 1-Methyl-3-[alpha-hydroxy-benzyl]-cyclopentan-2-on ($C_{13}H_{16}O_2$ vom F: 161°).

B. Neben 1-Methyl-3-[benzyliden-(seqtrans)]-cyclopentan-2-on beim Behandeln von ($\pm$)-1-Methyl-cyclopentan-2-on mit Benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol bei 0° (Cornubert, Louis, Bl. [5] **5** [1938] 520, 532, 533).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 160–161°.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 1-Methyl-3-[benzyliden-(seqtrans)]-cyclopentan-2-on (Co., Louis, l. c. S. 534).

4-Hydroxy-1-propionyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-propionyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-propionaphthone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XI.

B. Neben größeren Mengen 2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) beim Behandeln von 5-Propionyloxy-tetralin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Sergiewska, Morosowska, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1117; C. A. **1946** 7186).

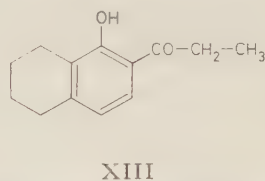
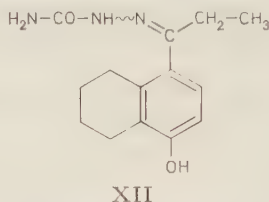
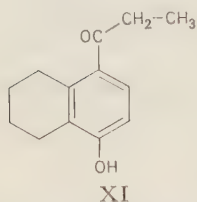
Krystalle (aus Bzl.); F: 146,5–147,5°. In Äther, Methanol, Äthanol und Chloroform leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich; in wss. Alkalilaugen löslich.

4-Hydroxy-1-[1-semicarbazono-propyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-[1-semicarbazono-propyl]-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propanon-(1)-semicarbazon, 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-propionaphthone semicarbazone $C_{14}H_{19}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propanon-(1) (Sergiewska,

Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1118; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus A.); F: 225—226,5°. In Benzol und warmem Chloroform löslich.



1-Hydroxy-2-propionyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-propionyl-tetralin, 2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-propionaphthone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XIII.

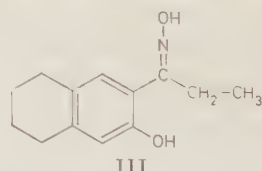
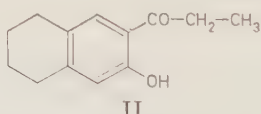
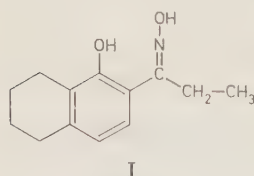
B. Als Hauptprodukt neben 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propanon-(1) beim Behandeln von 5-Propionyloxy-tetralin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1117; C. A. **1946** 7186).

Nadeln (aus Me.); F: 87,5—88,5°. In Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und warmem Äthanol löslich; in wss. Alkalilauge schwer löslich.

1-Hydroxy-2-propionohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-propionohydroximoyl-tetralin, 2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-propionaphthone oxime $C_{13}H_{17}NO_2$, Formel I.

B. Aus 2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1118; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus wss. A.); F: 141—141,5°.



3-Hydroxy-2-propionyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-6-propionyl-tetralin, 2-[3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 3'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-propionaphthone $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II.

B. Aus 6-Propionyloxy-tetralin durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 120° sowie durch Behandeln mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 319, 320; C. A. **1946** 7187).

Krystalle (aus Me.); F: 58—59°. In Benzol und Chloroform leicht löslich, in warmem Äthanol löslich.

3-Hydroxy-2-propionohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-6-propionohydroximoyl-tetralin, 2-[3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim, 3'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-propionaphthone oxime $C_{13}H_{17}NO_2$, Formel III.

B. Aus 2-[3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 319, 321; C. A. **1946** 7187).

Krystalle (aus CCl_4); F: 134,5—135°. In Chloroform und Benzol leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

Am Licht nicht beständig.

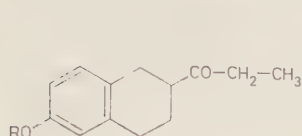
6-Hydroxy-2-propionyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-2-propionyl-tetralin, 1-[6-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV (R = H).

(±)-6-Methoxy-2-propionyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-2-propionyl-tetralin, (±)-1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1), (±)-6'-methoxy-1',2',3',4'-tetrahydro-2'-propionaphthone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

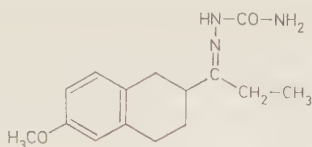
B. Durch Behandeln einer Lösung von (±)-6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoe-

säure-(2)-chlorid in Benzol mit Diäthylcadmium in Äther und Benzol, anfangs bei 5°, zuletzt bei 45° (Wieland, Miescher, Helv. **31** [1948] 1844, 1849).

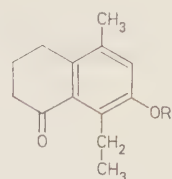
K_{P_{0,02}}: 147—151°.



IV



V



VI

(±)-6-Methoxy-2-[1-semicarbazono-propyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-2-[1-semicarbazono-propyl]-tetralin, (±)-1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon, (±)-6'-methoxy-1',2',3',4'-tetrahydro-2'-propionaphthone semicarbazone C₁₅H₂₁N₃O₂, Formel V.

B. Aus (±)-1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Wieland, Miescher, Helv. **31** [1948] 1844, 1850).

Kristalle (aus A.); F: 167—168° [korr.].

3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Hydroxy-5-methyl-8-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₃H₁₆O₂, Formel VI (R = H).

3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-8-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 8-ethyl-7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₄H₁₈O₂, Formel VI (R = CH₃).

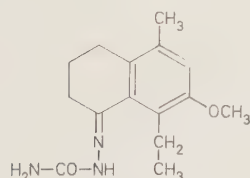
B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-2-methyl-5-äthyl-phenyl]-buttersäure mit konz. Schwefelsäure auf 80° (Harland, Robertson, Soc. **1939** 937, 942).

Prismen (aus wss. Me.); F: 75,5—76°.

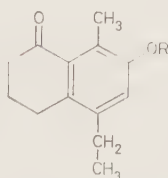
3-Methoxy-5-semicarbazono-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-8-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 8-ethyl-7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone C₁₅H₂₁N₃O₂, Formel VII.

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin (Harland, Robertson, Soc. **1939** 937, 942).

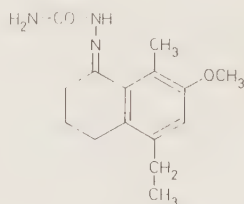
Prismen (aus wss. A.); F: 160°.



VII



VIII



IX

2-Hydroxy-8-oxo-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-4-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Hydroxy-8-methyl-5-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₃H₁₆O₂, Formel VIII (R = H).

2-Methoxy-8-oxo-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-4-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Methoxy-8-methyl-5-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 5-ethyl-7-methoxy-8-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₄H₁₈O₂, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-3-methyl-6-äthyl-phenyl]-buttersäure mit konz.

Schwefelsäure auf 70° (Harland, Robertson, Soc. 1939 937, 943).

Prismen (aus wss. Me.); F: 64° [nach Sintern von 60° an].

2-Methoxy-8-semicarbazono-1-methyl-4-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-4-semicarbazono-5-methyl-8-äthyl-tetralin, 7-Methoxy-8-methyl-5-äthyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 5-äthyl-7-methoxy-8-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus 6-Methoxy-4-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin (Harland, Robertson, Soc. 1939 937, 943).

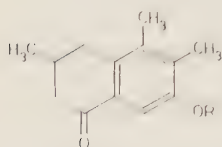
Prismen (aus A.); F: 208° .

3-Hydroxy-5-oxo-1.2.7-trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-4-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin, 7-Hydroxy-3.5.6-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel X (R = H).

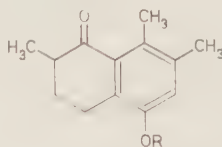
($\pm$)-3-Methoxy-5-oxo-1.2.7-trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-6-Methoxy-4-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin, ($\pm$)-7-Methoxy-3.5.6-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), ($\pm$)-7-methoxy-3,5,6-trimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-3-Methyl-4-[4-methoxy-2.3-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Ruzicka, Hösl, Hofmann, Helv. 19 [1936] 370, 372).

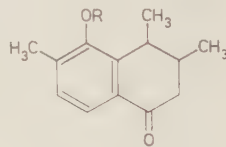
KP_{0,2}: $158-160^\circ$.



X



XI



XII

4-Hydroxy-8-oxo-1.2.7-trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin, 5-Hydroxy-2.7.8-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XI (R = H).

($\pm$)-4-Methoxy-8-oxo-1.2.7-trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-5-Methoxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin, ($\pm$)-5-Methoxy-2.7.8-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), ($\pm$)-5-methoxy-2,7,8-trimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Methyl-4-[6-methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure-chlorid mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Ruzicka, Hösl, Hofmann, Helv. 19 [1936] 370, 373).

KP₁₆: $197-198^\circ$.

8-Hydroxy-4-oxo-1.2.7-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-4-oxo-1.2.7-trimethyl-tetralin, 5-Hydroxy-3.4.6-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H).

8-Methoxy-4-oxo-1.2.7-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-4-oxo-1.2.7-trimethyl-tetralin, 5-Methoxy-3.4.6-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 5-methoxy-3,4,6-trimethyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

Ein opt.-inakt. Präparat (KP_{0,1}: $137-138^\circ$), in dem eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist beim Behandeln des aus opt.-inakt. 3-Methyl-4-[2-methoxy-3-methyl-phenyl]-valeriansäure (KP_{0,2}: $146-147^\circ$) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (Ruzicka, Hösl, Hofmann, Helv. 19 [1936] 370, 376).

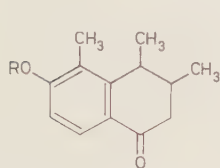
7-Hydroxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-tetralin, 6-Hydroxy-3.4.5-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I ($R = H$).

7-Methoxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-tetralin, 6-Methoxy-3.4.5-trimethyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 6-methoxy-3.4.5-trimethyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

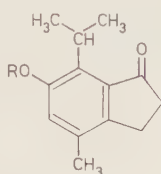
Opt.-inakt. 7-Methoxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-tetralin $C_{14}H_{18}O_2$ vom F: 91° .

B. Durch Behandeln des aus opt.-inakt. 3-Methyl-4-[3-methoxy-2-methyl-phenyl]-valeriansäure (F: $120-121^\circ$) mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Ruzicka, Hofmann, Schellenberg*, *Helv.* **19** [1936] 1391, 1399).

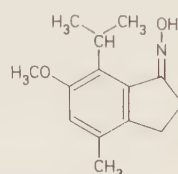
F: $90-91^\circ$.



I



II



III

6-Hydroxy-1-oxo-4-methyl-7-isopropyl-indan, 6-Hydroxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1) $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II ($R = H$).

6-Methoxy-1-oxo-4-methyl-7-isopropyl-indan, 6-Methoxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1), 7-isopropyl-6-methoxy-4-methylindan-1-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch 24-stdg. Behandeln von 3-[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propionsäure-chlorid mit $AlCl_3$ in Benzol (*Cagniant*, *Bl.* [5] **9** [1942] 884).

Krystalle; F: 138° . Kp_{12} : $180-185^\circ$. In kaltem Äthanol schwer löslich.

6-Methoxy-1-hydroxyimino-4-methyl-7-isopropyl-indan, 6-Methoxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1)-oxim, 7-isopropyl-6-methoxy-4-methylindan-1-one oxime $C_{14}H_{18}NO_2$, Formel III.

B. Aus 6-Methoxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1) (*Cagniant*, *Bl.* [5] **9** [1942] 884). Nadeln (aus wss. A.); F: 175° .

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O_2$

1-[2-Hydroxy-phenyl]-2-formyl-hepten-(1), 2-Pentyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Pentyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrolein, 2-Salicyliden-heptanal-(1), 2-Hydroxy- α -pentyl-zimtaldehyd $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IV.

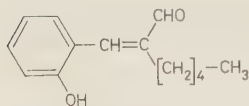
Eine von *Ishikawa, Sakurai* (*Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku* [A] **3** [1939] 291) unter dieser Konstitution beschriebene, beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Heptanal und wss.-äthanol. KOH erhaltene Verbindung ($Kp_{3,5}$: 124° ; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, F: $128,6^\circ$ [korr.]) ist wahrscheinlich als 2-Pentyl-nonen-(2)-al-(1) (E III **1** 3035) zu formulieren (*Verkade, Meerburg*, *R.* **69** [1950] 565, 567).

1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-formyl-hepten-(1), 2-Pentyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Pentyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrolein, 4-Hydroxy- α -pentyl-zimtaldehyd $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V.

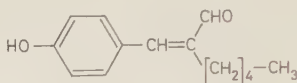
1-[4-Methoxy-phenyl]-2-formyl-hepten-(1), 2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 4-Methoxy- α -pentyl-zimtaldehyd, 4-methoxy- α -pentylcinnamaldehyde $C_{15}H_{20}O_2$.

Ein Präparat ($Kp_{0,3}$: 145°), in dem vermutlich 2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd (4-Methoxy- α -pentyl-trans-zimtaldehyd; Formel VI) als Hauptbestandteil vorgelegen hat (bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. z.B. 2-Pentyl-3-phenyl-

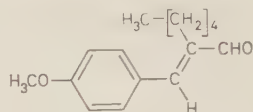
acrylaldehyd [E III 7 1517]), ist beim Erwärmen von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Heptanal in Pyridin und Piperidin erhalten worden (Weizmann, Am. Soc. **66** [1944] 310).



IV



V



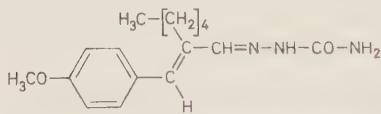
VI

2-Semicarbazonomethyl-1-[4-methoxy-phenyl]-hepten-(1), 2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-semicarbazon, 4-Methoxy- α -pentyl-zimtaldehyd-semicarbazon, 4-methoxy- α -pentylcinnamaldehyd semicarbazone $C_{16}H_{23}N_3O_2$.

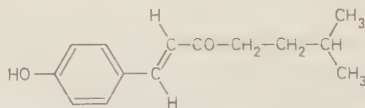
2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-semicarbazon $C_{16}H_{23}N_3O_2$ vom F: 145°, vermutlich 2-Pentyl-3*t*-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-semicarbazon, Formel VII.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Aldehyd-Präparat (Weizmann, Am. Soc. **66** [1944] 310).

Nadeln (aus Propanol-(1)); F: 143–145°.



VII



VIII

5-Oxo-2-methyl-7-[4-hydroxy-phenyl]-hepten-(6), 2-Methyl-7-[4-hydroxy-phenyl]-hepten-(6)-on-(5), 1-(*p*-hydroxyphenyl)-6-methylhept-1-en-3-one $C_{14}H_{18}O_2$.

2-Methyl-7-[4-hydroxy-phenyl]-hepten-(6)-on-(5) $C_{14}H_{18}O_2$ vom F: 82°, vermutlich 2-Methyl-7*t*-[4-hydroxy-phenyl]-hepten-(6)-on-(5), Formel VIII.

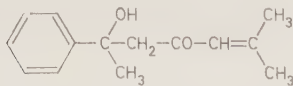
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch 3-tägiges Schütteln von 4-Hydroxy-benzaldehyd mit 2-Methyl-hexanon-(5) und wss. NaOH (Berlin, Scherlin, Šerebrennikowa, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 569, 574; C. A. **1949** 7001).

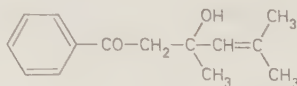
Krystalle (aus Bzl.); F: 81–82° (Be., Sch., Še.).

($\pm$)-6-Hydroxy-4-oxo-2-methyl-6-phenyl-hepten-(2), ($\pm$)-6-Hydroxy-2-methyl-6-phenyl-hepten-(2)-on-(4), ($\pm$)-6-hydroxy-2-methyl-6-phenylhept-2-en-4-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IX.

Eine Verbindung (Krystalle; F: 79°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist bei aufeinanderfolgendem Eintragen von je 1 Mol Acetophenon und Mesityloxyd in eine Lösung von Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Äther und Benzol erhalten worden (Tschelinzew, Pataraja, Ž. obšč. Chim. **11** [1941] 461, 464; C. A. **1941** 6571).



IX



X

($\pm$)-4-Hydroxy-6-oxo-2.4-dimethyl-6-phenyl-hexen-(2), ($\pm$)-4-Hydroxy-2.4-dimethyl-6-phenyl-hexen-(2)-on-(6), ($\pm$)-3-hydroxy-3,5-dimethylhex-4-enophenone $C_{11}H_{18}O_2$, Formel X.

Eine Verbindung (Krystalle; F: 84°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist bei aufeinanderfolgendem Eintragen von je 1 Mol Mesityloxyd und Acetophenon in eine Lösung von Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Äther und Benzol erhalten worden (Tschelinzew, Pataraja, Ž. obšč. Chim. **11** [1941] 461, 463; C. A. **1941** 6571).

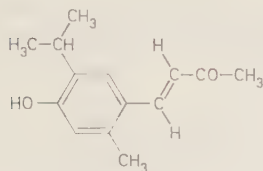
5-Hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-[3-oxo-buten-(1)-yl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{14}H_{18}O_2$.

1*t*-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), *1*t*-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylphenyl)but-3-en-2-one* $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XI.

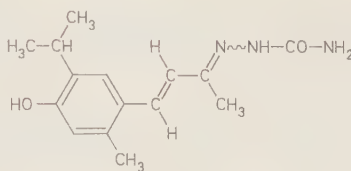
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd mit Aceton und wss. NaOH (*Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 382; C. A. **1951** 5126).

Hellgelbe Tafeln (aus E.); F: 187–188° (*Kin*).



XI



XII

5-Hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-[3-semicarbazono-buten-(1)-yl]-benzol, 1-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{15}H_{21}N_3O_2$.

1*t*-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, *1*t*-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylphenyl)but-3-en-2-one semicarbazone* $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus *1t*-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (*Kin* [*Kim*], J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 382).

Gelbliche Prismen (aus Me. + Bzl.); F: 201–202° [nach Sintern von 190° an].

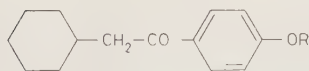
1-Oxo-2-cyclohexyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 2-Cyclohexyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Hydroxy- ω -cyclohexyl-acetophenon $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = H).

1-Oxo-2-cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Methoxy- ω -cyclohexyl-acetophenon, 2-cyclohexyl-4'-methoxyacetophenone $C_{15}H_{20}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

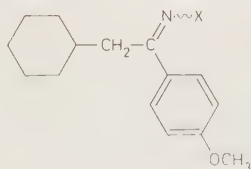
B. Durch Behandeln von Cyclohexylessigsäure-chlorid und Anisol mit AlCl₃ in Nitrobenzol, zuletzt bei 40° (*Neitzescu, Cioranescu, Maican*, B. **74** [1941] 687, 692), oder in Schwefelkohlenstoff unter Wasserstoff, zuletzt bei Siedetemperatur, in diesem Fall neben geringen Mengen einer bei 140–141° schmelzenden Substanz (*Ruggli, Businger*, Helv. **24** [1941] 1112, 1116).

Krystalle (aus Ae. oder Hexan); F: 45° (*Ne.*, *Cio.*, *Mai.*), 43–44° (*Ru.*, *Bu.*). Kp₅: 169–170° (*Ne.*, *Cio.*, *Mai.*).

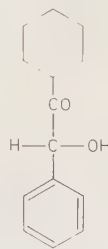
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 193–195°): *Ru.*, *Bu.*; Oxim und Semicarbazon s. S. 876.



XIII



XIV



XV

1-Hydroxyimino-2-cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Methoxy- ω -cyclohexyl-acetophenon-oxim, 2-cyclohexyl-4'-methoxyacetophenone oxime $C_{15}H_{21}NO_2$, Formel XIV (X = OH).

B. Aus 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) (Ruggli, Businger, Helv. **24** [1941] 1112, 1117).

Nadeln (aus wss. A.); F: 97–98° (Ru., Bu.).

Beim Behandeln mit Natrium-Amalgam und Äthanol unter Zusatz von Essigsäure entsteht 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthylamin (Dodds, Lawson, Williams, Pr. roy. Soc. [B] **132** [1945] 119, 130).

1-Semicarbazono-2-cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 4-Methoxy- ω -cyclohexyl-acetophenon-semicarbazon, 2-cyclohexyl-4'-methoxyacetophenone semicarbazone $C_{16}H_{23}N_3O_2$, Formel XIV (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) (Nenitzescu, Cioranescu, Maican, B. **74** [1941] 687, 692; Ruggli, Businger, Helv. **24** [1941] 1112, 1117).

Blättchen (aus wss. A.) (Ru., Bu.). F: 186° (Ne., Cio., Mai.), 166–167° (Ru., Bu.).

1-Hydroxy-2-oxo-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthan, 1-Hydroxy-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthanon-(2), Cyclohexyl- α -hydroxy-benzyl]-keton $C_{14}H_{18}O_2$.

a) (*R*)-1-Hydroxy-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthanon-(2), (*R*)-cyclohexyl α -hydroxybenzyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XV.

Ein partiell racemisiertes Präparat (Öl; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: –134° [Acn.; c = 1]) ist aus (*R*)-Mandelsäure-nitril und Cyclohexylmagnesiumbromid erhalten worden (McKenzie, Kelman, Soc. **1934** 412, 417).

b) ($\pm$)-1-Hydroxy-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthanon-(2), ($\pm$)-cyclohexyl α -hydroxybenzyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XV + Spiegelbild.

B. Aus ($\pm$)-Mandelsäure-nitril und Cyclohexylmagnesiumbromid (McKenzie, Kelman, Soc. **1934** 412, 416).

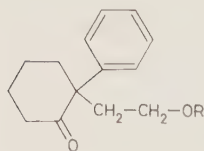
Nadeln (aus PAe.); F: 62–63°.

2-Oxo-1-[2-hydroxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexan, 1-[2-Hydroxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

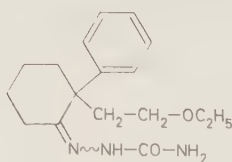
($\pm$)-2-Oxo-1-[2-äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexan, ($\pm$)-1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexanon-(2), ($\pm$)-2-(2-äthoxyethyl)-2-phenylcyclohexanon $C_{16}H_{22}O_2$, Formel I (R = C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-1-Phenyl-cyclohexanon-(2) mit NaNH₂ in Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit einer Lösung von Methansulfonsäure-[2-äthoxy-äthylester] in Benzol (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942).

Kp_{0,5}: 129–134°. n_D²⁰: 1,5227.



I



II



III

($\pm$)-2-Semicarbazono-1-[2-äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexan, ($\pm$)-1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexanon-(2)-semicarbazon, ($\pm$)-2-(2-äthoxyethyl)-2-phenylcyclohexanon semicarbazone $C_{17}H_{25}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus ($\pm$)-1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexanon-(2) (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942).

F: 168–168,4° [korr.].

4-[4-Hydroxy-phenyl]-1-acetyl-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1). Methyl-[4-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-keton, 1-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl methyl ketone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel III.

1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1) $C_{14}H_{18}O_2$ vom F: 156° .

B. Durch Erwärmen des aus 4-[4-Acetoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 227°) mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit Natrium-malonsäurediäthylester in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und wss. HCl (Johnson, Offenbauer, Am. Soc. **67** [1945] 1045, 1049).

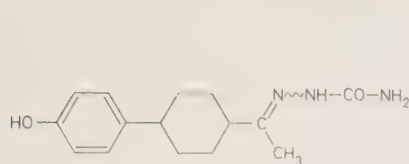
Nadeln (aus wss. Me.); F: $154,7-156,1^\circ$ [korr.].

1-[1-Semicarbazono-äthyl]-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[4-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-keton-semicarbazon, 4-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl methyl ketone semicarbazone $C_{16}H_{21}N_3O_2$, Formel IV.

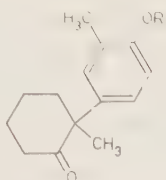
1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1)-semicarbazon $C_{16}H_{21}N_3O_2$ vom F: 236° .

B. Aus 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1) (F: 156°) (Johnson, Offenbauer, Am. Soc. **67** [1945] 1045, 1049).

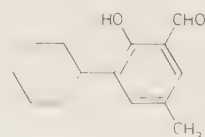
Tafeln (aus Me.); F: $235,5-236,5^\circ$ [korr.; Zers.].



IV



V



VI

6-Hydroxy-1-methyl-3-[2-oxo-1-methyl-cyclohexyl]-benzol, 1-Methyl-1-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V (R = H).

(±)-6-Carboxymethoxy-1-methyl-3-[2-oxo-1-methyl-cyclohexyl]-benzol, (±)-[2-Methyl-4-(2-oxo-1-methyl-cyclohexyl)-phenoxy]-essigsäure, (±)-O-[2-Methyl-4-(2-oxo-1-methyl-cyclohexyl)-phenyl]-glykolsäure, (±)-[4-(1-methyl-2-oxocyclohexyl)-o-tolyloxy]-acetic acid $C_{16}H_{20}O_4$, Formel V (R = CH_2-COOH).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. [2-Methyl-4-(1,2-dihydroxy-2-methyl-cyclohexyl)-phenoxy]-essigsäure (F: 140°) mit wss.-äthanol. HCl (Niederl, Niederl, Am. Soc. **61** [1939] 1785, 1787).

Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 87°) isoliert.

6-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-1-formyl-benzol, 6-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd, 5-Methyl-3-cyclohexyl-salicylaldehyd, 3-cyclohexyl-2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI.

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 6-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol auf 240° (Hultsch, J. pr. [2] **159** [1944] 155, 174).

Gelbe Krystalle (aus E.); F: $128,5^\circ$.

2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-1-formyl-benzol, 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd, 3-Methyl-5-cyclohexyl-salicylaldehyd, 5-cyclohexyl-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII.

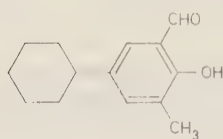
B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol auf 240° (Hultsch, J. pr. [2] **159** [1944] 155, 166; B. **74** [1941] 1539, 1543).

Kp_{1,5}: $150-160^\circ$ [Rohprodukt].

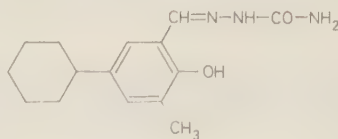
2-Hydroxy-3-methyl-1-semicarbazonomethyl-5-cyclohexyl-benzol, 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd-semicarbazon, 3-Methyl-5-cyclohexyl-salicylaldehyd-semicarbazon, 5-cyclohexyl-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyde semicarbazone $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Formel VIII.

B. Aus 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd (Hultzsch, J. pr. [2] 159 [1941] 155, 166).

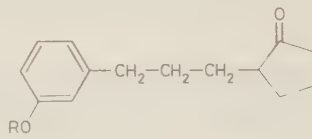
Krystalle (aus wss. Me.); F: 196°.



VII



VIII



IX

1-[2-Oxo-cyclopentyl]-3-[3-hydroxy-phenyl]-propan, 1-[3-(3-Hydroxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) $C_{14}H_{18}O_2$, Formel IX (R = H).

(±)-1-[2-Oxo-cyclopentyl]-3-[3-methoxy-phenyl]-propan, (±)-1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-[3-(m-methoxyphenyl)propyl]cyclopentanone $C_{15}H_{20}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Aus (±)-2-Oxo-1-[3-(3-methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester durch 12-stdg. Erhitzen mit wss.-äthanol. KOH, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und anschließendes Erhitzen, anfangs unter Normaldruck, zuletzt unter 100 Torr auf 260–270° (Robinson, Rydon, Soc. 1939 1394, 1404) sowie durch 12-stdg. Erhitzen mit wss. Ba(OH)₂ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Ba(OH)₂ (Nunn, Rapson, Soc. 1949 1051, 1053).

Kp_{0,8}: 173–177° (Ro., Ry.). n_D¹⁶: 1,5307 (Nunn, Ra.); n_D¹⁸: 1,5280 (Ro., Ry.).

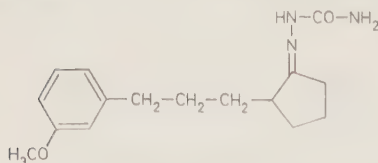
Bei 2-tägigem Erhitzen mit P₂O₅ in Xylol ist ein Kohlenwasserstoff C₁₄H₂₂ oder C₁₅H₂₄ (Kp_{0,2}: 107–109°; D₂₀²⁰: 0,927; n_D²⁰: 1,5042) erhalten worden (Nunn, Ra.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 103–104°); Ro., Ry.

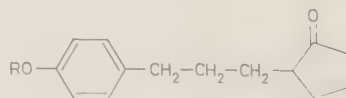
(±)-1-[2-Semicarbazono-cyclopentyl]-3-[3-methoxy-phenyl]-propan, (±)-1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon, (±)-2-[3-(m-methoxyphenyl)propyl]cyclopentanone semicarbazone $C_{16}H_{23}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus (±)-1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) (Robinson, Rydon, Soc. 1939 1394, 1405; Nunn, Rapson, Soc. 1949 1051, 1053).

Nadeln (aus A.), F: 173° [unkorr.] (Nunn, Ra.); Prismen (aus wss. A.) mit 1 Mol Äthanol, F: 180° (Ro., Ry.).



X



XI

(±)-1-[2-Oxo-cyclopentyl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-propan, (±)-1-[3-(4-Hydroxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-[3-(p-hydroxyphenyl)propyl]cyclopentanone $C_{14}H_{18}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erhitzen von (±)-1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) mit konz. wss. Jodwasserstoffsäure und Essigsäure (Horeau, Bl. 1948 414, 417).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 82°.

(±)-1-[2-Oxo-cyclopentyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-propan, (±)-1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2), (±)-2-[3-(p-methoxyphenyl)propyl]cyclopentanone $C_{15}H_{20}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-2-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-adipinsäure mit Acetan-

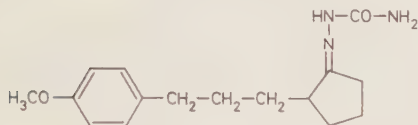
hydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (Horeau, Bl. 1948 414, 417).

Kp₂₁: 217—220°.

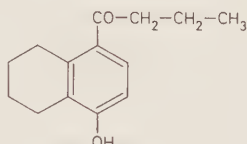
(±)-1-[2-Semicarbazono-cyclopentyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-propan, (±)-1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon, (±)-2-[3-(p-methoxyphenyl)-propyl]cyclopentanone semicarbazone C₁₆H₂₃N₃O₂, Formel XII.

B. Aus (±)-1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) (Horeau, Bl. 1948 414, 417).

Krystalle (aus A.); F: 187—188°.



XII



XIII

4-Hydroxy-1-butyryl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-butyryl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-butanon-(1), 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-butyronaphthone C₁₄H₁₈O₂, Formel XIII.

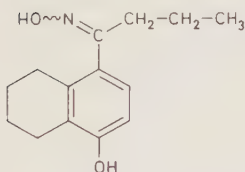
B. In geringer Menge neben 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-butanon-(1) beim Behandeln von 5-Butyryloxy-tetralin mit AlCl₃ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1121; C. A. 1946 7186).

Krystalle (aus wss. A.); F: 132—133°. In Äthanol, Äther und Chloroform leicht löslich, in warmem Benzol löslich, in Petroläther schwer löslich; in Alkalilaugen löslich.

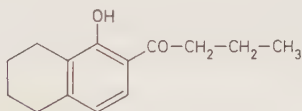
4-Hydroxy-1-butyrohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-butyrohydroximoyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-butanon-(1)-oxim, 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-butyronaphthone oxime C₁₄H₁₉NO₂, Formel XIV.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-butanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1122; C. A. 1946 7186).

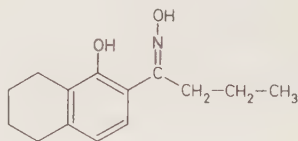
Krystalle (aus CHCl₃); F: 159,5—161° [nach Sintern von 155° an]. In Äthanol, Äther, Benzol und Chloroform löslich.



XIV



XV



XVI

1-Hydroxy-2-butyryl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-butyryl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-butyronaphthone C₁₄H₁₈O₂, Formel XV.

B. Neben geringen Mengen 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-butanon-(1) beim Behandeln von 5-Butyryloxy-tetralin mit AlCl₃ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1121; C. A. 1946 7186).

Nadeln (aus A.); F: 43,5—44°. In Chloroform, Benzol und Petroläther löslich; in Alkalilaugen fast unlöslich.

1-Hydroxy-2-butyrohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-butyrohydroximoyl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-butanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-butyronaphthone oxime C₁₄H₁₉NO₂, Formel XVI.

B. Aus 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-butanon-(1) (Sergiewskaja, Mo-

rosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1121; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus CCl_4); F: 131,5—132°. In Äther, Äthanol, Chloroform und Benzol löslich.

3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-4-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-8-isopropyl-tetralin, 7-Hydroxy-5-methyl-8-isopropyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{14}H_{18}O_2$, Formel I ($R = H$).

3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-4-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-isopropyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-8-isopropyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 8-isopropyl-7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{15}H_{20}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

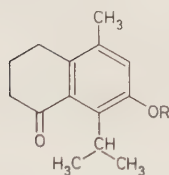
B. Durch Behandeln des aus 4-[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol bei 0° (Cagniant, Buu-Hoi, Bl. [5] **9** [1942] 111, 118).

Krystalle (aus A.); F: 87° [nach Sintern].

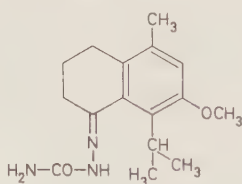
3-Methoxy-5-semicarbazono-1-methyl-4-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-8-isopropyl-tetralin, 7-Methoxy-5-methyl-8-isopropyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-semicarbazon, 8-isopropyl-7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one semicarbazone $C_{16}H_{23}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-isopropyl-tetralin (Cagniant, Buu-Hoi, Bl. [5] **9** [1942] 111, 118).

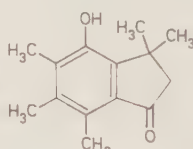
Krystalle; F: 163°. In Äthanol schwer löslich.



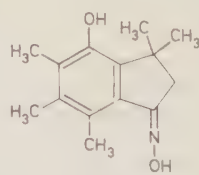
I



II



III



IV

7-Hydroxy-3-oxo-1.1.4.5.6-pentamethyl-indan, 7-Hydroxy-1.1.4.5.6-pentamethyl-indan-on-(3), 4-hydroxy-3,3,5,6,7-pentamethylindan-1-one $C_{14}H_{18}O_2$, Formel III.

B. Durch Erhitzen einer aus 7-Amino-1.1.4.5.6-pentamethyl-indanon-(3) in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung mit einer Lösung von $CuSO_4$ in wss. H_2SO_4 (Smith, Prichard, Am. Soc. **62** [1940] 778).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 183—185°.

7-Hydroxy-3-hydroxyimino-1.1.4.5.6-pentamethyl-indan, 7-Hydroxy-1.1.4.5.6-pentamethyl-indanon-(3)-oxim, 4-hydroxy-3,3,5,6,7-pentamethylindan-1-one oxime $C_{14}H_{19}NO_2$, Formel IV.

B. Aus 7-Hydroxy-1.1.4.5.6-pentamethyl-indanon-(3) (Smith, Prichard, Am. Soc. **62** [1940] 778).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 183—185° [Zers.].

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_2$

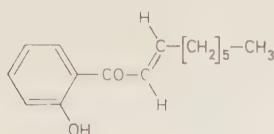
1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-nonen-(2), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-nonen-(2)-on-(1) $C_{15}H_{20}O_2$.

1-[2-Hydroxy-phenyl]-nonen-(2f)-on-(1), 2'-hydroxynon-2f-enophenone $C_{15}H_{20}O_2$, Formel V.

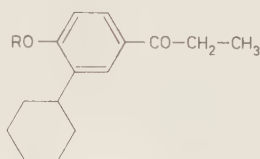
Ein Präparat (Kp_2 : 120°), in dem vermutlich diese Verbindung als Hauptbestandteil vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Nonen-(2f)-säure-(1)-phenylester (Kp_1 : 151°

bis 152°) mit AlCl_3 erhalten worden (Sen, Misra, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 337).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 201°): Sen, Mi.



V



VI

4-Hydroxy-3-cyclohexyl-1-propionyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Hydroxy-3-cyclohexyl-propio-phenon, 3'-cyclohexyl-4'-hydroxypropio-phenone $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel VI (R = H).

B. Durch Erwärmen von Propionsäure-[2-cyclohexyl-phenylester] mit AlCl_3 in Nitrobenzol (Niederl, Silverstein, J. org. Chem. **14** [1949] 10).

F: 150—152°.

4-Acetoxy-3-cyclohexyl-1-propionyl-benzol, 1-[4-Acetoxy-3-cyclohexyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Acetoxy-3-cyclohexyl-propio-phenon, 4'-acetoxy-3'-cyclohexyl-propio-phenone $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Formel VI (R = $\text{CO}-\text{CH}_3$).

B. Aus 1-[4-Hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-propanon-(1) (Niederl, Silverstein, J. org. Chem. **14** [1949] 10).

Kp₃: 190—192°.

Beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äthylacetat ist 3,4-Bis-[4-acetoxy-3-cyclohexyl-phenyl]-hexandiol-(3,4) vom F: 183—185° erhalten worden.

4-[4-Hydroxy-phenyl]-1-propionyl-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1), 1-[4-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propan-1-one $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel VII.

1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1) $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ vom F: 132°.

B. Durch Erwärmen des aus 4-[4-Acetoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 227°) mit Hilfe von SOCl_2 in Benzol hergestellten Säurechlorids mit Diäthylcadmium in Benzol, anschließendes Behandeln mit wss. H_2SO_4 und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH unter Stickstoff (Johnson, Offenbauer, Am. Soc. **67** [1945] 1045, 1049). Durch Erwärmen des aus 4-[4-Acetoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 227°) hergestellten Säurechlorids mit der Natrium-Verbindung des Methylmalonsäure-diäthylesters in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und wss. HCl (Jo., Off.).

Blättchen (aus Bzl. + PAe.); F: 131,8—132,8° [korr.] [über das Semicarbazon (s. u.) gereinigtes Präparat]. Bei 125°/1 Torr sublimierbar.



VII



VIII

1-[1-Semicarbazono-propyl]-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1)-semicarbazon, 1-[4-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propan-1-one semicarbazone $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel VIII.

1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1)-semicarbazon $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ vom F: 229°.

B. Aus 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1) [s. o.; Rohprodukt] (Johnson, Offenbauer, Am. Soc. **67** [1945] 1045, 1049).

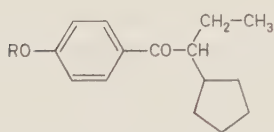
Krystalle (aus Me.); F: 228,5—229,5° [korr.; Zers.].

1-Oxo-2-cyclopentyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 2-Cyclopentyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Hydroxy- α -cyclopentyl-butyrophenon $C_{15}H_{20}O_2$, Formel IX ($R = H$).

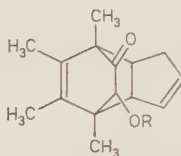
($\pm$)-1-Oxo-2-cyclopentyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, ($\pm$)-2-Cyclopentyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), ($\pm$)-4-Methoxy- α -cyclopentyl-butyrophenon, ($\pm$)-2-cyclopentyl-4'-methoxybutyrophenone $C_{16}H_{22}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Cyclopentyl-buttersäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Huang-Minlon*, Contrib. Biol. Labor. Sci. Soc. China Zool. Ser. 15 [1940] 17, 24).

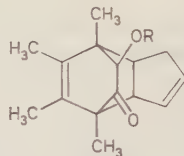
K_{P0,09}: 132–133°.



IX



X



XI

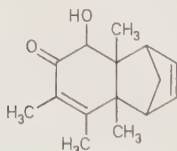
9-Hydroxy-8-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden, 9-Hydroxy-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-indenon-(8), 5-hydroxy-4,5,8,9-tetramethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-ethenoinden-6(5H)-one $C_{15}H_{20}O_2$, Formel X ($R = H$), und **8-Hydroxy-9-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden, 8-Hydroxy-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-indenon-(9), 6-hydroxy-4,5,8,9-tetramethyl-3a,6,7,7a-tetrahydro-4,7-ethenoinden-5(4H)-one** $C_{15}H_{20}O_2$, Formel XI ($R = H$).

Diese Formeln kommen für die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung in Betracht (*Horner, Spietschka*, A. 579 [1953] 159, 160, 161; *W. Spietschka*, Diss. [Frankfurt 1953] S. 9), die von *Smith, Hac* (Am. Soc. 58 [1936] 229, 233) als 8-Hydroxy-7-oxo-4a.5.6.8a-tetramethyl-1.4.4a.7.8.8a-hexahydro-1.4-methano-naphthalin (Formel XII) angesehen worden ist.

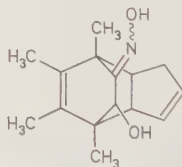
B. Durch Erwärmen einer wahrscheinlich als opt.-inakt. 8.9-Dioxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden zu formulierenden Verbindung (F: 182° [E III 7 3629]) mit Zink-Pulver und wss. Essigsäure (*Sm., Hac*).

Krystalle (aus wss. A.); F: 95,5–96° (*Sm., Hac*).

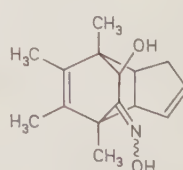
Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat ist 9-Hydroxy-8-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-indan (?) (F: 83° [S. 561]), bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 180°/125 at ist 8.9-Dihydroxy-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-indan (?) (F: 147° [E III 7 4896]) erhalten worden (*Sm., Hac*). Beim Erwärmen mit *o*-Phenylendiamin in Essigsäure oder Äthanol bildet sich eine wahrscheinlich als 4.11.12.13-Tetramethyl-3a.4.11.11a-tetrahydro-1H-4.11-ätheno-cyclopenta[b]phenazin zu formulierende Verbindung (F: 183°) (*Sm., Hac*). Überführung in ein Acetyl-Derivat $C_{17}H_{22}O_3$ (Krystalle [aus wss. A.]; F: 77–78°; 9-Acetoxy-8-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden [Formel X; $R = CO-CH_3$] oder 8-Acetoxy-9-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden [Formel XI; $R = CO-CH_3$]) durch Behandlung mit Acetanhydrid sowie in ein Oxim $C_{15}H_{21}NO_2$ (Nadeln [aus A.]; F: 184–185°; 9-Hydroxy-8-hydroxyimino-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden [Formel XIII] oder 8-Hydroxy-9-hydroxyimino-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden [Formel XIV]): *Sm., Hac*.



XII



XIII



XIV

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{22}O_2$

6-Hydroxy-3-oxo-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4), 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3) $C_{16}H_{22}O_2$, Formel I, und **5-Hydroxy-2.2-dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furan, 2.2-Dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furanol-(5)** $C_{16}H_{22}O_2$, Formel II.

a) **6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3)**, *6-hydroxy-2,2,6-trimethyl-5-phenylhept-4-en-3-one* $C_{16}H_{22}O_2$, Formel I, dessen Semicarbazon bei 173° schmilzt.

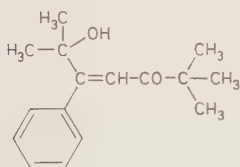
B. Neben geringen Mengen des unter b) beschriebenen Isomeren beim Erhitzen von ($\pm$)-2.2.6-Trimethyl-5-phenyl-heptin-(3)-diol-(5.6) mit 20 %ig. wss. Schwefelsäure (*Wenuš-Daniłowa, Britschko, Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1549, 1553; C. A. **1948** 2243). Durch Erhitzen des unter b) beschriebenen Isomeren mit 10 %ig. wss. Schwefelsäure unter allmählichem Eintragen der 3-fachen Menge Wasser (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1557).

K_P: 133°. D₄²⁰: 1,0036. n_D²⁰: 1,5266. In konz. wss. Salzsäure schwer löslich.

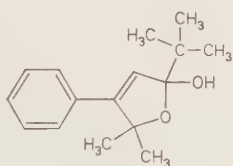
Beim Erhitzen mit 30 %ig. wss. Schwefelsäure erfolgt teilweise Umwandlung in das unter b) beschriebene Isomere. Lösungen von KMnO₄ in Wasser sowie Lösungen von Brom in Chloroform werden entfärbt.

Semicarbazon s. S. 884.

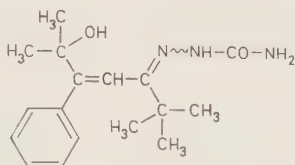
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf, die bei Zusatz von Wasser verschwindet.



I



II



III

b) ($\pm$)-**2.2-Dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furanol-(5)**, ($\pm$)-*2-tert-butyl-5,5-dimethyl-4-phenyl-2,5-dihydrofuran-2-ol* $C_{16}H_{22}O_2$, Formel II.

B. Als Hauptprodukt neben dem unter a) beschriebenen Isomeren beim Erhitzen von ($\pm$)-2.2.6-Trimethyl-5-phenyl-heptin-(3)-diol-(5.6) mit 40 %ig. wss. Schwefelsäure (*Wenuš-Daniłowa, Britschko, Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1549, 1553; C. A. **1948** 2243). Durch Erhitzen des unter a) beschriebenen Isomeren mit 30 %ig. wss. Schwefelsäure (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1557).

K_P: 134–135°. D₄⁰: 1,0292; D₂₀²⁰: 1,0160; D₄²⁰: 1,0142. n_D²⁰: 1,5252.

Beim Erhitzen mit 10 %ig. wss. Schwefelsäure unter allmählichem Eintragen der 3-fachen Menge Wasser erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Isomere. Mit KMnO₄ in Wasser sowie mit Brom erfolgen keine Reaktionen. Beim Erwärmen mit Äthanol unter Zusatz geringer Mengen Essigsäure entsteht 5-Äthoxy-2.2-dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furan [Syst. Nr. 2385] (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1555). Beim Behandeln mit Semicarbazid und Essigsäure bildet sich 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3)-semicarbazon (F: 173° [S. 884]); ohne Zusatz von Essigsäure erfolgt keine Reaktion (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1554).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und mit konz. wss. Salzsäure werden blaugrün fluoreszierende Lösungen erhalten (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1553).

Die nachstehend beschriebenen Salze sind als Oxoniumsalze (2.2-Dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2H-furanium-Salze?) aufzufassen (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1556).

Hydrochlorid. B. Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von ($\pm$)-2.2-Dimethyl-5-tert-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) in wasserfreiem Äthanol (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1556). — Gelbe Krystalle (aus Ae.); zerfließlich.

Tetrachloraurat(III) $C_{16}H_{22}O_2 \cdot HAuCl_4$. Gelb; F: $149-150^\circ$ [Zers.].

Hexachloroplatinat(IV) $2C_{16}H_{22}O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle; F: 182° [Zers.].

6-Hydroxy-3-semicarbazono-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4), 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3)-semicarbazon, *6-hydroxy-2,2,6-trimethyl-5-phenylhept-4-en-3-one semicarbazone* $C_{17}H_{25}N_3O_2$, Formel III.

6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3)-semicarbazon $C_{17}H_{25}N_3O_2$ vom F: 173°.

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-hepten-(4)-on-(3) (K_p: 133° [S. 883]) oder von (-)-2.2-Dimethyl-5-*tert*-butyl-3-phenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (S. 883) mit Semicarbazid in Essigsäure (*Wenus-Danilowa, Britschko, Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1549, 1554; C. A. **1948** 2243).

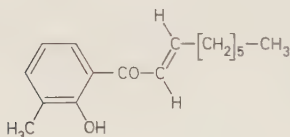
Krystalle (aus wss. A.); F: 172–173°.

1-Oxo-1-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2), 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1) $C_{16}H_{22}O_2$.

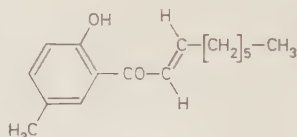
1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1), *2'-hydroxy-3'-methylnon-2-en-phenone* $C_{16}H_{22}O_2$, Formel IV.

Ein vermutlich überwiegend aus dieser Verbindung bestehendes Präparat (K_p: 139°) ist beim Erwärmen von Nonen-(2)-säure-(1)-*o*-tolylester (K_p: 176°) mit AlCl₃ erhalten worden (*Sen, Misra, J. Indian chem. Soc.* **26** [1949] 337).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 217–218°): *Sen, Mi.*



IV



V

1-Oxo-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2), 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1) $C_{16}H_{22}O_2$.

1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1), *2'-hydroxy-5'-methylnon-2-en-phenone* $C_{16}H_{22}O_2$, Formel V.

Ein vermutlich überwiegend aus dieser Verbindung bestehendes Präparat (K_p: 132°) ist beim Erwärmen von Nonen-(2)-säure-(1)-*p*-tolylester (K_p: 181°) mit AlCl₃ erhalten worden (*Sen, Misra, J. Indian chem. Soc.* **26** [1949] 337).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 209°): *Sen, Mi.*

1-Oxo-1-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-nonen-(2), 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1) $C_{16}H_{22}O_2$.

1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-nonen-(2)-on-(1), *2'-hydroxy-4'-methylnon-2-en-phenone* $C_{16}H_{22}O_2$, Formel VI.

Ein vermutlich überwiegend aus dieser Verbindung bestehendes Präparat (K_p: 142°) ist beim Erwärmen von Nonen-(2)-säure-(1)-*m*-tolylester (K_p: 167°) mit AlCl₃ erhalten worden (*Sen, Misra, J. Indian chem. Soc.* **26** [1949] 337).

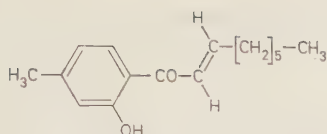
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 221°): *Sen, Mi.*

1-Oxo-2-cyclohexyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 2-Cyclohexyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Hydroxy- α -cyclohexyl-butyrophenon $C_{16}H_{22}O_2$, Formel VII (R = H).

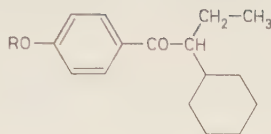
($\pm$)-1-Oxo-2-cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, ($\pm$)-2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), ($\pm$)-4-Methoxy- α -cyclohexyl-butyrophenon, ($\pm$)-2-cyclohexyl-4'-methoxybutyrophenone $C_{17}H_{24}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) (F: 91–93°) mit 50%ig. wss. Schwefelsäure (*Ruggli, Businger, Helv.* **24** [1941] 1112, 1125).

Öl; als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 200–201°) isoliert.



VI



VII

4-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-1-butryl]-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-butanon-(1), 1-[4-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl]butan-1-one $C_{16}H_{22}O_2$, Formel VIII.

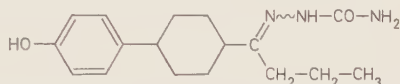
1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-butanon-(1) $C_{16}H_{22}O_2$ vom F: 125° .

B. Durch Erwärmen des aus 4-[4-Acetoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: 227°) mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit Dipropylcadmium in Benzol, anschliessendes Behandeln mit wss. H_2SO_4 und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH unter Stickstoff (*Johnson, Offenbauer, Am. Soc. 67* [1945] 1045, 1049).

Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: $124,4-125,8^\circ$ [korr.] [über das Semicarbazon (s. u.) gereinigtes Präparat].



VIII



IX

1-[1-Semicarbazono-butyl]-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexan, 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-butanon-(1)-semicarbazon, 1-[4-(p-hydroxyphenyl)cyclohexyl]butan-1-one semicarbazone $C_{17}H_{25}N_3O_2$, Formel IX.

1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-butanon-(1)-semicarbazon $C_{17}H_{25}N_3O_2$ vom F: 202° .

B. Aus 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-butanon-(1) [s. o.; Rohprodukt] (*Johnson, Offenbauer, Am. Soc. 67* [1945] 1045, 1049).

Krystalle (aus Me.); F: $200-202^\circ$ [korr.; Zers.].

1-Methyl-4-[4-(4-hydroxy-phenyl)-1-propionyl]-cyclohexan, 1-[1-Methyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1), 1-[4-(p-hydroxyphenyl)-1-methylcyclohexyl]propan-1-one $C_{16}H_{22}O_2$, Formel X.

1-[1-Methyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1) $C_{16}H_{22}O_2$ vom F: 143° .

B. Durch Behandeln des aus 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (F: $112-115^\circ$) mit Hilfe von $SOCl_2$ und Pyridin in Benzol hergestellten Säurechlorids mit Diäthylzink in Toluol und anschliessend mit Äthanol und wss. HCl und Erhitzen des erhaltenen 1-[1-Methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanons-(1) (Kp_{0,03}: $140-145^\circ$ [Rohprodukt]) mit wss. HBr und Essigsäure; Reinigung über das Benzoyl-Derivat [F: $96-97^\circ$] (*Rubin, Wishinsky, Am. Soc. 68* [1946] 338).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: $142-143^\circ$.

1-Oxo-2-[2-methyl-cyclopentyl]-1-[4-(4-hydroxy-phenyl)-butan, 2-[2-Methyl-cyclopentyl]-1-[4-(4-hydroxy-phenyl)-butanon-(1), 4-Hydroxy- α -[2-methyl-cyclopentyl]-butyrophenon $C_{16}H_{22}O_2$, Formel XI (R = H).

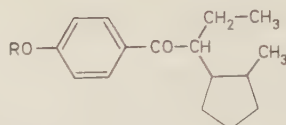
1-Oxo-2-[2-methyl-cyclopentyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, 2-[2-Methyl-cyclopentyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Methoxy- α -[2-methyl-cyclopentyl]-butyrophenon, 4'-methoxy-2-(2-methylcyclopentyl)butyrophenone $C_{17}H_{24}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

Ein opt.-inakt. Präparat (Kp_{0,12}: $142-145^\circ$) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Behandeln des aus opt.-inakt. 2-[2-Methyl-cyclopentyl]-buttersäure (Kp₁₆: $139-141^\circ$) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Anisol und $AlCl_3$

in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (Huang-Minlon, Contrib. Biol. Labor. Sci. Soc. China Zool. Ser. **15** [1940] 17, 26).



X

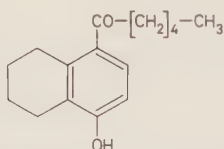


XI

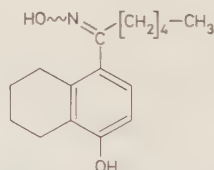
4-Hydroxy-1-hexanoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-hexanoyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(1), 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-hexanonaphthone $C_{16}H_{22}O_2$, Formel XII.

B. Neben grösseren Mengen 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-hexanon-(1) beim Behandeln von 5-Hexanoyloxy-tetralin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1122; C. A. **1946** 7186).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 108—108,5°. In Chloroform, Äthanol und warmem Tetra-chlormethan löslich, in Petroläther schwer löslich.



XII



XIII

4-Hydroxy-1-hexanohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-hexanohydroximoyl-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(1)-oxim, 4'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-hexanonaphthone oxime $C_{16}H_{23}NO_2$, Formel XIII.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(1) (Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1123; C. A. **1946** 7186).

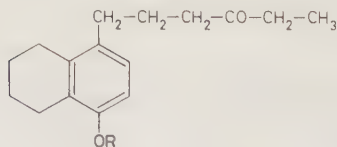
Krystalle (aus CCl_4 + PAe.); F: 140—141°.

4-Hydroxy-1-[4-oxo-hexyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-5-[4-oxo-hexyl]-tetralin, 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(4) $C_{16}H_{22}O_2$, Formel I (R = H).

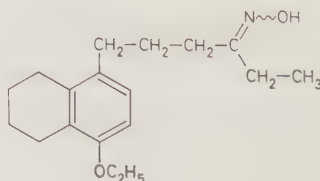
4-Äthoxy-1-[4-oxo-hexyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Äthoxy-5-[4-oxo-hexyl]-tetralin, 1-[4-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(4), 6-(4-äthoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)hexan-3-one $C_{18}H_{26}O_2$, Formel I (R = C_2H_5).

B. In geringer Menge beim Behandeln von Natrium-[4-(4-äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1))-butyrat] mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (Sergiewskaja, Lipowitsch, Ž. obšč. Chim. **18** [1948] 1399, 1402; C. A. **1949** 2195).

Nadeln (aus A.); F: 67—69°. In Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äthanol löslich, in Wasser fast unlöslich.



I



II

4-Äthoxy-1-[4-hydroxyimino-hexyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Äthoxy-5-[4-hydroxyimino-hexyl]-tetralin, 1-[4-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(4)-oxim, 6-(4-ethoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)hexan-3-one oxime $C_{18}H_{27}NO_2$, Formel II.

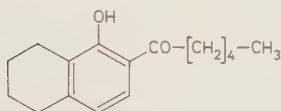
B. Aus 1-[4-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(4) (*Sergiewskaja, Lipowitsch, Ž. obšč. Chim.* **18** [1948] 1399, 1403; C. A. **1949** 2195).

Kristalle (aus A. + Pentan); F: 88–92°.

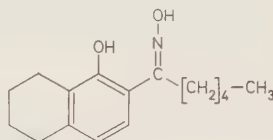
1-Hydroxy-2-hexanoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-hexanoyl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-hexanon-(1), 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-hexanonaphthone $C_{16}H_{22}O_2$, Formel III.

B. Neben geringen Mengen 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(1) beim Behandeln von 5-Hexanoyloxy-tetralin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim.* **14** [1944] 1107, 1122; C. A. **1946** 7186).

Nadeln (aus A.); F: 49,5–50,5°. In 10 %ig. wss. Natronlauge fast unlöslich.



III



IV

1-Hydroxy-2-hexanohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Hydroxy-6-hexanohydroximoyl-tetralin, 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-hexanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-5',6',7',8'-tetrahydro-2'-hexanonaphthone oxime $C_{16}H_{23}NO_2$, Formel IV.

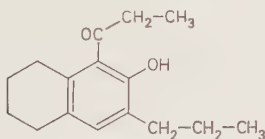
B. Aus 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-hexanon-(1) (*Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim.* **14** [1944] 1107, 1123; C. A. **1946** 7186).

Kristalle (aus PAe.); F: 115,5–116,5°. In Benzol und Chloroform löslich.

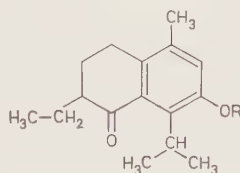
2-Hydroxy-3-propyl-1-propionyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-7-propyl-5-propionyl-tetralin, 1-[2-Hydroxy-3-propyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2'-hydroxy-3'-propyl-5',6',7',8'-tetrahydro-1'-propionaphthone $C_{16}H_{22}O_2$, Formel V.

B. Durch Erhitzen von 7-Propionyloxy-6-propyl-tetralin mit $AlCl_3$ auf 150° (*Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim.* **15** [1945] 319, 322; C. A. **1946** 7187).

Gelbliche Nadeln (aus Me.); F: 83–83,5°. In Chloroform und warmem Äthanol löslich.



V



VI

3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-6-äthyl-4-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-2-äthyl-8-isopropyl-tetralin, 7-Hydroxy-5-methyl-2-äthyl-8-isopropyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{16}H_{22}O_2$, Formel VI (R = H).

(±)-3-Methoxy-5-oxo-1-methyl-6-äthyl-4-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-2-äthyl-8-isopropyl-tetralin, (±)-7-Methoxy-5-methyl-2-äthyl-8-isopropyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-ethyl-8-isopropyl-7-methoxy-5-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{17}H_{24}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Äthyl-4-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-

buttersäure-chlorid mit $AlCl_3$ in Benzol bei 0° (Cagniant, *Buu-Hoi*, Bl. [5] 9 [1942] 841, 844).

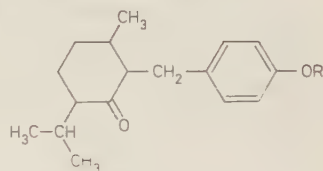
Kp₁₀: 192–195°.

10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{24}O_2$

3-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-[4-hydroxy-benzyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-isopropyl-2-[4-hydroxy-benzyl]-cyclohexanon-(3) $C_{17}H_{24}O_2$, Formel VII (R = H).

3-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-[4-methoxy-benzyl]-cyclohexan, 1-Methyl-4-isopropyl-2-[4-methoxy-benzyl]-cyclohexanon-(3), 2-(4-methoxybenzyl)-p-menthan-3-one $C_{18}H_{26}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

Ein Präparat (Kp_{0,7}: 161–163°; D₁₈¹⁸: 1,023; n_D: 1,5188) von ungewisser Einheitlichkeit und unbekanntem opt. Drehungsvermögen ist bei der Hydrierung von 1-Methyl-4-isopropyliden-2-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) (Kp₁₀: 230–232°; aus (+)-Pulegon [(R)-1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanon-(3)] hergestellt) in Äthanol an Palladium/Kohle erhalten worden (Thoms, Soltner, Ar. 268 [1930] 157, 162).



VII

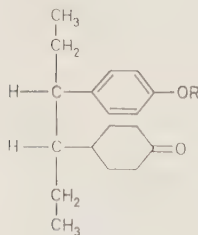
11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{26}O_2$

4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan, 1-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-butyl]-cyclohexanon-(4) $C_{18}H_{26}O_2$.

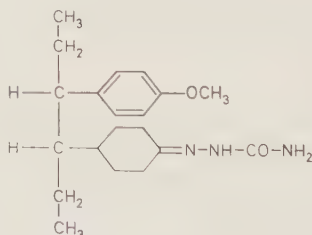
(±)-*erythro*-4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan, 4-((1RS:2RS)-α,β-diethyl-4-hydroxyphenethyl)cyclohexanone $C_{18}H_{26}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Behandeln von (±)-*erythro*-4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-hexan mit methanol. KOH bei Raumtemperatur (Wilds, McCormack, Am. Soc. 70 [1948] 4127, 4131). Durch Erwärmen von (±)-*erythro*-4-[4t-Hydroxy-cyclohexyl-(r)]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Ungnade, Tucker, Am. Soc. 70 [1948] 4132).

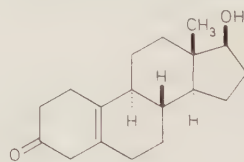
Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 104–105° (Wi., McC.). UV-Spektrum (A.): Un., Tu.; Wi., McC.



VIII



IX



X

4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan, 1-[1-Äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-cyclohexanon-(4) $C_{19}H_{28}O_2$.

(±)-*erythro*-4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan, 4-((1RS:2RS)-α,β-diethyl-4-methoxyphenethyl)cyclohexanone $C_{19}H_{28}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-*erythro*-4-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan mit Raney-Nickel in Methanol, Hydrierung des Reaktionsprodukts in Dioxan an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 240°/420–490 at und Behandlung des erhaltenen Öls mit CrO₃ in Essigsäure (Wilds, McCormack, Am. Soc. 70 [1948] 4127, 4129).

Krystalle (aus PAe.); F: 62–63,5° [über das Semicarbazon gereinigtes Präparat].

Beim Hydrieren in Äthanol an Palladium/Kohle und anschliessend an Platin, Behan-

deln des Reaktionsprodukts mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 180° entsteht *erythro*-4-[4t-Hydroxy-cyclohexyl-(*r*)]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan; beim Hydrieren in mit geringen Mengen wss. HCl versetzter Essigsäure an Platin, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 180° wird *erythro*-4-[4*c*-Hydroxy-cyclohexyl-(*r*)]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan erhalten.

4-[4-Semicarbazono-cyclohexyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan, 1-[1-Äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-cyclohexanon-(4)-semicarbazon $C_{20}H_{31}N_3O_2$.

(±)-*erythro*-4-[4-Semicarbazono-cyclohexyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan, 4-((1*RS*:2*RS*)-α,β-diethyl-4-methoxyphenethyl)cyclohexanone semicarbazone $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus (±)-*erythro*-4-[4-Oxo-cyclohexyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-hexan [Rohprodukt] (*Wilds, McCormack*, Am. Soc. **70** [1948] 4127, 4129).

Blättchen (aus A.); F: 208—209° [korr.; Zers.].

17-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-2.3.4.6.7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-Δ⁵⁽¹⁰⁾-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{26}O_2$.

(8*R*)-17*c*-Hydroxy-3-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵⁽¹⁰⁾-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17β-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-gonen-(5(10)), 17β-Hydroxy-östren-(5(10))-on-(3), 17β-hydroxyestr-5(10)-en-3-one $C_{18}H_{26}O_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-[(*Ξ*)-2.3-Dihydroxy-propyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17β) (F: 185° [E III 6 5340]) in flüssigem Ammoniak und wenig Äthanol mit Natrium (oder Kalium) und Ansäuern des in Wasser eingetragenen und vom NH₃ befreiten Reaktionsgemisches mit wss. HCl (*Birch, Mukherji*, Soc. **1949** 2531, 2535; *Birch*, Soc. **1950** 367).

Prismen (aus E. oder aus E. + PÄe.); F: 187—188° (*Bi.*), 181—182° (*Bi.*, *Mu.*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 162—163°): *Bi.*, *Mu.*

[Flock]

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{28}O_2$

2-Hydroxy-8-oxo-4*a*-methyl-1.2.3.4.4*a*.4*b*.5.6.8.9.10.10*a*.10*b*.11.12.12*a*-hexadecahydro-chrysen, 2-Hydroxy-8-oxo-4*a*-methyl-Δ^{6*a*}-hexadecahydro-chrysen $C_{19}H_{28}O_2$.

(4*aS*)-2*c*-Hydroxy-8-oxo-4*ar*-methyl-(4*b**tH*.10*a**tH*.10*b**cH*.12*a**tH*)-Δ^{6*a*}-hexadecahydro-chrysen, 3β-Hydroxy-D-homo-18-nor-5*α*-androst-13(17*a*))-on-(17), 3β-Hydroxy-5*α*-17(13→18)-abeo-androst-13(18))-on-(17), 3β-hydroxy-D-homo-18-nor-5*α*-androst-13(17*a*)-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Hydrierung des aus 3β-Formyloxy-17-methyl-18-nor-5*α*-androst-13(17)) erhältlichen Ozonids (F: 155—158° [Zers.]) in Äthanol an Palladium und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wss. HBr (*Miescher, Kägi*, Helv. **32** [1949] 761, 768).

Nadeln (aus E.); F: 194—196° [nach Sintern bei 192°].

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium ist 3β-Hydroxy-D-homo-18-nor-5*α*.13*ξ*-androstanon-(17) (F: 165—167,5° [S. 573]), bei der Hydrierung in Äthanol an Platin ist D-Homo-18-nor-5*α*.13*ξ*-androstandiol-(3β.17*ξ*) (E III 6 4756) erhalten worden.

Semicarbazon s. S. 890.

2-Formyloxy-8-oxo-4*a*-methyl-Δ^{6*a*}-hexadecahydro-chrysen $C_{20}H_{28}O_3$.

(4*aS*)-2*c*-Formyloxy-8-oxo-4*ar*-methyl-(4*b**tH*.10*a**tH*.10*b**cH*.12*a**tH*)-Δ^{6*a*}-hexadecahydro-chrysen, 3β-Formyloxy-D-homo-18-nor-5*α*-androst-13(17*a*))-on-(17), 3β-(formyloxy)-D-homo-18-nor-5*α*-androst-13(17*a*)-en-17-one $C_{20}H_{28}O_3$, Formel I (R = CHO).

B. Durch Erwärmen von 3β-Hydroxy-D-homo-18-nor-5*α*-androst-13(17*a*))-on-(17) mit wasserfreier Ameisensäure (*Miescher, Kägi*, Helv. **32** [1949] 761, 768). Durch 1/4-stdg. Erwärmen des aus 3β-Formyloxy-17-methyl-18-nor-5*α*-androst-13(17)) erhältlichen Ozonids (F: 155—158° [Zers.]) mit wasserhaltiger Ameisensäure auf 100° (*Mie.*, *Kägi*).

Blättchen (aus Hexan); F: 111—112°.

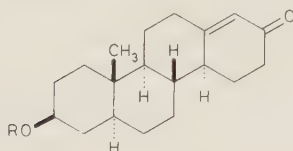
Semicarbazon s. S. 890.

2-Hydroxy-8-semicarbazono-4a-methyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen $C_{20}H_{31}N_3O_2$.

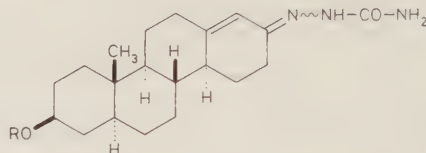
(4a*S*)-2*c*-Hydroxy-8-semicarbazono-4*a**r*-methyl-(4*b*t*H*.10*a*t*H*.10*b*c*H*.12*a*t*H*)- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen, 3 β -Hydroxy-D-homo-18-nor-5 α -androst-13(17*a*)-on-(17)-semicarbazone $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel II (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-D-homo-18-nor-5 α -androst-13(17*a*)-on-(17) (Miescher, Käggi, Helv. 32 [1949] 761, 768).

F: 242–243°.



I



II

2-Formyloxy-8-semicarbazono-4a-methyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen $C_{21}H_{31}N_3O_3$.

(4a*S*)-2*c*-Formyloxy-8-semicarbazono-4*a**r*-methyl-(4*b*t*H*.10*a*t*H*.10*b*c*H*.12*a*t*H*)- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen, 3 β -Formyloxy-D-homo-18-nor-5 α -androst-13(17*a*)-on-(17)-semicarbazone $C_{21}H_{31}N_3O_3$, Formel II (R = CHO).

B. Aus 3 β -Formyloxy-D-homo-18-nor-5 α -androst-13(17*a*)-on-(17) (Miescher, Käggi, Helv. 32 [1949] 761, 768).

F: 241–242°.

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{28}O_2$.

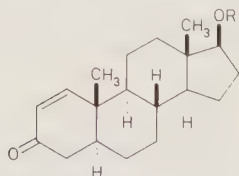
(10*R*)-17*c*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-5 α -gonen-(1), 17 β -Hydroxy-5 α -androst-1-en-(3), 17 β -hydroxy-5 α -androst-1-en-3-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erwärmen von 17 β -Acetoxy-5 α -androst-1-en-(3) (Butenandt, Dannenberg, B. 73 [1940] 206) oder von 17 β -Cyclohexancarbonyloxy-5 α -androst-1-en-(3) (Inhoffen, Zühlsdorff, B. 76 [1943] 233, 241) mit methanol. KOH.

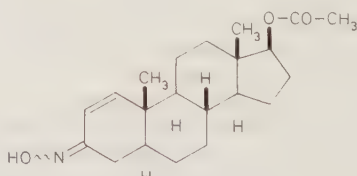
Nadeln (aus Acn. + Hexan), F: 156–158° (In., Zü.); Blättchen (aus wss. Acn.), F: 150° (Bu., Da.). $[\alpha]_D^{18}$: +53,3° [A.] (Bu., Da.); $[\alpha]_D^{23-24}$: +52° [CHCl₃] (Djerassi, J. org. Chem. 12 [1947] 823, 826). UV-Spektrum (Ac.): In., Zü.; UV-Absorptionsmaximum (A.): 230 m μ (Bu., Da.).

Bildung von 5 α -Androstandiol-(3 β .17 β) beim Behandeln einer wss.-äthanol. Lösung mit gärender Hefe: Butenandt, Dannenberg, Suranyi, B. 73 [1940] 818.

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 200°): In., Zü.



III



IV

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

(10*R*)-17*c*-Acetoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Acetoxy-5 α -androst-1-en-(3), 17 β -acetoxy-5 α -androst-1-en-3-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 2 α -Brom-17 β -acetoxy-5 α -androstanon-(3) mit Collidin (Buten-

nandt, Dannenberg, B. 73 [1940] 206).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 122° (*Bu., Da.*). $[\alpha]_D^{25}$: +47,2° [*A.*] (*Bu., Da.*); $[\alpha]_D^{25}$: +47° [*CHCl*₃] (*Djerassi, J. org. Chem. 12* [1947] 823, 826). Unter vermindertem Druck bei 220° sublimierbar (*Bu., Da.*).

17-Acetoxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren anthren C₂₁H₃₁NO₃.

(10*R*)-17*c*-Acetoxy-3-hydroxyimino-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*H*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17*β*-Acetoxy-5*α*-androsten-(1)-on-(3)-oxim, 17*β*-acetoxy-5*α*-androst-1-en-3-one oxime C₂₁H₃₁NO₃, Formel IV.

B. Aus 17*β*-Acetoxy-5*α*-androsten-(1)-on-(3) (*Butenandt, Dannenberg, B. 73* [1940] 206).

Krystalle (aus wss. A.) mit 1 Mol H₂O; F: 112° [Zers.; nach Sintern bei 98°].

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^2 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₈O₂, s. 3.17-Dioxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren (E III 7 3550).

3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^2 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₁H₃₂O₂.

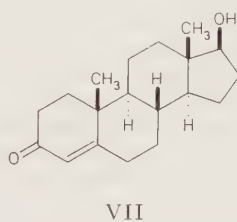
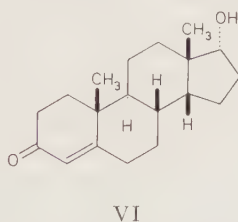
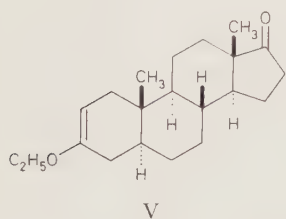
(10*S*)-3-Äthoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^2 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5*α*-gonen-(2), 3-Äthoxy-5*α*-androsten-(2)-on-(17), 3-ethoxy-5*α*-androst-2-en-17-one C₂₁H₃₂O₂, Formel V.

Bezüglich der Position der Doppelbindung in dem nachstehend beschriebenen Präparat vgl. *Inhoffen, Becker, Kölling, A. 568* [1950] 181.

B. Durch Erwärmen von 5*α*-Androstandion-(3.17) mit Orthoameisensäure-triäthylester in Benzol oder Xylol (*Schering A.G., Schweiz. P. 215817* [1938]; D.R.P. 752371 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 694) oder mit Aceton-diäthylacetal in Benzol (*Schering, Schweiz. P. 215817*), jeweils unter Zusatz von äthanol. HCl. Durch Erhitzen von 3.3-Diäthoxy-5*α*-androstanon-(17) in Xylol (*Serini, Köster, B. 71* [1938] 1766, 1769).

Krystalle (aus Pyridin enthaltendem A.); F: 105–106°; $[\alpha]_D^{20}$: +126° [Dioxan] (*Se., Kö.*).

Beim Erwärmen einer Lösung in Propanol-(1) mit Natrium und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl bildet sich 17*β*-Hydroxy-5*α*-androstanon-(3) (*Schering, Schweiz. P. 215817*).



17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₈O₂.

a) (10*R*)-17*t*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*cH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17*α*-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-14*β*-gonen-(4), 17*α*-Hydroxy-14*β*-androsten-(4)-on-(3), 17*α*-hydroxy-14*β*-androst-4-en-3-one C₁₉H₂₈O₂, Formel VI (in der Literatur auch als 14-Allo-17-epi-testosteron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 17*α*-Acetoxy-14*β*-androsten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (*Heusser, Eichenberger, Kulkarni, Helv. 32* [1949] 2145, 2150).

Nadeln (aus Hexan); F: 138–139° [korr.]. $[\alpha]_D$: +156° [*CHCl*₃; c = 1].

b) (10*R*)-17*c*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), 17 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3), Testosteron, 17 β -hydroxyandrost-4-en-3-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel VII (in der Literatur auch als trans-Testosteron bezeichnet).

Zusammenfassende Darstellungen: R. I. Dorfman, R. A. Shipley, Androgens [New York 1956]; H. Lettré, H. H. Inhoffen, R. Tschesche, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, 2. Aufl., Bd. 2 [Stuttgart 1959]; L. F. Fieser, M. Fieser, Steroids [New York 1959]; deutsche Ausgabe: Steroide [Weinheim 1961]; Ch. W. Shoppee, Chemistry of the Steroids, 2. Aufl. [London 1964].

Über die Konfiguration am C-Atom 17 s. Goldberg *et al.*, Helv. 30 [1947] 1441, 1445; L. F. Fieser, M. Fieser, Natural Products Related to Phenanthrene, 3. Aufl. [New York 1949] S. 325; Shoppee, Lewis, Elks, Chem. and Ind. 1950 454.

Vorkommen.

Übersicht über das Vorkommen im menschlichen und tierischen Organismus: R. I. Dorfman, F. Ungar, Metabolism of Steroid Hormones [New York 1965] S. 22. Isolierung aus Testes von Stieren: David, Acta brevina neerl. Physiol. 5 [1935] 85; David *et al.*, Z. physiol. Chem. 233 [1935] 281; CIBA, U.S.P. 2175963 [1937]; s. a. Gallagher, Koch, J. biol. Chem. 84 [1929] 495; aus Testes von Hengsten: Tagmann, Prelog, Ruzicka, Helv. 29 [1946] 440; aus Testes von Ebern: Prelog *et al.*, Helv. 30 [1947] 1080, 1089.

Bildungsweisen.

Durch Erwärmen von 17 β -Acetoxy-androsten-(4)-on-(3) (Ruzicka, Wettstein, Helv. 18 [1935] 1264, 1275; Butenandt, Hanisch, Z. physiol. Chem. 237 [1935] 89, 96) oder von 17 β -Benzoyloxy-androsten-(4)-on-(3) (Ruzicka, Wettstein, Kägi, Helv. 18 [1935] 82) mit methanol. KOH. Durch Erhitzen einer äthanol. Lösung von 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-ol-(17 β) mit wss. HCl (Serini, Köster, B. 71 [1938] 1766, 1770; CIBA, D.R.P. 712857 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 658). Durch Behandeln einer methanol. Lösung von 17 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(3) mit wss. HCl (Schering-Kahlbaum A.G., Schweiz. P. 209120 [1937]). Durch Erwärmen von 3.3-Äthylendioxy-androsten-(5)-ol-(17 β) mit wss.-äthanol. HCl (Squibb & Sons, U.S.P. 2356154 [1941]). Durch Erwärmen von 17 β -Acetoxy-androsten-(4) mit CrO_3 in Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit äthanol. HCl (Marker, Wittle, Tullar, Am. Soc. 62 [1940] 223, 225). Durch Erwärmen von Androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat (oder Aluminiumphenolat) in Benzol (Kuwada, Joyama, J. pharm. Soc. Japan 57 [1937] 914, 918, 919; dtsch. Ref. S. 247), mit Aceton und Aluminiumisobutylat in Benzol sowie mit Cyclohexanon und Aluminiumisobutylat (oder Aluminiumisopropylat) in Toluol (Uščakow, Tschinaewa, Ž. obšč. Chim. 15 [1945] 661, 664; C. A. 1946 5879). Durch Erhitzen von Androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) mit Kupfer-Pulver unter vermindertem Druck auf 225° (CIBA, U.S.P. 2143453 [1936]). Durch Erhitzen von 3 β -Triphenylmethoxy-androsten-(5)-ol-(17 β) unter vermindertem Druck bis auf 300° (CIBA, U.S.P. 2180762 [1937]; D.R.P. 732237 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 667). Durch Erhitzen von Androsten-(4)-triol-(3 β .6 β .17 β) (CIBA, U.S.P. 2229813 [1938]) oder von Androsten-(5)-triol-(3 β .4 β .17 β) (CIBA, U.S.P. 2229813; Marker, Crooks, Wittbecker, Am. Soc. 63 [1941] 777; Hosoi, J. pharm. Soc. Japan 67 [1947] 129, 131; C. A. 1951 9554) mit wss. HCl und Äthanol oder Methanol. Durch Erhitzen von 4 β -Brom-17 β -hydroxy-5 β -androstanon-(3) mit Pyridin (CIBA, Schweiz. P. 188551 [1935]; U.S.P. 2260328 [1936]; Marker, Rohrmann, Am. Soc. 62 [1940] 900). Durch Reduktion von Androsten-(4)-dion-(3.17) in wss. Natriumacetat-Lösung an Blei-Kathoden bei 60° (Kramli, Vargha, U.S.P. 2356596 [1940]). Durch Erwärmen von Androsten-(4)-dion-(3.17) mit *sec*-Butylalkohol und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Miescher, Fischer, Helv. 22 [1939] 158; s. a. CIBA, D.R.P. 713192 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 534; U.S.P. 2253798 [1938]). Aus 3-Benzoyloxy-androstadien-(3.5)-on-(17) durch partielle Hydrierung in Äthanol an einem Nickel-Katalysator (CIBA, Schweiz. P. 202846 [1937]) sowie durch Erwärmen mit Isopropylalkohol und Aluminiumisopropylat (CIBA, D.R.P. 712857) und Erwärmen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 in Äthanol bzw. in wss. Methanol.

In mässiger Ausbeute beim aufeinanderfolgenden Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) in Chloroform mit Brom in Tetrachlormethan und mit Peroxybenzoesäure in Chloroform, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver und Erhitzen der Keton-Fraktion des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 in wss. Methanol (Wieland, Miescher, Helv. 32 [1949] 1768, 1774).

Aus 3 β .17 β .3' β .17' β -Tetrahydroxy-[3.3']bi[androgen-(4)-yl] mit Hilfe von Blei(IV)-acetat (*Degewop*, D.R.P. 722 205 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 540; *Roche-Organon Inc.*, U.S.P. 2 264 888 [1938]).

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Hexan, wss. Acn., wss. A., wss. Me. oder aus CHCl_3 + Diisopropyläther) (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **18** [1935] 1264, 1269; *Butenandt, Hanisch*, *Z. physiol. Chem.* **237** [1935] 89, 96; *Westphal, Hellmann*, *B.* **70** [1937] 2136, 2140; *Barton, Cox*, *Soc.* **1948** 783, 791; *Wieland, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1768, 1775). F: 154,5–155,5° [korr.] (*Ru., Wett.*), 155° [korr.] (*L. u. A. Kofler*, *Thermo-Mikro-Methoden*, 3. Aufl. [Weinheim 1954] S. 499), 154–155° (*Kumler, Fohlen*, *Am. Soc.* **67** [1945] 437, 441), 154–154,5° [Kofler-App.] (*David et al.*, *Z. physiol. Chem.* **233** [1935] 281), 154° (*Pesez*, *Bl.* **1947** 911, 913), 153–154° [unkorr.] (*West., He.*), 151° [unkorr.] (*Bu., Ha.*), 150–151° (*Ba., Cox*), 149–150° [durch Sublimation gereinigtes Präparat] (*Wie., Mie.*). Monoklin; Raumgruppe $P2_1$; aus dem Röntgen-Diagramm ermittelte Dimensionen der Elementarzelle: $a = 14,7 \text{ \AA}$; $b = 11,1 \text{ \AA}$; $c = 11,0 \text{ \AA}$; $\beta = 125^\circ$; $n = 4$ (*Bernal, Crowfoot*, *Z. Kr.* **93** [1936] 464, 465, 476). Dichte der Krystalle: 1,173 (*Be., Cr.*).

$[\alpha]_D^{25}$: +109° [CHCl_3] (*Djerassi*, *J. org. Chem.* **12** [1947] 823, 826); $[\alpha]_D^{18}$: +104° [*A.*] (*Bu., Ha.*); $[\alpha]_D^{20}$: +105,7° [*A.*; $c = 0,3$] (*West., He.*); $[\alpha]_D^{28}$: +160° [*A.*; $c = 1,4$] (*Wie., Mie.*); $[\alpha]_D^{24}$: +109° [*A.*] (*Ru., Wett.*). IR-Spektrum von Testosteron in KBr (2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 192; eines festen Films (2–12 μ): *Furchgott, Rosenkrantz, Shorr*, *J. biol. Chem.* **163** [1946] 375, 381; von Lösungen in Schwefelkohlenstoff und in Tetrachlormethan (5,5–14,3 μ): *K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen, R. N. Jones*, Infrared Absorption Spectra of Steroids [New York 1953] Nr. 130. UV-Spektrum von Lösungen in Chloroform: *Bu., Ha.*, l. c. S. 92; in Äthanol: *Bugyi*, *Acta Univ. Szeged* **6** [1937] 27, 33; *Müller, Langerbeck, Riedel*, *Z. physiol. Chem.* **281** [1944] 29, 30; in wss. Äthanol sowie in konz. Schwefelsäure: *Bugyi*.

Magnetische Suszeptibilität: *Rondoni, Mayr, Gallico*, *R.A.L.* [8] **7** [1949] 196. Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 4,03 D (*Kumler, Fohlen*, *Am. Soc.* **70** [1948] 4273), 4,15 D (*Neu., Rö.*).

Löslichkeit in Wasser sowie in wss. Lösungen von NaCl, NaHCO_3 und Na_2SO_4 bei 25° und 37,5°: *Bischoff, Pilhorn*, *J. biol. Chem.* **174** [1948] 663, 669. Solubilisierung in Wasser durch Natrium-oleat und durch Natrium-tetradecylsulfat: *Ekwall, Sjöblom*, *Acta chem. scand.* **3** [1949] 1179.

Chemisches Verhalten.

Beim Behandeln mit PCl_5 und CaCO_3 in Chloroform und Eintragen des Reaktionsgemisches in wss. NaHCO_3 -Lösung sind 17 ξ -Chlor-androgen-(4)-on-(3) (F: 148°) sowie geringere Mengen Phosphorsäure-mono-[3-oxo-androgen-(4)-yl-(17 β)-ester] und 3.17 ξ -Dichlor-androstadien-(3.5) (F: 127°) erhalten worden (*Westphal, Wang, Hellmann*, *B.* **72** [1939] 1233, 1239). Die Hydrierung in Methanol an Palladium/Calciumcarbonat führt zu 17 β -Hydroxy-5 β -androstanon-(3) und geringeren Mengen 17 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(3) (*Butenandt, Tscherning, Dannenberg*, *Z. physiol. Chem.* **248** [1937] 205, 210); bei der Hydrierung in Äther an Palladium bilden sich 17 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(3) und geringe Mengen 5 α -Androstadiol-(3 β .17 β) (*Butenandt, Tscherning, Hanisch*, *B.* **68** [1935] 2097, 2101). Beim Erhitzen mit Isopropylalkohol und Aluminiumisopropylat sind Androgen-(4)-diol-(3 β .17 β) und geringere Mengen Androgen-(4)-diol-(3 α .17 β) erhalten worden (*Butenandt, Heusner*, *B.* **71** [1938] 198, 202; s. a. *Bu., Tsch., Ha.*, l. c. S. 2100).

Beim Erhitzen einer Lösung in Benzol mit Äthylenglykol und wenig Toluol-sulfonsäure-(4) entsteht 3.3-Äthylendioxy-androgen-(5)-ol-(17 β) (*Schering Corp.*, U.S.P. 2 302 636 [1939]). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ in wss. Äthanol unter Kohlendioxyd (25 at) auf 120° bildet sich (3 ξ)-17 β -Hydroxy-2'.5'-dioxo-spiro[androst-4-en-3.4'-imidazolidin] (*Zers.* bei 350°) (*CIBA*, *F. P.* 830 434 [1937]). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Toluol wird 17 β -Acetoxy-androgen-(4)-on-(3) (*Ruzicka, Fischer*, *Helv.* **19** [1936] 1371, 1374), beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (*Ru., Fi.*) oder mit Acetanhydrid und Acetylchlorid unter Stickstoff (*Westphal*, *B.* **70** [1937] 2128, 2134) wird 3.17 β -Diacetoxy-androstadien-(3.5) erhalten. Beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und Pyridin auf 125° entsteht 17 β -Propionyloxy-androgen-(4)-on-(3) (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1143); beim Erhitzen mit Propionsäure-anhydrid und Natriumpropionat bildet sich 3.17 β -Dipropionyloxy-androstadien-(3.5) (*Ru., Fi.*).

Biochemie.

Zusammenfassende Darstellung über biochemische Bildungsweisen und Umwandlungen von Testosteron: *R. I. Dorfman, F. Ungar, Metabolism of Steroid Hormones* [New York 1965].

Umwandlung in Androsten-(4)-dion-(3.17) durch *Nocardia* (*Proactinomyces*) *erythrospolis*: *Turfitt, Biochem. J.* **40** [1946] 79. Bildung von 17 β -Hydroxy-5 β -androstanon-(3), 5 β -Androstandiol-(3 α .17 β) und 5 α -Androstandiol-(3 β .17 β) bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien: *Ercoli, B.* **71** [1938] 650, 652; *Mamoli, Schramm, B.* **71** [1938] 2083, 2085, 2698, 2700; *Mamoli, Koch, Teschen, Z. physiol. Chem.* **261** [1939] 287, 295. Nach der Injektion von Testosteron ist aus dem Harn trächtiger Rhesus-Affen 3 α -Hydroxy-5 α -androstanon-(17) (*Horwitt, Dorfman, Van Wagenen, Endocrinology* **34** [1944] 351), aus dem Harn von Meerschweinchen 3 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(17) (*Dorfman, Fish, J. biol. Chem.* **135** [1940] 349) isoliert worden. Bildung von 17 α -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3) und Androsten-(4)-dion-(3.17) bei der Einwirkung von Kaninchenleber-Präparaten: *Clark, Kochakian, J. biol. Chem.* **170** [1947] 23, 28. Nach Verabreichung von *O*-Propionyl-testosteron an Menschen werden im Harn 3 α -Hydroxy-5 α -androstanon-(17) (*Dorfman, Cook, Hamilton, J. biol. Chem.* **130** [1939] 285; *Dorfman, Hamilton, J. biol. Chem.* **133** [1940] 753, 755), 3 α -Hydroxy-5 β -androstanon-(17) (*Callow, Biochem. J.* **33** [1939] 559, 561; *Dorfman, Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **45** [1940] 739) und 3 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(17) (*Dorfman, Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **46** [1941] 351) ausgeschieden.

Nachweis und Bestimmung.

Neuere zusammenfassende Darstellungen über die quantitative Bestimmung von Testosteron: *R. I. Dorfman, Methods in Hormone Research*, Bd. 1 [New York 1962] S. 60; Bd. 2 [New York 1962] S. 275, 710; *I. E. Bush, The Chromatography of Steroids* [Oxford 1961]; *G. W. Oertel, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Plasma* [Berlin 1962] S. 19; *G. W. Oertel, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Harn* [Berlin 1964] S. 59; *Eik-Nes, van der Molen, Brownie in H. Carstensen, Steroid Hormone Analysis*, Bd. 1 [New York 1967] S. 319, 341.

Charakterisierung als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 202,5 – 203,5°): *Johnston, Sci.* **106** [1947] 91; Oxim s. S. 909; Semicarbazon s. S. 910.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Woker, Antener, Helv.* **22** [1939] 511, 517, 1309, 1319; *Scherrer, Helv.* **22** [1939] 1329, 1335; colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: *Nielsen, Acta endocrin.* **1** [1948] 362. Absorptionsspektrum einer beim Behandeln mit SbCl₃ in Chloroform erhaltenen Lösung: *Mueller, Am. Soc.* **71** [1949] 924, 928; s. a. *Pincus, Endocrinology* **32** [1943] 176, 177. Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Molybdatophosphorsäure: *Heard, Sobel, J. biol. Chem.* **165** [1946] 687, 690. Beim Erhitzen mit POCl₃ und Chinolin und anschliessenden Versetzen mit Essigsäure, Schwefelsäure und Brom tritt eine blauviolette Färbung auf (*Kägi, Miescher, Helv.* **22** [1939] 683, 685).

Farbreaktion beim Behandeln mit 1.3-Dinitro-benzol und wss. KOH: *Zimmermann, Z. physiol. Chem.* **245** [1937] 47, 51; Vitamine Hormone **5** [1944] 1, 152, 160, 170, 172; s. a. *Cahen, Salter, J. biol. Chem.* **152** [1944] 489, 498. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Thiozol (Gemisch von Kalium-[4-hydroxy-3-methoxy-benzol-sulfonat-(1)] und Kalium-[3-hydroxy-4-methoxy-benzol-sulfonat-(1)]) und CuSO₄ auftretenden grünen Färbung: *Koenig et al., J. biol. Chem.* **141** [1941] 487. Farbreaktionen beim Behandeln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Sch., l.c. S.* 1335; beim Behandeln mit Schwefelsäure und Furfural: *Wo., An., l.c. S.* 517, 1319. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Behandeln mit Schwefelsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd, mit Schwefelsäure und 3-Nitro-benzaldehyd sowie mit Schwefelsäure und Salicylaldehyd auftretenden Färbungen: *Wülfert, Acta chem. scand.* **1** [1947] 818. Beim Behandeln mit SbCl₃ und Bernstein-säure-anhydrid in Acetanhydrid und Benzol treten eine blaue Färbung und rote Fluoreszenz auf (*Clark, Thompson, Sci.* **107** [1948] 429, 431).

Polarographische Bestimmung: *Wolfe, Hershberg, Fieser, J. biol. Chem.* **136** [1940] 653, 676, 681; s. a. *Eisenbrand, Picher, Z. physiol. Chem.* **260** [1939] 83, 90, 92.

Isotopenhaltige Präparate.

[3-¹⁴C]-Testosteron enthaltendes Testosteron ist beim 4-tägigen Behandeln von 17 β -Benzoyloxy-4-oxa-androsten-(5)-on-(3) mit [1-¹⁴C]-Essigsäure-phenylester enthaltendem Essigsäure-phenylester und NaH in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts

mit wss.-methanol. NaOH, jeweils unter Stickstoff, erhalten worden (Turner, Sci. **106** [1947] 248; Am. Soc. **72** [1950] 579, 584).

c) ($\pm$)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9H.14H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, rac-17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), rac-17 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3), rac-Testosteron, rac-17 β -hydroxyandrost-4-en-3-one C₁₉H₂₈O₂, Formel VII + Spiegelbild auf S. 891.

Über diese Verbindung (Prismen [aus Methylcyclohexan]; F: 167,5–169° [korr.]; $\lambda_{\max}$ [A.]: 241 m μ) s. Johnson et al., Am. Soc. **78** [1956] 6354, 6361.

d) (10R)-17t-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9H.14H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 α -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), 17 α -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3), 17 α -hydroxyandrost-4-en-3-one C₁₉H₂₈O₂, Formel VIII (R = H) auf S. 897 (in der Literatur auch als cis-Testosteron bezeichnet).

Über die Konfiguration am C-Atom 17 s. Goldberg et al., Helv. **30** [1947] 1441, 1445; L. F. Fieser, M. Fieser, Natural Products Related to Phenanthrene, 3. Aufl. [New York 1949] S. 325; Shoppee, Lewis, Elks, Chem. and Ind. **1950** 454.

B. Durch Erwärmen von 17 α -Acetoxy-androsten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (CIBA, D.R.P. 758 807 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 523; U.S.P. 2 143 453 [1937]). Durch Erwärmen von 17 α -Benzoyloxy-androsten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (Ruzicka, Kägi, Helv. **19** [1936] 842, 848). Neben grösseren Mengen Testosteron bei der Reduktion von Androsten-(4)-dion-(3.17) in wss. Natriumacetat-Lösung an Blei-Kathoden bei 60° (Kramli, Vargha, U.S.P. 2 356 596 [1940]).

Krystalle (aus E. oder Acn.); F: 220–221° [korr.]; $[\alpha]_D^{20}$: +71,7° [A.; c = 1] (Ru., Kägi). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): W. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 191. Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 5,13 D (Kumler, Fohlen, Am. Soc. **70** [1948] 4273), 5,15 D (Neu., Rö.).

Benzoyl-Derivat (F: 138,5–140° [korr.]): Prelog et al., Helv. **28** [1945] 618, 622. Oxim s. S. 909; Semicarbazon s. S. 910.

Farbreaktionen beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: Woker, Antener, Helv. **22** [1939] 1309, 1319; Scherrer, Helv. **22** [1939] 1329, 1335. Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Schwefelsäure und Acetanhydrid sowie beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Schwefelsäure und Brom treten blaurote Färbungen auf (Kägi, Miescher, Helv. **22** [1939] 683, 685, 687). Farbreaktionen beim Behandeln mit CuSO₄ und wss. Schwefelsäure sowie mit Fe₂(SO₄)₃ und wss. Schwefelsäure: Pesez, Bl. **1947** 911, 912. Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Molybdatphosphorsäure: Heard, Sobel, J. biol. Chem. **165** [1946] 687, 690. Farbreaktionen beim Behandeln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: Sch., l.c. S. 1335; mit Schwefelsäure und Furfural: Wo., An., l.c. S. 1319; mit Schwefelsäure und 4-Methoxy-benzaldehyd: Miescher, Helv. **29** [1946] 743, 751; mit Glyoxylsäure und äthanol. Schwefelsäure: Pe.; beim Erwärmen mit Ameisensäure: Boscott, Nature **164** [1949] 140.

[Lange]

17-Formyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₀H₂₈O₃.

(10R)-17c-Formyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9H.14H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Formyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Formyl-testosteron, 17 β -(formyloxy)androst-4-en-3-one C₂₀H₂₈O₃, Formel IX (R = CHO) auf S. 897.

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Ameisensäure (Ruzicka, Wettstein, Helv. **19** [1936] 1141, 1143).

Krystalle (aus Hexan); F: 127–129° [korr.]. Bei 110°/0,001 Torr sublimierbar.

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₃₀O₃.

a) (10R)-17t-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9H.14cH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 α -Acetoxy-14 β -androsten-(4)-on-(3), 17 α -acetoxy-14 β -androst-4-en-3-one C₂₁H₃₀O₃, Formel X (R = CO-CH₃) auf S. 897.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3 β -Hydroxy-14 β .17 β H-pregn-5-en-(5)-on-(20) mit Brom (1 Mol) in Tetrachlormethan, 3-wöchigen Behandeln des Reaktionsprodukts mit Peroxybenzoesäure in Chloroform unter Lichtausschluss, Behandeln des danach isolierten Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen

des erhaltenen Oxydationsprodukts in Benzol mit Essigsäure und Zink-Pulver (*Heusser, Eichenberger, Kulkarni*, *Helv.* **32** [1949] 2145, 2149, 2150).

Krystalle (aus Acn. + Hexan); F: 140–141° [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D^{25}$: +137° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum: 240 mμ.

b) (10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17β-Acetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Acetyl-testosteron, 17β-acetoxyandrost-4-en-3-one C₂₁H₃₀O₃, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Acetanhydrid (*David, Acta brevina neerl. Physiol.* **5** [1935] 85). Beim Erhitzen von 17ξ-Chlor-androsten-(4)-on-(3) (F: ca. 148°) mit Kaliumacetat und Essigsäure bis auf 180° (*Schering-Kahlbaum A.G.*, Schweiz. P. 202972 [1936]). Aus 17β-Acetoxy-androsten-(5)-ol-(3β) durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver unter vermindertem Druck auf 225° (*CIBA*, Schweiz. P. 208348 [1935]), durch Erwärmen mit Aceton und Aluminium-tert-butylat in Benzol oder Toluol (*Oppenauer, R.* **56** [1937] 137, 144; *Degewop, D.R.P.* 722409 [1937]; *D.R.P. Org. Chem.* **3** 649, 651; *N. V. Organon*, Schweiz. P. 209274 [1937]) sowie durch aufeinanderfolgendes Erwärmen mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure oder Erwärmen des Reaktionsprodukts mit NaI in Äthanol (*Butenandt, Hanisch, Z. physiol. Chem.* **237** [1935] 89, 96; *Ruzicka, Wettstein, Helv.* **18** [1935] 1264, 1274). Durch kurzes Erhitzen von 2α-Brom-17β-acetoxy-5α-androstanon-(3) mit Pyridin auf Siedetemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 12 Torr auf 200–400° (*CIBA*, Schweiz. P. 220923 [1937]). Durch Erwärmen von 2α-Brom-17β-acetoxy-androsten-(4)-on-(3) mit Zink-Pulver und Äthanol (*Inhoffen, Zühlendorf, B.* **76** [1943] 233, 243). Durch Behandeln von 3β,3'-β-Dihydroxy-17β,17'-diacetoxy-[3,3']bi[androsten-(4)-yl] mit Brom in Chloroform, Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Äther und Schütteln des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und wss. Essigsäure (*Degewop, D.R.P.* 722205 [1938]; *D.R.P. Org. Chem.* **3** 540; *Roche-Organon Inc.*, U.S.P. 2264888 [1938]).

Krystalle (aus wss. Acn., Hexan oder aus E. + PAe.); F: 141–142° (*Petit, Pesez, Bl.* **1947** 705, 707), 140–141° [korr.] (*David, Acta brevina neerl. Physiol.* **5** [1935] 85), 139° bis 141° [korr.] (*Ruzicka, Wettstein, Helv.* **18** [1935] 1264, 1275), 138° [unkorr.] (*Butenandt, Hanisch, Z. physiol. Chem.* **237** [1935] 89, 96), 136–137° [korr.] (*Wieland, Miescher, Helv.* **32** [1949] 1768, 1774). Bei 110°/0,0002 Torr sublimierbar (*Ru., We.*). $[\alpha]_D^{25}$: +91° [CHCl₃] (*Djerassi, J. org. Chem.* **12** [1947] 823, 826); $[\alpha]_D$: +90,5° [A.; c = 1] (*Pe., Pe.*); $[\alpha]_D^{30}$: +87,5° [A.] (*Bu., Ha.*); $[\alpha]_D^{25}$: +86° [A.; c = 0,7] (*Wie., Mie.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 195.

Beim Einleiten von Ozon in eine Lösung in Essigsäure und anschliessenden Behandeln mit Wasser bildet sich 17β-Hydroxy-5-oxo-3.5-seco-A-nor-androstansäure-(3) (*Bolt, R.* **57** [1938] 905, 908). Beim Behandeln einer äther. Lösung mit wss. H₂O₂ (30%ig) unter Zusatz von OsO₄ ist ein Gemisch stereoisomerer 4ξ,5-Dihydroxy-17β-acetoxy-5ξ-androstanone-(3) (F: 185–188°; $[\alpha]_D^{25}$: +35,7° [CHCl₃]) erhalten worden (*Butenandt, Wolz, B.* **71** [1938] 1483, 1486; vgl. *Wehrli et al.*, *Helv.* **49** [1966] 2218, 2248). Beim Erwärmen mit N-Bromsuccinimid (1 Mol) in Tetrachlormethan unter Lichtausschluss entsteht 6β-Brom-17β-acetoxy-androsten-(4)-on-(3) (*Djerassi et al.*, *Am. Soc.* **72** [1950] 4534, 4538; s. a. *Meystre, Wettstein, Experientia* **2** [1946] 408). Geschwindigkeit der Hydrolyse in äthanol. KOH bei 15–16°: *Petit, Pesez, Bl.* **1947** 705, 707; bei 16–19° und bei 81°: *Ruzicka, Furter, Goldberg, Helv.* **21** [1938] 498, 503–505. Bei 40-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat bildet sich 3.17β-Diacetoxy-androstadien-(3.5) (*CIBA*, Schweiz. P. 216106 [1936]).

[4-Carboxy-phenyl]-hydrazon (F: 260° [Zers.]): *Butz, Hall, J. biol. Chem.* **126** [1938] 265, 268; Semicarbazon s. S. 910.

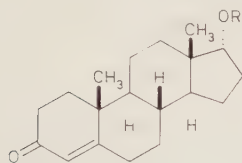
c) (10R)-17t-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17α-Acetoxy-androsten-(4)-on-(3), 17α-acetoxyandrost-4-en-3-one C₂₁H₃₀O₃, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17α-Hydroxy-androsten-(4)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Kägi, Helv.* **19** [1936] 842, 849). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 3β-Hydroxy-17α-acetoxy-androsten-(5) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in wss. Essigsäure und Schütteln des Reaktionsprodukts in Äthanol mit Zink-Pulver

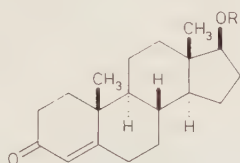
(CIBA, D.R.P. 758 807 [1935]; D.R.P. Org. Chem. 3 523, 527; Schweiz. P. 207 671 [1935]; U.S.P. 2 143 453 [1936], 2 308 833 [1936]).

Krystalle (aus Hexan); F: 115,5—116,5° [korrr.] (*Ru., Kägi*). IR-Spektrum (KBr; 2—15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 194.

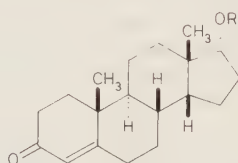
Geschwindigkeit der Hydrolyse in äthanol. KOH bei 16—19° und bei 81°: *Ruzicka, Furter, Goldberg*, Helv. 21 [1938] 489, 504, 505.



VIII



IX



X

17-Chloracetoxo-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
C₂₁H₂₉ClO₃.

(**10R**)-17c-Chloracetoxo-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Chloracetoxo-androsten-(4)-on-(3), O-Chloracetyltestosteron, 17 β -(chloroacetoxo)androst-4-en-3-one C₂₁H₂₉ClO₃, Formel IX (R = CO-CH₂Cl).

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Chloressigsäure-anhydrid auf 110° (*Miescher et al.*, Bio. Z. 294 [1937] 40,42).

Nadeln (aus Hexan); F: 123—124° [unkorr.].

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
C₂₂H₃₂O₃.

(**10R**)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Propionyltestosteron, 17 β -(propionyloxy)androst-4-en-3-one C₂₂H₃₂O₃, Formel IX (R = CO-C₂H₅).

B. Bildung beim Behandeln von 3-Acetoxy-17 β -propionyloxy-androstadien-(3.5) mit K₂CO₃ in wss. Äthanol: CIBA, D.R.P. 712 857 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 658. Aus Testosteron durch 1½-stdg. bzw. 3-tägiges Behandeln mit Propionsäure-anhydrid und Pyridin bei 125° (*Ruzicka, Wettstein*, Helv. 19 [1936] 1141, 1143; s. a. *Schering A.G.*, FIAT Final Rep. Nr. 996 [1947] 59) bzw. bei Raumtemperatur (*Uschakow, Tschinaewa*, Ž. obšč. Chim. 15 [1945] 661, 666; C. A. 1946 5879) sowie durch ½-stdg. Erwärmen mit Propionylchlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3373, 3374). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 17 β -Propionyloxy-androsten-(4) mit CrO₃ in Essigsäure bei Raumtemperatur (CIBA, Schweiz. P. 241 646 [1939]; U.S.P. 2 311 067 [1940], 2 374 370 [1940]). Aus 17 β -Propionyloxy-androsten-(5)-ol-(3 β) durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver unter vermindertem Druck auf 225° (CIBA, Schweiz. P. 229 140 [1935]) sowie durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in wss. Essigsäure und Erwärmen der Reaktionslösung mit Zinkpulver und Essigsäure (*Schering A.G.*, D.R.P. 763 488 [1935]; CIBA, Schweiz. P. 210 763 [1935]). Durch Umsetzung von 17 β -Propionyloxy-5 α -androstanon-(3) mit Brom (1 Mol), kurzes Erhitzen des erhaltenen 2 α -Brom-17 β -propionyloxy-5 α -androstanons-(3) (nicht näher beschrieben) mit Pyridin auf Siedetemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 12 Torr bis auf 400° (CIBA, Schweiz. P. 222 441 [1937]).

Krystalle (aus Hexan oder Me.) (*Ruzicka, Wettstein*, Helv. 19 [1936] 1141, 1143; *Uschakow, Tschinaewa*, Ž. obšč. Chim. 15 [1945] 661, 666; *Schering A.G.*, FIAT Final Rep. Nr. 996 [1947] 59). F: 123° [korrr.] (*L. u. A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden, 3. Aufl. [Weinheim 1954] S. 462), 121—123° [korrr.] (*Ru., We.*), 120—121° [korrr.] (*Mooradian et al.*, Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3373, 3374). [α]_D: +98,6° [CHCl₃] (*Schering*); [α]_D²⁰: +88,3° [A.; c = 1] (*Moo. et al.*). IR-Spektrum eines festen Films (2—12,4 μ): *Furchgott, Rosenkrantz, Shorr*, J. biol. Chem. 163 [1946] 375, 381; IR-Spektrum (KBr; 2—15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 197. UV-Spektrum: *Elvidge*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 13 [1940] 219, 220, 222; UV-Absorptionsmaximum (A.): 241 m μ (*Moo. et al.*) Solubilisierung in Wasser durch Zusatz von Natrium-oleat oder von Natrium-tetradecylsulfat: *Ekwall, Sjöblom*, Acta chem. scand. 3 [1949] 1179.

Bei der Bestrahlung von Lösungen in Benzol und Hexan mit UV-Licht unter Luftabschluss sind eine als Lumitestosteron-propionat bezeichnete, wahrscheinlich als ($5\Xi:5'\Xi$)-17 β ,17' β -Dipropionyloxy-3,3'-dioxo-4 ξ H,4' ξ H-[4.5':5.4']biandrostandiyl (Syst. Nr. 808) zu formulierende Verbindung (F: 350—355° [Zers.]; $[\alpha]_D^{25} = +47,3^\circ$ [CHCl₃]) und geringe Mengen 3 β ,3' β -Dihydroxy-17 β ,17' β -dipropionyloxy-[3,3']bi[androgen-(4)-yl] erhalten worden (Butenandt, Wolff, B. 72 [1939] 1121, 1123; Butenandt, Poschmann, B. 73 [1940] 893, 897; s. a. Butenandt et al., A. 575 [1952] 123; Nann et al., Helv. 46 [1963] 2473, 2475); die zuletzt genannte Verbindung bildet sich auch beim Behandeln einer Lösung in Äthanol mit Natrium-Amalgam unter Zusatz von Essigsäure (Bu., Po.).

Biochemische Umwandlungen im Organismus von Menschen s. S. 894 im Artikel Testosteron.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 209,9—210,5° [Block]): Johnston, Sci. 106 [1947] 91.

17-[2-Brom-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{31}BrO_3$.

(10R)-17c-[(Ξ)-2-Brom-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -[(Ξ)-2-Brom-propionyloxy]-androgen-(4)-on-(3), O-[(Ξ)-2-Brom-propionyl]-testosteron, 17 β -((Ξ)-2-bromopropionyl)-oxy)androst-4-en-3-one $C_{22}H_{31}BrO_3$, Formel IX (R = CO-CHBr-CH₃), vom F: 188°.

B. Aus Testosteron und ($\pm$)-2-Brom-propionsäure-bromid in Benzol (Miescher et al., Bio. Z. 294 [1937] 39, 42).

Krystalle (aus E.); F: 187—188° [unkorr.].

17-Butyryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

(10R)-17c-Butyryloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Butyryloxy-androgen-(4)-on-(3), O-Butyryl-testosteron, 17 β -(butyryloxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₂-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Buttersäure-anhydrid und Pyridin auf 125° (Ruzicka, Wettstein, Helv. 19 [1936] 1141, 1144). Aus 17 β -Butyryloxy-androgen-(5)-ol-(3 β) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (C.I.B.A. Schweiz. P. 210764 [1935]) sowie durch Erhitzen mit Aceton und Aluminium-tert-butylat in Toluol (N. V. Organon, Schweiz. P. 209276 [1937]).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 111—113° [korrr.] (Ru., We.).

17-Isobutyryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

(10R)-17c-Isobutyryloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Isobutyryloxy-androgen-(4)-on-(3), O-Isobutyryl-testosteron, 17 β -(isobutyryloxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel IX (R = CO-CH(CH₃)₂).

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Isobuttersäure-anhydrid und Pyridin auf 125° (Ruzicka, Wettstein, Helv. 19 [1936] 1141, 1144). Aus 17 β -Isobutyryloxy-androgen-(5)-ol-(3 β) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (C.I.B.A. Schweiz. P. 210765 [1935]) sowie durch Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-tert-butylat in Toluol (N. V. Organon, Schweiz. P. 209278 [1937]).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 134—136° [korrr.] (Ru., We.).

17-Valeryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

(10R)-17c-Valeryloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Valeryloxy-androgen-(4)-on-(3), O-Valeryl-testosteron, 17 β -(valeryloxy)androst-4-en-3-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel IX (R = CO-[CH₂]₃-CH₃).

B. Aus Testosteron durch Erhitzen mit Valeriansäure-anhydrid und Pyridin auf 125°

(*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1144) sowie durch Behandeln mit Valerylchlorid und Pyridin (*CIBA*, D.R.P. 661384 [1936]; *Frdl.* **24** 495; U.S.P. 2409400 [1935]). Aus 17β -Valeryloxy-androsten-(5)-ol-(3 β) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom in Essigsäure und mit CrO_3 in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (*CIBA*, Schweiz. P. 210766 [1935]) sowie durch Erhitzen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol (*N. V. Organon*, Schweiz. P. 209277 [1937]).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 109–111° [kor.] (*Ru., We.*).

17-Isovaleryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3$.

(**10R**)-17*c*-Isovaleryloxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Isovaleryloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Isovaleryl-testosteron, 17 β -(isovaleryloxy)androst-4-en-3-one $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3$, Formel IX
 (R = $\text{CO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$) auf S. 897.

B. Aus Testosteron durch Behandeln mit Isovalerylchlorid und Pyridin sowie durch Erhitzen mit Isovaleriansäure-anhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1144).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 138–140° [kor.]

17-Decanoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$.

(**10R**)-17*c*-Decanoyloxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Decanoyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Decanoyl-testosteron, 17 β -(decanoyloxy)androst-4-en-3-one $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$, Formel IX
 (R = $\text{CO-}[\text{CH}_2]_8\text{-CH}_3$) auf S. 897.

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Decansäure unter Stickstoff auf 200° (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1145).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 55–57°.

17-Palmitoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_3$.

(**10R**)-17*c*-Palmitoyloxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Palmitoyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Palmitoyl-testosteron, 17 β -(palmitoyloxy)androst-4-en-3-one $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_3$, Formel IX
 (R = $\text{CO-}[\text{CH}_2]_{14}\text{-CH}_3$) auf S. 897.

B. Durch Behandeln von Testosteron mit Palmitoylchlorid und Pyridin (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1145).

Krystalle (aus Me.); F: 72–74°.

17-Stearoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_3$.

(**10R**)-17*c*-Stearoyloxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Stearoyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Stearoyl-testosteron, 17 β -(stearoyloxy)androst-4-en-3-one $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_3$, Formel IX
 (R = $\text{CO-}[\text{CH}_2]_{16}\text{-CH}_3$) auf S. 897.

B. Durch Behandeln von Testosteron mit Stearoylchlorid und Pyridin (*Ruzicka, Wettstein*, *Helv.* **19** [1936] 1141, 1145).

Krystalle (aus Me.); F: 79–80°.

17-[Buten-(2)-oyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

(**10R**)-17*c*-(2*t*)-oyloxy]-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -*trans*-Crotonoyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-*trans*-Crotonoyl-testosteron, 17 β -(trans-crotonoyloxy)androst-4-en-3-one $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Formel IX (R = CO-CH=CH-CH_3) auf S. 897.

B. Durch Behandeln von Testosteron mit *trans*-Crotonoylchlorid und Pyridin in Benzol

(Miescher et al., Bio. Z. **294** [1937] 39, 44).

Krystalle (aus Hexan); F: 158–159° [unkorr.]. Bei 140°/0,0002 Torr sublimierbar.

Bernsteinsäure-mono-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{23}H_{32}O_5$.

Bernsteinsäure-mono-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Bernsteinsäure-mono-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Carboxy-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[3-Carboxy-propionyl]-testosteron, succinic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester $C_{23}H_{32}O_5$, Formel IX (R = CO-CH₂-CH₂-COOH) auf S. 897.

B. Durch Erhitzen von Testosteron mit Bernsteinsäure-anhydrid (1 Mol) und Pyridin auf 125° (Ruzicka, Wettstein, Helv. **19** [1936] 1141, 1145).

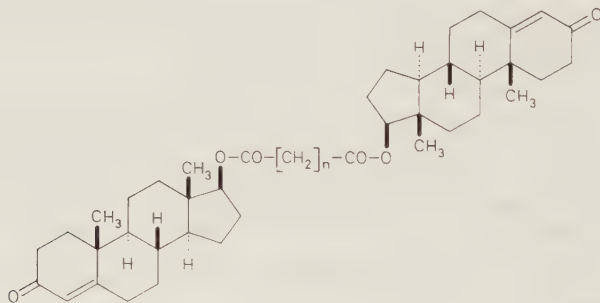
Krystalle (aus Diisopropyläther); F: 182–185° [korr.] und F: 191–193° [korr.] (dimorph).

Bernsteinsäure-bis-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{42}H_{58}O_6$.

Bernsteinsäure-bis-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Bernsteinsäure-bis-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], succinic acid bis(3-oxoandrost-4-en-17 β -yl) ester $C_{42}H_{58}O_6$, Formel XI (n = 2).

B. Durch Behandeln von Bernsteinsäure-mono-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester] mit SOCl₂ in Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Testosteron und Pyridin (Schering Corp., U.S.P. 2384550 [1940]).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 225°.



XI

Glutarsäure-bis-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{43}H_{60}O_6$.

Glutarsäure-bis-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Glutarsäure-bis-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], glutaric acid bis(3-oxoandrost-4-en-17 β -yl) ester $C_{43}H_{60}O_6$, Formel XI (n = 3).

B. Durch Behandeln von Testosteron mit Glutarsäure-dichlorid und Pyridin (Schering Corp., U.S.P. 2384550 [1940]).

Krystalle (aus CHCl₃ + A.); F: 252°.

Kohlensäure-methylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{21}H_{30}O_4$.

Kohlensäure-methylester-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Kohlensäure-methylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Methoxycarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Methoxycarbonyl-testosteron, carbonic acid methyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester $C_{21}H_{30}O_4$, Formel IX (R = CO-OCH₃) auf S. 897.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Testosteron in Benzol mit Chlorameisensäure-

methylester und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 204748 [1936]; U.S.P. 2173423 [1937]; D.R.P. 713078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554). Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit Methanol und Pyridin (*Miescher et al.*, Bio. Z. 294 [1937] 39, 42).

Krystalle (aus Diisopropyläther); F: 140,5—141,5° [unkorr.] (*Mie. et al.*).

Kohlensäure-äthylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] C₂₃H₃₂O₄.

Kohlensäure-äthylester-[(10*R*)-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Kohlensäure-äthylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Äthoxycarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Äthoxycarbonyl-testosteron, carbonic acid ethyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester C₂₂H₃₂O₄, Formel IX (R = CO-OC₂H₅) auf S. 897.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Testosteron in Benzol mit Chlorameisensäure-äthylester und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 204749 [1936]; U.S.P. 2173423 [1937]; D.R.P. 713078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554). Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit Äthanol und Pyridin (*Miescher et al.*, Bio. Z. 294 [1937] 39, 42).

Blättchen (aus A.); F: 141—142° [unkorr.] (*Mie. et al.*).

Kohlensäure-propylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] C₂₃H₃₄O₄.

Kohlensäure-propylester-[(10*R*)-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Kohlensäure-propylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Propyloxycarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Propyloxycarbonyl-testosteron, carbonic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester propyl ester C₂₃H₃₄O₄, Formel IX (R = CO-O-CH₂-C₂H₅) auf S. 897.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Testosteron in Benzol mit Chlorameisensäure-propylester und Pyridin (*CIBA*, D.R.P. 713078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554; U.S.P. 2173423 [1937]). Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit Propanol-(1) und Pyridin (*Miescher et al.*, Bio. Z. 294 [1937] 39, 42).

Krystalle (aus Hexan); F: 87—89° [unkorr.] (*Mie. et al.*).

Kohlensäure-phenylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] C₂₆H₃₂O₄.

Kohlensäure-phenylester-[(10*R*)-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Kohlensäure-phenylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Phenoxycarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Phenoxycarbonyl-testosteron, carbonic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester phenyl ester C₂₆H₃₂O₄, Formel XII.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Testosteron in Benzol mit Chlorameisensäure-phenylester und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 204750 [1936]; U.S.P. 2173423 [1937]). Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit Phenol und Pyridin (*Miescher et al.*, Bio. Z. 294 [1937] 39, 42).

Blättchen (aus Me.); F: 144,5—145,5° [unkorr.] (*Mie. et al.*).

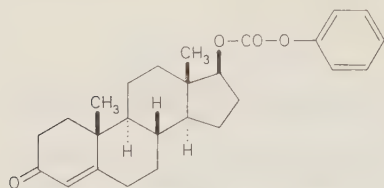
Kohlensäure-benzylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] C₂₇H₃₄O₄.

Kohlensäure-benzylester-[(10*R*)-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Kohlensäure-benzylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Benzylloxycarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Benzylloxycarbonyl-testosteron, carbonic acid benzyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester C₂₇H₃₄O₄, Formel XIII.

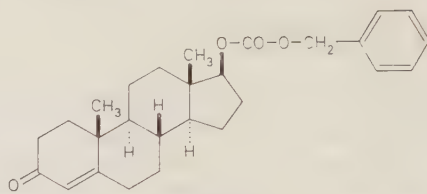
B. Durch Behandeln einer Lösung von Testosteron in Benzol mit Chlorameisensäure-benzylester und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 204751 [1936]; D.R.P. 713078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554; U.S.P. 2173423 [1937]). Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit Benzylalkohol und Pyridin

(Miescher *et al.*, Bio. Z. **294** [1937] 39, 42).

Nadeln (aus A.); F: 156,5—157° [unkorr.] (Mie. *et al.*).



XII



XIII

Kohlensäure-[2-diäthylamino-äthylester]-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{26}H_{41}NO_4$.

Kohlensäure-[2-diäthylamino-äthylester]-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Kohlensäure-[2-diäthylamino-äthylester]-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], *carbonic acid 2-(diethylamino)ethyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{26}H_{41}NO_4$, Formel I (R = CO-O-CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂) auf S. 904.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol mit 2-Diäthylamino-äthanol-(1) und Pyridin (Miescher *et al.*, Bio. Z. **294** [1937] 39, 42).

Öl.

Hydrochlorid $C_{26}H_{41}NO_4 \cdot HCl$. Nadeln (aus Diisopropyläther + Acn.) mit 0,5 Mol H₂O; F: 178—180° [unkorr.; Zers.]. In Wasser leicht löslich.

17-Chlorcarbonyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester]-chlorid $C_{20}H_{27}ClO_3$.

(10R)-17c-Chlorcarbonyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester]-chlorid, Chlormeisensäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Chlorcarbonyl-testosteron, *chloroformic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{20}H_{27}ClO_3$, Formel I (R = COCl) auf S. 904.

B. Durch Behandeln von Testosteron mit Phosgen in Chloroform (Miescher *et al.*, Bio. Z. **294** [1937] 39, 41).

Krystalle (aus Diisopropyläther); F: 139—140,5° [unkorr.].

17-Carbamoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Carbamidsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{20}H_{29}NO_3$.

(10R)-17c-Carbamoyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Carbamidsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Carbamoyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Carbamoyl-testosteron, *carbamic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{20}H_{29}NO_3$, Formel I (R = CO-NH₂) auf S. 904.

B. Durch Einleiten von NH₃ in eine Lösung von 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) in Benzol (Miescher *et al.*, Bio. Z. **294** [1937] 39, 42).

Nadeln (aus Me.) mit 0,5 Mol H₂O, F: 110—120° [Zers.]; aus der Schmelze scheiden sich bei weiterem Erhitzen Krystalle vom F: 155—157° [unkorr.] ab.

17-Propylcarbamoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Propylcarbamidsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{23}H_{35}NO_3$.

(10R)-17c-Propylcarbamoyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Propylcarbamidsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Propylcarbamoyloxy-androsten-(4)-on-(3), O-Propylcarbamoyl-testosteron, *propylcarbamic acid 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{23}H_{35}NO_3$, Formel I (R = CO-NH-CH₂-C₂H₅) auf S. 904.

B. Aus 17 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(4)-on-(3) und Propylamin (*Miescher et al.*, Bio. Z. **294** [1937] 39, 42).

Krystalle (aus Me.); F: 190–191° [unkorr.].

17-Methoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₂H₃₂O₄.

(10R)-17c-Methoxyacetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Methoxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Methoxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Methoxyacetyl-testosteron, 17 β -(methoxyacetoxy)androst-4-en-3-one C₂₂H₃₂O₄, Formel I (R = CO-CH₂-OCH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Methoxyessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 110° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{27}$: +84,6° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-Äthoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₄O₄.

(10R)-17c-Äthoxyacetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Äthoxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Äthoxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Äthoxyacetyl-testosteron, 17 β -(ethoxyacetoxy)androst-4-en-3-one C₂₃H₃₄O₄, Formel I (R = CO-CH₂-OC₂H₅) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Äthoxyessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3373, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 122,5–124° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +77,9° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-Propyloxyacetyl-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₄.

(10R)-17c-Propyloxyacetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Propyloxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Propyloxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Propyloxyacetyl-testosteron, 17 β -(propoxyacetoxy)androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₄, Formel I (R = CO-CH₂-O-CH₂-C₂H₅) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Propyloxyessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 88–89°. $[\alpha]_D^{20}$: +75,9° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240 m μ .

17-Isopropyloxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₄.

(10R)-17c-Isopropyloxyacetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Isopropyloxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Isopropyloxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Isopropyloxyacetyl-testosteron, 17 β -(isopropoxyacetoxy)androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₄, Formel I (R = CO-CH₂-O-CH(CH₃)₂) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Isopropyloxyessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 81–82°. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-Butyloxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₅H₃₈O₄.

(10R)-17c-Butyloxyacetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Butyloxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Butyloxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Butyloxyacetyl-testosteron, 17 β -(butoxyacetoxy)androst-4-en-3-one C₂₅H₃₈O₄, Formel I (R = CO-CH₂-O-[CH₂]₃-CH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Butyloxyessigsäure-chlorid und Pyridin in

Äther (Mooradian et al., Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

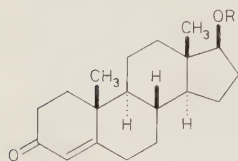
Krystalle (aus PAe.); F: 61,5–63°. $[\alpha]_D^{20}$: +63,0° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240 m μ .

17-Acetoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}O_5$.

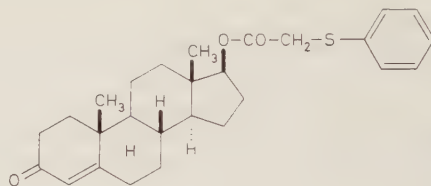
(**10R**)-**17c**-Acetoxyacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Acetoxyessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], **17 β** -Acetoxyacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Acetoxyacetyl-testosteron, **17 β** -(acetoxyacetoxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{32}O_5$, Formel I (R = CO-CH₂-O-CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Acetoxyessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (Mooradian et al., Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 110–112° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{27}$: +65,3° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .



I



II

17-Methylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3S$.

(**10R**)-**17c**-Methylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Methylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], **17 β** -Methylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Methylmercaptoacetyl-testosteron, **17 β** -[(methylthio)acetoxy]androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3S$, Formel I (R = CO-CH₂-S-CH₃).

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Methylmercaptoessigsäure-anhydrid (Mooradian et al., Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 100–101° [korrr.]. $[\alpha]_D^{26}$: +82,5° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 239–240 m μ .

17-Äthylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3S$.

(**10R**)-**17c**-Äthylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Äthylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], **17 β** -Äthylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Äthylmercaptoacetyl-testosteron, **17 β** -[(ethylthio)acetoxy]androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_3S$, Formel I (R = CO-CH₂-S-C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Äthylmercaptoessigsäure-anhydrid (Mooradian et al., Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 99–100°. $[\alpha]_D^{26}$: +84,4° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-Propylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3S$.

(**10R**)-**17c**-Propylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Propylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], **17 β** -Propylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Propylmercaptoacetyl-testosteron, **17 β** -[(propylthio)acetoxy]androst-4-en-3-one $C_{24}H_{36}O_3S$, Formel I (R = CO-CH₂-S-CH₂-C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Propylmercaptoessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 69,5—70,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +85° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240 m μ .

17-Isopropylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₃S.

(**10R**)-**17c**-Isopropylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Isopropylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Isopropylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Isopropylmercaptoacetyl-testosteron, 17 β -[(*isopropylthio*)acetoxy]androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₃S, Formel I (R = CO-CH₂-S-CH(CH₃)₂).

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Isopropylmercaptoessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 75—76°. $[\alpha]_D^{20}$: +87,5° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240—242 m μ .

17-Phenylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₇H₃₄O₃S.

(**10R**)-**17c**-Phenylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Phenylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Phenylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Phenylmercaptoacetyl-testosteron, 17 β -[(*phenylthio*)acetoxy]androst-4-en-3-one C₂₇H₃₄O₃S, Formel II.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Phenylmercaptoessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 120,5—122° [korrr.]. $[\alpha]_D^{20}$: +76,1 [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240 m μ .

17-Benzylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₃₆O₃S.

(**10R**)-**17c**-Benzylmercaptoacetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, Benzylmercaptoessigsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Benzylmercaptoacetoxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Benzylmercaptoacetyl-testosteron, 17 β -[(*benzylthio*)acetoxy]androst-4-en-3-one C₂₈H₃₆O₃S, Formel III auf S. 908.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit Benzylmercaptoessigsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 80,5—82°. $[\alpha]_D^{20}$: +76,4° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 239—241 m μ .

17-[2-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₄O₃S.

(**10R**)-**17c**-[(**2**)-2-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, (**2**)-2-Methylmercapto-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[(**2**)-2-Methylmercapto-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), *O*-[(**2**)-2-Methylmercapto-propionyl]-testosteron, 17 β -[(**2**)-2-(*methylthio*)propionyloxy]androst-4-en-3-one C₂₃H₃₄O₃S, Formel I (R = CO-CH(CH₃)-S-CH₃), vom F: 126°.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit (**2**)-2-Methylmercapto-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 125—126° [korrr.]. $[\alpha]_D^{20}$: +76,7° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240—241 m μ .

17-[2-Äthylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3S$.

(10R)-17c-[(ϵ)-2-Äthylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, (ϵ)-2-Äthylmercapto-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[(ϵ)-2-Äthylmercapto-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[(ϵ)-2-Äthylmercapto-propionyl]-testosteron, 17 β -[(ϵ)-2-(ethylthio)propionyloxy]androst-4-en-3-one $C_{24}H_{36}O_3S$, Formel I (R = CO-CH(CH₃)-S-C₂H₅) [auf S. 904], vom F: 86°.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit ($\pm$)-2-Äthylmercapto-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (Mooradian et al., Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 84–86°. [α]_D²⁰: +87,1° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–242 m μ .

17-[3-Methoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_4$.

(10R)-17c-[3-Methoxy-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Methoxy-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[3-Methoxy-propionyl]-testosteron, 17 β -(3-methoxypropionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_4$, Formel I (R = CO-CH₂-CH₂-OCH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 3-Methoxy-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (Mooradian et al., Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 110–112° [korr.]. [α]_D²⁰: +79,6° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 239–242 m μ .

17-[3-Äthoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_4$.

(10R)-17c-[3-Äthoxy-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Äthoxy-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Äthoxy-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[3-Äthoxy-propionyl]-testosteron, 17 β -(3-ethoxypropionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{24}H_{36}O_4$, Formel I (R = CO-CH₂-CH₂-OC₂H₅) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 3-Äthoxy-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (Mooradian et al., Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 53–55°. [α]_D²⁰: +74,7° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240 m μ .

17-[3-Isopropyloxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{38}O_4$.

(10R)-17c-[3-Isopropyloxy-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Isopropyloxy-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Isopropyloxy-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[3-Isopropyloxy-propionyl]-testosteron, 17 β -(3-isopropoxypropionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{25}H_{38}O_4$, Formel I (R = CO-CH₂-CH₂-O-CH(CH₃)₂) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 3-Isopropyloxy-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (Mooradian et al., Am. Soc. 71 [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 62–63,5°. [α]_D²⁰: +76,0° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 241 m μ .

17-[3-Acetoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{34}O_5$.

(10R)-17c-[3-Acetoxy-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Acetoxy-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[3-Acetoxy-propionyl]-testosteron, 17 β -(3-acetoxypropionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{24}H_{34}O_5$, Formel I (R = CO-CH₂-CH₂-O-CO-CH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 3-Acetoxy-propionsäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 112° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +62,8° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-[3-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₄O₃S.

(**10R**)-**17c**-[3-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methylmercapto-propionsäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[3-Methylmercapto-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), *O*-[3-Methylmercapto-propionyl]-testosteron, 17 β -[3-(methylthio)propionyloxy]androst-4-en-3-one C₂₃H₃₄O₃S, Formel I (R = CO-CH₂-CH₂-S-CH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 3-Methylmercapto-propionsäure und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 85–86°. $[\alpha]_D^{25}$: +84,4° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 239–241 m μ .

17-[2-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₃S.

(**10R**)-**17c**-[(Ξ)-2-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, (Ξ)-2-Methylmercapto-buttersäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[(Ξ)-2-Methylmercapto-butyryloxy]-androsten-(4)-on-(3), *O*-[(Ξ)-2-Methylmercapto-butyryl]-testosteron, 17 β -[(Ξ)-2-(methylthio)butyryloxy]androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₃S, Formel I (R = CO-CH(C₂H₅)-S-CH₃) [auf S. 904], vom F: 119°.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit ($\pm$)-2-Methylmercapto-buttersäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 118–119,5° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +72,8° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 241 m μ .

17-[4-Methoxy-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₄.

(**10R**)-**17c**-[4-Methoxy-butyryloxy]-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 4-Methoxy-buttersäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[4-Methoxy-butyryloxy]-androsten-(4)-on-(3), *O*-[4-Methoxy-butyryl]-testosteron, 17 β -(4-methoxybutyryloxy)androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₄, Formel I (R = CO-[CH₂]₃-OCH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 4-Methoxy-buttersäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

Krystalle (aus PAe.); F: 55–57°. $[\alpha]_D^{25}$: +88,4° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-[4-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₄H₃₆O₃S.

(**10R**)-**17c**-[4-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 4-Methylmercapto-buttersäure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[4-Methylmercapto-butyryloxy]-androsten-(4)-on-(3), *O*-[4-Methylmercapto-butyryl]-testosteron, 17 β -[4-(methylthio)butyryloxy]androst-4-en-3-one C₂₄H₃₆O₃S, Formel I (R = CO-[CH₂]₃-S-CH₃) auf S. 904.

B. Durch Erwärmen von Testosteron mit 4-Methylmercapto-buttersäure-chlorid und Pyridin in Äther (*Mooradian et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 3372, 3374).

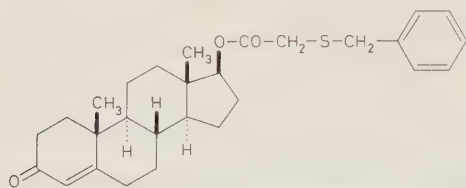
Krystalle (aus PAe.); F: 64–66°. $[\alpha]_D^{25}$: +86,0° [A.; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 240–241 m μ .

17-[2-Dimethylamino-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{37}NO_3$.

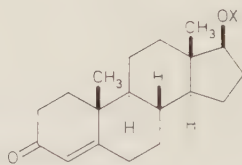
(10R)-17c-[(Ξ)-2-Dimethylamino-propionyloxy]-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, (Ξ)-2-Dimethylamino-propion- säure-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)-ester], N.N-Dimethyl-DL-alanin-[3-oxo-andro- sten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -[(Ξ)-2-Dimethylamino-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3), O-[(Ξ)-N.N-Dimethyl-alanyl]-testosteron, 17 β -[(Ξ)-2-(dimethylamino)propionyloxy]- androst-4-en-3-one $C_{24}H_{37}NO_3$, Formel I (R = CO-CH(CH₃)-N(CH₃)₂) [auf S. 904], vom F: 85°.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 17 β -[(Ξ)-2-Brom-propionyloxy]-androsten-(4)-on-(3) (F: 187—188° [S. 898]) in Benzol mit Dimethylamin in Diisopropyläther (Miescher et al., Bio. Z. **294** [1937] 39, 42).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 83—85°.



III



IV

17-Sulfooxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phen- anthrenyl-(17)-ester] $C_{19}H_{28}O_5S$.

(10R)-17c-Sulfooxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro- 1H-cyclopenta[a]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 β)- ester], 17 β -Sulfooxy-androsten-(4)-on-(3), O-Sulfo-testosteron, 17 β -(sulfooxy)androst- 4-en-3-one $C_{19}H_{28}O_5S$, Formel IV (X = SO₂OH).

Natrium-Salz NaC₁₉H₂₇O₅S. B. Durch 2-tägiges Behandeln von Testosteron mit Chloroschwefelsäure und Pyridin in Chloroform und Neutralisieren des Reaktionsge- misches mit methanol. NaOH (Holden, Levi, Bromley, Am. Soc. **71** [1949] 3844). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 215° [Fisher-Johns-Block]. [α]_D²⁵: +74,5° [W.; p = 1]; [α]_D²⁵: +68° [A.; p = 1].

17-Phosphonoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phen- anthren, Phosphorsäure-mono-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta- [a]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{19}H_{29}O_5P$.

Phosphorsäure-mono-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradeca- hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17c)-ester], Phosphorsäure-mono-[3-oxo-andro- sten-(4)-yl-(17 β)-ester], 17 β -Phosphonoxy-androsten-(4)-on-(3), O-Phosphono-testo- steron, phosphoric acid 3-oxoandro-4-en-17 β -yl ester $C_{19}H_{29}O_5P$, Formel IV (X = PO(OH)₂).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Testosteron mit PCl₅ und CaCO₃ in Chloroform und Eintragen des Reaktionsgemisches in wss. NaHCO₃ (Westphal, Wang, Hellmann, B. **72** [1939] 1233, 1239). Durch 3-tägiges Behandeln von 3-Äthoxy-andro- stadien-(3,5)-ol-(17 β) mit POCl₃ (1 Mol) in Pyridin und Erwärmen des Reaktionsge- misches mit wss. HCl (2n) (Müller, Langerbeck, Riedel, Z. physiol. Chem. **281** [1944] 29, 33).

Nadeln (aus wss. Me.) mit 1 Mol H₂O; F: 160° [unkorr.; Zers.] (We., Wang, He.), 155—157° [Zers.] (Mü., La., Rie.). [α]_D²⁰: +71,9° [Me.] (Mü., La., Rie.). In Methanol leicht löslich, in Äthanol löslich, in Aceton, Kohlenwasserstoffen und Wasser schwer löslich (We., Wang, He.; Mü., La., Rie.).

Dinatrium-Salz. Krystalle (Mü., La., Rie.).

17-Dimethoxyphosphinyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Phosphorsäure-dimethylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{21}H_{33}O_5P$.

Phosphorsäure-dimethylester-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Phosphorsäure-dimethylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 *β*)-ester], 17 *β* -Dimethoxyphosphinyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Dimethoxyphosphinyl-testosteron, *phosphoric acid dimethyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{21}H_{33}O_5P$, Formel IV (X = PO(OCH₃)₂).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 17 *β* -Phosphonooxy-androsten-(4)-on-(3) in Aceton mit Diazomethan in Äther (Müller, Langerbeck, Riedel, Z. physiol. Chem. **281** [1944] 29, 34). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von Phosphorsäure-dimethylester-[3 *β* -hydroxy-androsten-(5)-yl-(17 *β*)-ester] mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen der Reaktionslösung mit Zink-Pulver (Mü., La., Rie., l. c. S. 35).

Nadeln (aus Bzn. oder aus Me. + W.); F: 152—153° [α]_D²⁰: + 78,3° [A]. UV-Spektrum (A.): Mü., La., Rie., l. c. S. 30.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 228—230° [Zers.]): Mü., La., Rie., l. c. S. 35; Oxim s. u.

17-Diäthoxyphosphinyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Phosphorsäure-diäthylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{23}H_{37}O_5P$.

Phosphorsäure-diäthylester-[(10R)-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Phosphorsäure-diäthylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 *β*)-ester], 17 *β* -Diäthoxyphosphinyloxy-androsten-(4)-on-(3), *O*-Diäthoxyphosphinyl-testosteron, *phosphoric acid diethyl ester 3-oxoandrost-4-en-17 β -yl ester* $C_{23}H_{37}O_5P$, Formel IV (X = PO(OC₂H₅)₂).

B. Durch Behandeln von Phosphorsäure-mono-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 *β*)-ester] in Aceton oder Äther mit Diazoäthan in Äther (Müller, Langerbeck, Riedel, Z. physiol. Chem. **281** [1944] 29, 34).

Öl; im Hochvakuum bei 160° destillierbar.

17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{29}NO_2$.

a) (10R)-17*c*-Hydroxy-3-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 *β* -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)-oxim, Testosteron-oxim, 17 *β* -hydroxyandrost-4-en-3-one oxime $C_{19}H_{29}NO_2$, Formel V (X = H).

B. Aus Testosteron (David, Acta brevia neerl. Physiol. **5** [1935] 85; Butenandt, Hanisch, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 89, 96; Ruzicka, Wettstein, Helv. **18** [1935] 1264, 1275).

Kristalle (aus wss. A.); F: 222—223° [korr.] (Ru., We.), 221—222,5° [korr.] (Da.), 218° [unkorr.] (Bu., Ha.).

b) (10R)-17*t*-Hydroxy-3-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 *α* -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)-oxim, 17 *α* -hydroxyandrost-4-en-3-one oxime $C_{19}H_{29}NO_2$, Formel VI (X = OH).

B. Aus 17 *α* -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3) (Ruzicka, Kägi, Helv. **19** [1936] 842, 849).

Kristalle (aus wss. A.); F: 220—225° [korr.; Zers.].

17-Dimethoxyphosphinyloxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Phosphorsäure-dimethylester-[3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] $C_{21}H_{34}NO_5P$.

Phosphorsäure-dimethylester-[(10R)-3-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17*c*)-ester], Phosphorsäure-dimethylester-[3-hydroxyimino-androsten-(4)-yl-(17 *β*)-ester], 17 *β* -Dimethoxyphosphinyloxy-androsten-(4)-on-(3)-oxim, *O*-Dimethoxyphosphinyl-testosteron-oxim, *phosphoric acid 3-(hydroxyimino)androst-4-en-17 β -yl ester dimethyl ester* $C_{21}H_{34}NO_5P$, Formel V (X = PO(OCH₃)₂).

B. Aus Phosphorsäure-dimethylester-[3-oxo-androsten-(4)-yl-(17 *β*)-ester] (Müller, Lan-

gerbeck, Riedel, Z. physiol. Chem. **281** [1944] 29, 34).

F: 185° [Zers.].

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{31}N_3O_2$.

a) **(10R)-17c-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **17 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon**, **Testosteron-semicarbazon**, **17 β -hydroxyandrost-4-en-3-one semicarbazone** $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel VII (R = H).

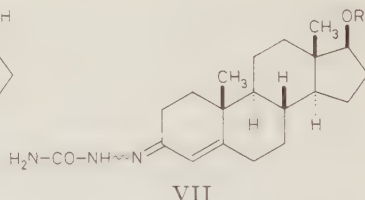
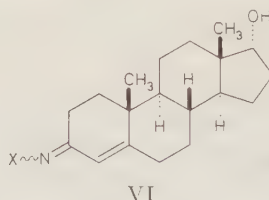
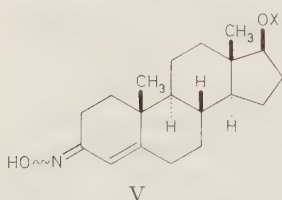
B. Aus Testosteron (Marker, Crooks, Wittbecker, Am. Soc. **63** [1941] 777).

F: 225° [Zers.].

b) **(10R)-17t-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **17 α -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon**, **17 α -hydroxyandrost-4-en-3-one semicarbazone** $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel VI (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 17 α -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3) (Ruzicka, Kägi, Helv. **19** [1936] 842, 849).

Krystalle (aus Me.); F: 221–222° [korrr.; Zers.].



17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β -Acetoxy-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon**, **O-Acetyl-testosteron-semicarbazon**, **17 β -acetoxyandrost-4-en-3-one semicarbazone** $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Aus O-Acetyl-testosteron (CIBA, D.R.P. 758 807 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 523).

Krystalle (aus Hexan); F: 141°.

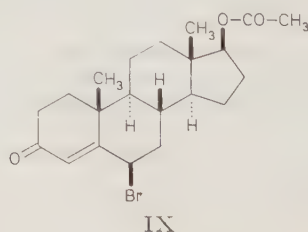
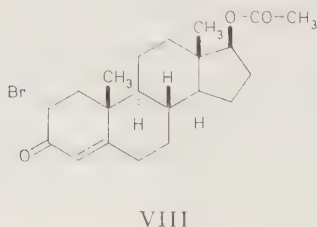
2-Brom-17-acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{29}BrO_3$.

(10R)-2t-Brom-17c-acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **2 α -Brom-17 β -acetoxy-3-oxo-10.13-dimethylgonen-(4)**, **2 α -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3)**, **2 α -Brom-O-acetyl-testosteron**, **17 β -acetoxy-2 α -bromoandrost-4-en-3-one** $C_{21}H_{29}BrO_3$, Formel VIII.

B. Durch kurzes Erhitzen (2–5 min) von 2 α .4 α -Dibrom-17 β -acetoxy-androstanon-(3) mit Collidin (Inhoffen, Zühlsdorff, B. **76** [1943] 233, 243).

Nadeln (aus Me.); F: 177–179° [unkorr.; Zers.].

Bei 2-tägigem Behandeln mit HBr enthaltender Essigsäure erfolgt Isomerisierung zu 6 β -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3) (In., Zü., l. c. S. 244). Bei 1/2stdg. Erhitzen mit Collidin entsteht 17 β -Acetoxy-androstadien-(1.4)-on-(3).



6-Brom-17-acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-3-ol $C_{21}H_{29}BrO_3$.

(10R)-6c-Brom-17c-acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6 β -Brom-17 β -acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), 6 β -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3), 6 β -Brom-O-acetyl-testosteron, 17 β -acetoxy-6 β -bromoandrost-4-en-3-one $C_{21}H_{29}BrO_3$, Formel IX.

Über die Konfiguration am C-Atom 6 s. *Djerassi et al.*, Am. Soc. **72** [1950] 4534, 4536. B. Durch $1/2$ -stdg. Erwärmen von O-Acetyl-testosteron mit N-Brom-succinimid (1 Mol) in Tetrachlormethan unter Lichtausschluss (*Dj. et al.*, l. c. S. 4538; vgl. *Meystre, Wettstein*, *Experientia* **2** [1946] 408). Bildung aus 2 α -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3) s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Hexan + Ae.); F: 140–142° [unkorr.; Kapillare] bzw. 127–130° [korr.; Zers.; Kofler-App.] (*Dj. et al.*). $[\alpha]_D^{20}$: –16° [CHCl₃; c = 1] (*Dj. et al.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 248 m μ : *Dj. et al.*

Beim Erhitzen mit Collidin entsteht 17 β -Acetoxy-androstadien-(4.6)-on-(3) (*Inhoffen, Zühlsdorff*, B. **76** [1943] 233, 244; *Mey., We.; Dj. et al.*).

[*Pieper*]

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{28}O_2$.

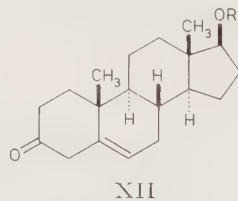
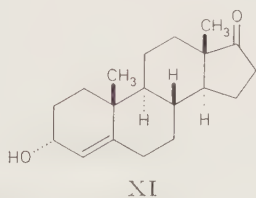
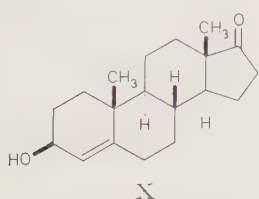
a) (10R)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), 3 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(17), 3 β -hydroxyandrost-4-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel X (in der Literatur auch als Δ^4 -trans-Dehydroandrosteron bezeichnet).

B. Aus 5-Chlor-3 β -hydroxy-5 α -androstanon-(17) (Einheitlichkeit zweifelhaft) beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Äthanol (*Ruzicka, Fischer, Meyer*, *Helv.* **18** [1935] 1483, 1485; *CIBA*, D.R.P. 672435 [1935]; *Frld.* **25** 489; *Schweiz. P.* 188444 [1935]; *U.S.P.* 2159569 [1936]), mit Lithium-benzoat in Äthanol oder mit Pyridin in Benzol (*CIBA*, D.R.P. 672435; *Schweiz. P.* 188444).

Krystalle (aus Ae. oder Hexan); F: 135–137,5° [Kofler-App.] (*Löken, Gut*, *Steroids* **5** [1965] Spl. 39, 43), 128,5–130° [korr.] (*Ru., Fi., Meyer*). $[\alpha]_D$: +124° [Lösungsmittel nicht angegeben] (*Lö., Gut*).

Beim Erhitzen mit Kupfer-Pulver unter vermindertem Druck auf 180° (*CIBA*, *Schweiz. P.* 201202 [1935]) sowie beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (*CIBA*, *U.S.P.* 2194235 [1936]) entsteht Androsten-(4)-dion-(3.17).

3 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(17) hat vermutlich auch in einem Präparat (F: 129° bis 135°; $[\alpha]_D$: +97,8° [Lösungsmittel nicht angegeben]) vorgelegen, das bei der partiellen Hydrierung von 3-Butyryloxy-androstadien-(3.5)-on-(17) (nicht näher beschrieben) in Äthylacetat an Raney-Nickel und Hydrolyse des Reaktionsprodukts erhalten worden ist (*Schering A.G.*, D.R.P. 717438 [1937]; *D.R.P. Org. Chem.* **3** 660).



b) (10R)-3t-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(4), 3 α -Hydroxy-androsten-(4)-on-(17), 3 α -hydroxyandrost-4-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel XI.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Ae.]; F: 203–205° [Kofler-App.]; $[\alpha]_D$: +230° [Lösungsmittel nicht angegeben]) s. *Löken, Gut*, *Steroids* **5** [1965] Spl. 39, 45.

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{19}H_{28}O_2$.

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

(**10R**)-**17c**-Acetoxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^5 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β** -Acetoxy-3-oxo-**10.13**-dimethyl-gonen-(**5**), **17 β** -Acetoxy-androsten-(**5**)-on-(**3**), **17 β -acetoxyandrost-5-en-3-one** $C_{21}H_{30}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von **17 β** -Acetoxy-androsten-(**5**)-ol-(**3 β**) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Methanol (*Butenandt, Hanisch*, B. **69** [1936] 2773, 2775).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 147° [unkorr.; nach Sintern von 130° an]. $[\alpha]_D^{20}$: -30,5° [A.].

Beim Behandeln mit wss.-methanol. HCl erfolgt Isomerisierung zu **17 β** -Acetoxy-androsten-(**4**)-on-(**3**).

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3$.

(**10R**)-**17c**-Propionyloxy-3-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^5 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β** -Propionyloxy-androsten-(**5**)-on-(**3**), **17 β -(propionyl-oxy)androst-5-en-3-one** $C_{22}H_{32}O_3$, Formel XII (R = CO-C₂H₅).

B. Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von **17 β** -Propionyloxy-androsten-(**5**)-ol-(**3 β**) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Methanol (*Ruzicka, Goldberg, Bosshard*, Helv. **20** [1937] 541, 543).

Krystalle (aus PAe.); F: ca. 135°; $[\alpha]_D$: -17° [A.; c = 1] (nicht rein erhalten).

Bei der partiellen Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel, Behandlung der Reaktionslösung mit Digitonin und Behandlung der in Äther löslichen Anteile des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH unter Erwärmen ist Androsten-(**5**)-diol-(**3 α .17 β**) erhalten worden.

17-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{19}H_{28}O_2$.

(**10R**)-**17c**-Hydroxy-4-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^5 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β** -Hydroxy-4-oxo-**10.13**-dimethyl-gonen-(**5**), **17 β** -Hydroxy-androsten-(**5**)-on-(**4**), **17 β -hydroxyandrost-5-en-4-one** $C_{19}H_{28}O_2$, Formel I (R = H).

Über die Konstitution dieser ursprünglich als h- Δ^1 -Androstenol-(**17**)-on-(**3**) bezeichneten Verbindung s. *Butenandt, Ruhenstroth-Bauer*, B. **77/79** [1944/46] 397.

B. Aus Androsten-(**5**)-dion-(**4.17**) bei der Einwirkung von gärender Hefe (*Butenandt, Dannenberg*, B. **71** [1938] 1681, 1685).

Krystalle (aus wss. A.); F: 158–159°; $[\alpha]_D^{20}$: -42,3° [A.] (*Bu., Da.*). UV-Spektrum (CHCl₃): *Bu., Da.*, l. c. S. 1683.

17-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

(**10R**)-**17c**-Acetoxy-4-oxo-**10r.13c**-dimethyl-(**8cH.9tH.14tH**)- Δ^5 -tetradecahydro-**1H**-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β** -Acetoxy-androsten-(**5**)-on-(**4**), **17 β -acetoxyandrost-5-en-4-one** $C_{21}H_{30}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von **17 β** -Hydroxy-androsten-(**5**)-on-(**4**) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt, Dannenberg*, B. **71** [1938] 1681, 1685). Bildung in geringer Menge beim Erhitzen von **2 α** -Brom-**17 β** -hydroxy-**5 α** -androstanon-(**3**) oder von **2 α** -Brom-**17 β** -acetoxy-**5 α** -androstanon-(**3**) mit Kaliumacetat und Essigsäure auf 200°: *Bu., Da.*, l. c. S. 1684, 1685; vgl. *CIBA*, U.S.P. 2260328 [1936].

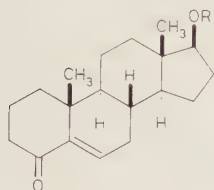
Krystalle (aus wss. Acn. oder wss. A.); F: 118–119° (*Bu., Da.*).

17-Acetoxy-4-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-3-ol $C_{21}H_{31}NO_3$.

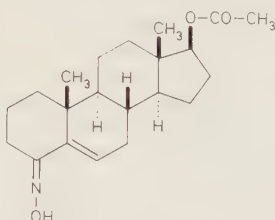
(10R)-17c-Acetoxy-4-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(4)-oxim, 17 β -acetoxyandrost-5-en-4-one oxime $C_{21}H_{31}NO_3$, Formel II.

B. Aus 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(4) (Butenandt, Dannenberg, B. 71 [1938] 1681, 1685).

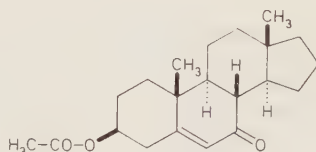
Krystalle (aus wss. A.); F: 213—215° [Zers.].



I



II



III

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{28}O_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(7), 3 β -acetoxyandrost-5-en-7-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsten-(5) in Essigsäure mit CrO_3 in Wasser bei 55° (Heard, McKay, J. biol. Chem. 165 [1946] 677, 684).

Krystalle (aus Bzn. und aus A.); F: 173,5—174,5° [korr.; Kofler-App.]. UV-Spektrum (A.): Heard, McKay, l. c. S. 680.

Überführung in 3 β -Acetoxy-5 α -androstanon-(7) durch Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung der Reaktionslösung mit CrO_3 in Wasser: Heard, McKay.

17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{28}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(5), 17 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(7), 17 β -hydroxyandrost-5-en-7-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erwärmen von 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(7) mit methanol. KOH (Kuwada, Tsuchihashi, J. pharm. Soc. Japan 59 [1939] 352, 356; dtsh. Ref. S. 115; C. A. 1939 8209) oder mit äthanol. HCl (Marker, Wittle, Tullar, Am. Soc. 62 [1940] 223, 225).

Nadeln (aus Hexan) (Ku., Tsu.). F: 143—144° (Ku., Tsu.), 141,5—142,5° (Ma., Wi., Tu.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 230—232°): Ma., Wi., Tu.

17-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(7), 17 β -acetoxyandrost-5-en-7-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 17 β -Acetoxy-androsten-(5) mit CrO_3 in Essigsäure (Kuwada, Tsuchihashi, J. pharm. Soc. Japan 59 [1939] 352, 356; dtsh. Ref. S. 115; C. A. 1939 8209; Marker, Wittle, Tullar, Am. Soc. 62 [1940] 223, 225).

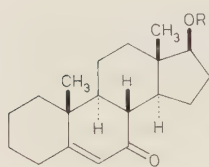
Krystalle (aus Me.); F: 215—217° (Ma., Wi., Tu.), 212—213° (Ku., Tsu.). UV-Spektren (Hexan und CHCl₃): Ku., Tsu.

17-Acetoxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-3-ol $C_{21}H_{31}NO_3$.

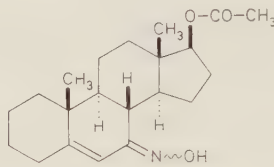
(10R)-17c-Acetoxy-7-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(7)-oxim, 17 β -acetoxyandrost-5-en-7-one oxime $C_{21}H_{31}NO_3$, Formel V.

B. Aus 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(7) (Kuwada, Tsuchihashi, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 352, 356; dtsch. Ref. S. 115; C. A. 1939 8209).

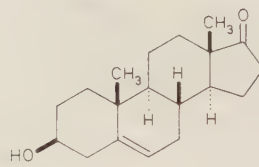
Tafeln (aus A.); Zers. bei 128–131°.



IV



V



VI

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{28}O_2$.

a) (10R)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17), 3 β -hydroxyandrost-5-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel VI (in der Literatur auch als Dehydroandrosteron, Dehydroisoandrosteron, Dehydroepiandrosteron, trans-Dehydroandrosteron und 3-Hydroxy-ätiucholen-(5)-on-(17) bezeichnet).

Neuere zusammenfassende Darstellungen: R. I. Dorfman, R. A. Shipley, Androgens [New York 1956]; H. Lettré, H. H. Inhoffen, R. Tschesche, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, 2. Aufl., Bd. 2 [Stuttgärt 1959]; L. F. Fieser, M. Fieser, Steroids [New York 1959]; deutsche Ausgabe: Steroide [Weinheim 1961]; R. Ammon, W. Dirscherl, Fermente, Hormone, Vitamine, 3. Aufl., Bd. 2 [Stuttgart 1960] S. 320; Ch. W. Shoppee, Chemistry of the Steroids, 2. Aufl. [London 1964].

Konstitution und Konfiguration: Schoeller, Serini, Gehrke, Naturwiss. **23** [1935] 337; Ruzicka, Wettstein, Helv. **18** [1935] 986; Oppenauer, Nature **135** [1935] 1039; Wallis, Fernholz, Am. Soc. **57** [1935] 1379, 1504; Butenandt et al., Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57.

Vorkommen.

Über das Vorkommen in Organen und Körperflüssigkeiten von Menschen und Tieren s. R. I. Dorfman, F. Ungar, Metabolism of Steroid Hormones [New York 1965].

Vorkommen im Harn von Männern: Butenandt, Dannenbaum, Z. physiol. Chem. **229** [1934] 192, 197; Butenandt et al., Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 69; Dingemanse, Laqueur, Biochem. J. **32** [1938] 651, 653; Engel, Thorn, Lewis, J. biol. Chem. **137** [1941] 205, 211; Munson, Gallagher, Koch, J. biol. Chem. **152** [1944] 67; Pearlman, Endocrinology **30** [1942] 270, 274; s. a. Bitman, Cohen, J. biol. Chem. **179** [1949] 455, 459; im Harn von Frauen: Callow, Callow, Biochem. J. **32** [1938] 1759, **33** [1939] 931; im Harn von männlichen Kastraten: Callow, Callow, Biochem. J. **34** [1940] 276; Hoskins, Webster, Pr. Soc. exp. Biol. Med. **43** [1940] 604; im Harn von weiblichen Kastraten: Hirschmann, J. biol. Chem. **136** [1940] 483, 490; im Harn von Menschen mit Nebennierenrinden-Tumoren und Nebennierenrinden-Hyperplasie: Callow, Chem. and Ind. **1936** 1030; Crooke, Callow, Quart. J. Med. **8** [1939] 233; Wolfe, Fieser, Friedgood, Am. Soc. **63** [1941] 582, 590; Mason, Kepler, J. biol. Chem. **161** [1945] 235, 239, 247; Hirschmann, Hirschmann, J. biol. Chem. **167** [1947] 7, 16; Lieberman et al., J. biol. Chem. **172** [1948] 263, 291. Vorkommen im Harn von Stieren: Marker, Am. Soc. **61** [1939] 944; s. a. Butz, Hall, J. biol. Chem. **126** [1938] 265; im Harn von Ochsen: Marker, Am. Soc. **61** [1939] 1287; im Harn von trächtigen Kühen: Ma., l. c. S. 945; im Harn von trächtigen Stuten: Oppenauer, Z. physiol. Chem. **270** [1941] 97, 103. Vorkommen im Sperma von Menschen und Tieren: Dirscherl, Knüchel, Bio. Z. **320** [1949] 253.

Bildungsweisen.

Durch Erwärmen von 3 β -Benzoyloxy-androsten-(5)-on-(17) mit methanol. KOH (Butenandt, Dannenbaum, Z. physiol. Chem. **229** [1934] 192, 205; Schering A.G., D.R.P. 709371 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 620, 626; U.S.P. 2323584 [1935]). Aus 3 β -Chlor-androsten-(5)-on-(17) bei der Behandlung mit Kaliumacetat in Essigsäure oder Äthanol bei 180–200° und anschliessenden Hydrolyse (Schering A.G.). Durch Behandeln von 17 β -Amino-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Unterchlorigsäure in Äther unter Zusatz von Na₂SO₄ bei 0°, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat und Äthanol und Behandeln der Reaktionslösung mit wss. H₂SO₄ (I.G. Farbenind., D.R.P. 693351 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 682; Winthrop Chem. Co., U.S.P. 2286892 [1938]).

Beim Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20))-(21)-säure-(21) mit Acetanhydrid, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom (1 Mol) in Chloroform, Einleiten von Ozon in die Reaktionslösung, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure, Erhitzen des nach der Umsetzung mit Semicarbazid isolierten 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazons mit wss.-äthanol. H₂SO₄ und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Marker et al., Am. Soc. **64** [1942] 1276, 1279). Aus 3 β -Acetoxy-20-methyl-pregnadien-(5.17(20)) beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform und anschliessend mit Ozon (Ma. et al., l. c. S. 1278; Schering A.G., D.R.P. 695774 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 512) oder mit KMnO₄ (2 Mol) in wss. Essigsäure bei 50° (Schering A.G.), Erhitzen des jeweils erhaltenen Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (Ma. et al.; Schering A.G.) und Hydrolysieren des isolierten 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-ons-(17) (Schering A.G.). Beim Behandeln von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-säure-(24)-methylester mit Brom (1 Mol) in einem Gemisch von Tetrachlormethan und Essigsäure, anschliessenden Erwärmen mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure und Hydrolysieren des aus dem Reaktionsgemisch nach Versetzen mit Semicarbazid isolierten 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazons (CIBA, D.R.P. 748538 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 631). Beim Erwärmen einer mit Kieselsäure versetzten Emulsion des aus 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-säure-(24) hergestellten Dibromids in Tetrachloräthan und Wasser mit CrO₃, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure und Hydrolysieren des danach erhaltenen Reaktionsprodukts (Hatzig, D.R.P. 733297 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 633).

Beim Erwärmen von 5-Chlor-3 β -acetoxy-5 α -cholestan in einem Gemisch von Essigsäure und Tetrachlormethan mit CrO₃ in wss. Essigsäure und Erhitzen der neutralen Anteile des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Schering A.G., D.R.P. 709371; U.S.P. 2323584). Neben anderen Substanzen beim Erhitzen von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestan auf 120°, Behandeln des erhaltenen Gemisches von 5.6 α -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestan und 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestan mit CrO₃ in Schwefelsäure enthaltender wss. Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Methanol und Zink-Pulver und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkali (Fodor, Hung. Acta chim. **1** Nr. 2 [1947] 1, 4, 6). Bildung beim Behandeln von 3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22t) mit Chlor in Tetrachlormethan, Behandeln des erhaltenen 5.6 ξ -Dichlor-3 β -acetoxy-5 α -stigmastens-(22t) (nicht charakterisiert) in Essigsäure und Tetrachlormethan mit CrO₃ in wss. Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure und Hydrolysieren des aus dem Reaktionsgemisch nach Versetzen mit Semicarbazid isolierten 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazons: Schering A.G., D.R.P. 698910 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 615, 619.

Isolierung und Reinigung.

Trennung von 3 α -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) durch fraktionierte Krystallisation der O-Acetyl-Derivate aus Methanol: CIBA, Schweiz. P. 190542 [1936]. Abtrennung von Androsteron (3 α -Hydroxy-5 α -androstanon-(17)) auf Grund der Fällbarkeit des 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-ons-(17) mit Digitonin: Schering-Kahlbaum A.G., U.S.P. 2119515 [1936]; F.P. 804115 [1936]. Abtrennung von 3 β -Hydroxy-pregn-(5)-on-(20) und von 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Semicarbazone der O-Acetyl-Derivate in wss. Äthanol: Ruzicka, Fischer, Helv. **20** [1937] 1291, 1294; auf Grund der unterschiedlichen Geschwindigkeit der Hydrolyse der Trimethylammonioacetylhydrazon-chloride und der Pyridinioacetylhydrazon-chloride: CIBA, U.S.P. 2172590 [1938]. Isolierung aus Gemischen mit Cholesterin durch Extraktion mit konz. wss. Salzsäure: C. F. Boehringer & Söhne, U.S.P. 2183072 [1937]. Iso-

lierung aus Sterin-Gemischen durch Behandeln einer äthanol. Lösung mit Kaliumcyanid und wss. HCl und Behandeln des in Äther gelösten Reaktionsprodukts mit wss. Alkalilauge: *Kuwada, Miyasaka*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 459, 462; *dtsh. Ref. S. 96*; C. **1937** II 1825; s. a. *Hattori, Nakamura*, J. pharm. Soc. Japan **60** [1940] 339, 342; *engl. Ref. S. 126*; C. A. **1940** 7294.

Gewinnung aus β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazon durch Erwärmen mit wss.-äthanol. H_2SO_4 : *Schering A.G.*, D.R.P. 698 910 [1934]; U.S.P. 2323 584 [1935]; *Ruzicka, Wettstein*, Helv. **18** [1935] 986, 992; *Wallis, Fernholz*, Am. Soc. **57** [1935] 1504, 1505; *Fujii, Matsukawa*, J. pharm. Soc. Japan **55** [1935] 1333, 1334; durch Erhitzen mit wss.-äthanol. H_2SO_4 und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH: *Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 72; *Marker et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 1276, 1279.

Physikalische Eigenschaften.

β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) existiert in mehreren Krystallmodifikationen (*Ruzicka, Wettstein*, Helv. **18** [1935] 986, 992; *Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 59; *Oppenauer*, Z. physiol. Chem. **270** [1941] 97, 103; *Hirschmann, Hirschmann*, J. biol. Chem. **167** [1947] 7, 16; *Lieberman et al.*, J. biol. Chem. **172** [1948] 263, 291). Blättchen bzw. Nadeln (aus Hexan oder Ae.), F: 152–153° [korr.] bzw. F: 140° bis 141° [korr.] (*Ru., We.*); Krystalle (aus Me.), F: 151–153° [unkorr.] (*Rosenkranz et al.*, J. org. Chem. **21** [1956] 520, 521); Krystalle, F: 150–151° [korr.; nach Umwandlung bei 141°] (*Hi., Hi.*); Nadeln (aus Bzl. + Bzn.), F: 149,5–150° [korr.; nach Umwandlung bei ca. 128° und bei 141°] (*Opp.*); Krystalle, F: 150° [korr.; nach Schmelzen bei 144–146° und Wiedererstarren] (*Reichstein, v. Euw*, Helv. **21** [1938] 1181, 1184); Nadeln (aus PAe.), F: 148° [unkorr.]; Nadeln (aus wss. Me.), F: 137–138° [unkorr.] (*Bu. et al.*); Krystalle (aus Bzl. + Bzn.), F: 145–146° [korr.] und F: 137–138° [korr.] (*Li. et al.*). Bei 130°/0,0005 Torr sublimierbar (*Ru., We.*).

$[\alpha]_D^{25}$: +5,5° [$CHCl_3$] (*Ro. et al.*); $[\alpha]_D^{15-25}$: +2° [$CHCl_3$; c = 2,2–5,4] (*Barton, Cox*, Soc. **1948** 783, 790; s. a. *Barton*, Soc. **1946** 1116, 1121); $[\alpha]_D^{18}$: +10,9° [A.] (*Bu. et al.*); $[\alpha]_D^{25}$: +13° [A.; c = 3,2] (*Ba.*); $[\alpha]_D^{25}$: +10,4° [A.; c = 0,6] (*Lie. et al.*). IR-Spektrum eines festen Films (2–12,4 μ): *Furchgott, Rosenkrantz, Shorr*, J. biol. Chem. **163** [1946] 375, 378; IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 150.

Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 2,73 D (*Kumler*, Am. Soc. **70** [1948] 4273; s. a. *Kumler, Fohlen*, Am. Soc. **67** [1945] 437, 438).

β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Tetrachlormethan und Petroläther löslich (*Bu. et al.*).

Chemisches Verhalten.

Bei $1/2$ -stdg. Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol entsteht Androstadien-(3,5)-on-(17) (*Ross*, Soc. **1945** 25, 26). Bei $1/4$ -stdg. Erhitzen mit $CuSO_4$ auf 200° ist neben Androstadien-(3,5)-on-(17) eine als Bis-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(β)]-äther angesehene Verbindung (F: 263°) erhalten worden (*Burrows et al.*, Biochem. J. **31** [1937] 950, 958). Bildung geringer Mengen Testosteron (17 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)) beim Erwärmen mit Aluminium-tert-butylat in Benzol: *N. V. Organon*, U.S.P. 2229 599 [1937]; s. a. *Oppenauer*, Acta brevia neerl. Physiol. **7** [1937] 176.

Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform entsteht β -Hydroxy-5,6 α -epoxy-5 α -androstanon-(17) (*Zelinsky, Uschakow*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1936** 879; C. **1937** II 2534; *Uschakow [Ouchakow], Ljutenberg [Lutenberg]*, Ž. obšč. Chim. **7** [1937] 1821, 1822; Bl. [5] **4** [1937] 1394, 1396; *Miescher, Fischer*, Helv. **21** [1938] 336, 354; *Ehrenstein, Decker*, J. org. Chem. **5** [1940] 544, 555; *Ehrenstein*, J. org. Chem. **6** [1941] 626, 629; *Butenandt, Suranyi*, B. **75** [1942] 597, 605). Bei 3-tägigem Behandeln mit OsO_4 in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na_2SO_3 in wss. Äthanol bildet sich β ,5,6 α -Trihydroxy-5 α -androstanon-(17) (*Ushakov [Uschakow], Lutenberg [Ljutenberg]*, Nature **140** [1937] 466; Ž. obšč. Chim. **9** [1939] 69, 71; C. **1939** II 4489; *Ehrenstein*, J. org. Chem. **4** [1939] 506, 514, **13** [1948] 214, 217). Beim Behandeln mit CrO_3 (4 Mol) in Essigsäure sind Androsten-(4)-trion-(3,6,17), geringe Mengen 5-Hydroxy-5 α -androstantrion-(3,6,17) und eine nicht identifizierte Säure (F: 239–241° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{25}$: –12,5° [Acn.]) erhalten worden (*Butenandt, Rieger*, B. **69** [1936] 1163, 1167; vgl. *Eh.*, J. org. Chem. **4** 507, 513, **13** 217). Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO_3 (0,67 Mol) und Erwärmen des Reaktionsprodukts

mit Zink-Pulver und Methanol entsteht Androsten-(5)-dion-(3.17) (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **69** [1936] 882, 886). Überführung in Androsten-(4)-dion-(3.17) durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver, mit CuO, mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat oder mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat sowie durch Behandeln mit anderen Dehydrierungsmitteln s. E III **7** 3636. Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ (1,5 Mol) in Wasser und Erwärmen des Reaktionsprodukts in Benzol mit wss. Kaliumacetat oder in Äthanol mit Natriumacetat entsteht 6 β (?)-Brom-androsten-(4)-dion-(3.17) (F: 171° [E III **7** 3641]) (*Ruzicka et al.*, Helv. **19** [1936] 1147, 1151; *Ruzicka, Bosshard*, Helv. **20** [1937] 328, 330). Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform und Schütteln einer äther. Lösung des Reaktionsprodukts mit Silberacetat und Pyridin unter Lichtausschluss bildet sich β -Hydroxy-4 β -acetoxy-androsten-(5)-on-(17) (*Petrow, Rosenheim, Starling*, Soc. **1943** 135, 138).

Bildung geringer Mengen β -Chlor-androsten-(5)-on-(17) beim Erwärmen mit methanol. HCl: *Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 70. Beim Behandeln einer äther. Lösung mit äthanol. HCl (*Ruzicka, Fischer, Meyer*, Helv. **18** [1935] 1483, 1484) sowie beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit HCl (*Fujii, Matsukawa*, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 543; dtsh. Ref. S. 102; C. **1936** II 3305; *Kuwada, Miyasaka*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 459, 463; dtsh. Ref. S. 96; C. **1937** II 1825; *Hershberg, Rubin, Schwenk*, J. org. Chem. **15** [1950] 292, 295) entsteht 5-Chlor- β -hydroxy-5 α -androstanon-(17); im zweiten Fall ist als Nebenprodukt β -Chlor-androsten-(5)-on-(17) erhalten worden (*He., Rubin, Sch.*). Beim Behandeln mit PCl₅ in Chloroform (*Wallis, Fernholz*, Am. Soc. **59** [1937] 764; vgl. *Baker, Squire*, Am. Soc. **71** [1949] 1383) oder mit SOCl₂ und CaCO₃ in Äther (*Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 71; *Kuwada, Tsuchihashi*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 352, 355; dtsh. Ref. S. 115; C. **1939** II 2433) bildet sich β -Chlor-androsten-(5)-on-(17).

Überführung in Androsten-(5)-diol-(β .17 β) durch Reduktion in mit Natriumacetat versetzter äthanol. Lösung an Blei-Kathoden: *Kuwada, Joyama*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 914, 918; dtsh. Ref. S. 247; C. A. **1938** 1709; durch partielle Hydrierung in Äthanol an einem Nickel-Katalysator oder an Platin: *Ruzicka, Wettstein*, Helv. **18** [1935] 1264, 1273; durch Erwärmen mit Natrium und Äthanol: *Ruzicka*, Am. Soc. **57** [1935] 2012; durch Erwärmen mit Natrium und Propanol-(1): *Ru., We.*; *Butenandt, Hanisch*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 89, 95; durch Behandlung einer äther. Lösung mit amalgamiertem Aluminium und Wasser: *H. Dannenberg*, Diss. [Danzig 1938] S. 40. Überführung in 5 α -Androstadiol-(β .17 β) durch Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Schering Corp.*, U.S.P. 2323584 [1935]; s. a. *Shoppee*, Helv. **23** [1940] 740, 745. Reaktion beim Behandeln mit Magnesium-Amalgam und Dichloressigsäure-äthylester in Äther s. S. 918.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther sind 17 α -Methyl-androsten-(5)-diol-(β .17 β) (*Schering-Kahlbaum A.G.*, D.R.P. 643978 [1933]; Frdl. **23** 633; *Ruzicka, Goldberg, Rosenberg*, Helv. **18** [1935] 1487, 1496; *Fujii, Matsukawa*, J. pharm. Soc. Japan **55** [1935] 1333, 1335; dtsh. Ref. **56** [1936] 1; C. **1936** I 4737) und geringe Mengen 17 β -Methyl-androsten-(5)-diol-(β .17 α) (*Miescher, Klarer*, Helv. **22** [1939] 962, 965), beim Erwärmen mit Äthylmagnesiumjodid in Äther sind Androsten-(5)-diol-(β .17 β), Androsten-(5)-diol-(β .17 α) und 17 β H-Pregnen-(5)-diol-(β .17) (*Ruzicka, Rosenberg*, Helv. **19** [1936] 357, 363; *Butenandt, Cobler, Schmidt*, B. **69** [1936] 448; *Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **69** [1936] 882, 884 Anm. 10) erhalten worden. Bildung von 17 α -Allyl-androsten-(5)-diol-(β .17 β) beim Erwärmen mit Allylmagnesiumbromid in Äther: *Kuwada, Yago*, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 625, 630; dtsh. Ref. S. 109; C. **1937** I 3808.

Beim Behandeln von äther. Lösungen mit Acetylen und NaNH₂ (*Claude*, F.P. 809819 [1936]) oder mit Acetylen und Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol bei -20° (*CIBA*, Schweiz. P. 202847 [1937]; D.R.P. 702063 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 543) entsteht 17 β H-Pregnen-(5)-in-(20)-diol-(β .17); neben dieser Verbindung sind beim Behandeln einer Lösung in Äther und Benzol mit Monokalium-acetylenid, anfangs unter starker Kühlung, geringe Mengen Pregnen-(5)-in-(20)-diol-(β .17) (*Reichstein, Meystre*, Helv. **22** [1939] 728, 735, 736), beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung in Äther und wenig Benzol unter Zusatz von Kalium-*tert*-pentylat in *tert*-Pentylalkohol geringe Mengen Bis-[β .17 β -dihydroxy-androsten-(5)-yl-(17 α)]-acetylen (*Sondheimer et al.*, Am. Soc. **78** [1956] 1742) erhalten worden.

Beim Behandeln mit Cyanwasserstoff (*Schering A.G.*, D.R.P. 657017 [1935]; Frdl. **24** 497; Schweiz. P. 190152 [1936]; *Miescher, Wettstein*, Helv. **21** [1938] 1317, 1323) sowie

beim Behandeln von Äthanol. Lösungen mit Kaliumcyanid und konz. wss. Salzsäure (*Kuwada, Miyasaka*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 459, 462; dtsh. Ref. S. 96) oder mit Kaliumcyanid und Essigsäure (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **71** [1938] 1487, 1489) bildet sich 3 β ,17 β -Dihydroxy-androsten-(5)-carbonitril-(17 α) als Hauptprodukt. Reaktion des O-Acetyl-Derivats mit Cyanwasserstoff s. S. 923. Bei 18-stdg. Erhitzen mit Kaliumcyanid und $[NH_4]_2CO_3$ in wss. Äthanol unter Kohlendioxyd (25–50 at) auf 135° entsteht (17 Ξ)-3 β -Hydroxy-2'.5'-dioxo-spiro[androst-5-en-17.4'-imidazolidin] (Zers. > 365°) (*Miescher, Wettstein*, Helv. **21** [1938] 1317, 1322). Beim Erwärmen mit ($\pm$)-2-Chlor-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Gemisch stereoisomerer (20 Ξ)-3 β -Hydroxy-17.20-epoxy-20-methyl-17 Ξ H-pregnen-(5)-säure-(21)-äthylester) mit wss.-Äthanol. NaOH sind 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), eine als 3 β -Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) angesehene Verbindung (nicht näher beschrieben) und geringe Mengen Androsten-(5)-diol-(3 β ,17 β) erhalten worden (*Yarnall, Wallis*, J. org. Chem. **4** [1939] 270, 275, 279–282).

Beim Erwärmen einer äther. Lösung mit Aceton und Natrium oder NaNH₂ (*Butenandt, Schmidt-Thomé, Weiss*, B. **72** [1939] 417, 424) sowie beim Erwärmen mit Aceton und methanol. KOH (*Ross*, Soc. **1945** 25) bildet sich 3 β -Hydroxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17). Beim Erwärmen einer äther. Lösung mit Butanon und Natrium wird 3 β -Hydroxy-16-[*sec*-butyliden-(ξ)]-androsten-(5)-on-(17) (F: 176° [unkorr.]) erhalten (*Bu., Sch.-Th., Weiss*, l. c. S. 421). Beim Erhitzen mit Paraformaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid in Isoamylalkohol entsteht 3 β -Hydroxy-16 α -dimethylaminomethyl-androsten-(5)-on-(17) (*Julian, Meyer, Printy*, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3873; s. a. *Brückner et al.*, B. **94** [1961] 2897, 2900).

Beim Behandeln mit Dichloressigsäure-äthylester und Magnesium-Amalgam in Äther bildet sich 3 β -Dichloracetoxy-androsten-(5)-on-(17) (*Ercoli, Mamoli*, Chimica e Ind. **19** [1937] 435; s. a. *Miescher, Kägi*, Helv. **22** [1939] 184).

Biochemie.

Zusammenfassende Darstellungen über biochemische Bildungsweisen und Umwandlungen des 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-ons-(17): *R. I. Dorfman, R. A. Shipley*, Androgens [New York 1956]; *J. H. Richards, J. B. Hendrickson*, The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins [New York 1964]; *R. I. Dorfman, F. Ungar*, Metabolism of Steroid Hormones [New York 1965].

Umwandlung in Androsten-(4)-dion-(3,17) bei der Einwirkung von Flavobacterium-Arten: *Arnaudi*, Boll. Sez. ital. Soc. int. Microbiol. **11** [1939] 208; Zbl. Bakt. Parasitenk. [II] **105** [1942/43] 352; Boll. Ist. sieroterap. milanese **21** [1942] 1; *Ercoli*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **1940** 279; *Molina, Ercoli*, Boll. Ist. sieroterap. milanese **23** [1944] 164; s. a. *Mamoli, Vercellone*, B. **71** [1938] 154, 1686; *Mamoli, B.* **71** [1938] 2278; bei der Einwirkung von Nocardia (Proactinomyces) erythropolis: *Turfitt*, Biochem. J. **40** [1946] 79. Umwandlung in Androsten-(5)-diol-(3 β ,17 β) bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien (in Gegenwart von abgetöteter Hefe): *Mamoli, Koch, Teschen*, Z. physiol. Chem. **261** [1939] 287, 296; bei der Einwirkung von Oberhefe (in Gegenwart von Invertzucker): *Mamoli, Vercellone*, Z. physiol. Chem. **245** [1937] 93. Acylierung mit Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Buttersäure bei der Einwirkung eines Pankreas-Präparats in Gegenwart von Natrium-glykocolat: *Schramm, Wolff*, Z. physiol. Chem. **263** [1940] 73, 74. Aus dem Harn von Menschen sind nach der Injektion von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) Androsten-(5)-diol-(3 β ,17 β), Androsten-(5)-triol-(3 β ,16 α ,17 β), Androsteron (3 α -Hydroxy-5 α -androstanon-(17)) und 3 α -Hydroxy-5 β -androstanon-(17) isoliert worden (*Mason, Kepler*, J. biol. Chem. **160** [1945] 255, **167** [1947] 73; *Mason, Kepler, Schneider*, J. biol. Chem. **179** [1949] 615).

Nachweis und Bestimmung.

Neuere zusammenfassende Darstellungen über Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17): *Oertel, Schmidt-Thomé, Reuber* in *Hoppe-Seyler'sche Methoden*, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. 3 [Berlin 1955] S. 1599; *Hinsberg*, ibid. Bd. 5 [Berlin 1953] S. 258, 263; *Dorfman* in *R. I. Dorfman*, Methods in Hormone Research, Bd. 1 [New York 1962] S. 53; *G. W. Oertel*, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Plasma [Berlin 1962] S. 25; *G. W. Oertel*, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Harn [Berlin 1964] S. 47.

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 257° [unkorr.] bzw. F: 253–254° [kor.];

Kofler-App.] bzw. F: 250' [unkorr.): *Barton, Cox, Soc.* **1948** 783, 790; *Baker, Schlesinger, Am. Soc.* **67** [1945] 1499; *Callow, Callow, Biochem. J.* **34** [1940] 276, 278; *Butenandt, Dannenbaum, Z. physiol. Chem.* **229** [1934] 192, 203; *Wallis, Fernholz, Am. Soc.* **57** [1935] 1504. 4-Phenyl-semicarbazone (F: 237–238° [unkorr.; Zers.): *Bar., Cox, l. c. S.* 790; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 241–242' [Block] bzw. F: 237–238° [Fischer-Johns-App.): *Johnston, Sci.* **106** [1947] 91; *Hilmer, Hess, Am. Soc.* **71** [1949] 2947. Oxim s. S. 927; Semicarbazone s. S. 928.

3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) ist mit Digitonin aus äthanol. Lösung fällbar (*Dirschel, Zilliken, Bio. Z.* **320** [1949] 57, 63); über die Löslichkeit des Digitonin-Addukts in wss. Äthanol s. *Haslam, Klyne, Biochem. J.* **55** [1953] 340, 342.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten, die sich bei Zusatz von Wasser blauviolett färbt (*Dirschel, Zilliken, Naturwiss.* **31** [1943] 349); colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: *Di., Zi., Bio. Z.* **320** 57; s. a. *Nielsen, Acta endocrin.* **1** [1948] 121. Farbreaktion beim Behandeln von äthanol. Lösungen mit Schwefelsäure: *Woker, Antener, Helv.* **22** [1939] 1309, 1319; *Scherer, Helv.* **22** [1939] 1329, 1335. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen mit $[\text{NH}_4]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ und wss. Schwefelsäure auftretenden rotvioletten Färbung: *Pesez, Bl.* **1947** 911, 913.

Lichtabsorption von Lösungen, die beim Erwärmen mit SbCl_3 , Essigsäure und Acetanhydrid und anschliessenden Versetzen mit Essigsäure oder Chloroform erhalten worden sind: *Pincus, Endocrinology* **32** [1943] 176, 177, 181; colorimetrische Bestimmung auf Grund der dabei auftretenden Färbung: *Cahen, Salter, J. biol. Chem.* **152** [1944] 489, 492. Absorptionsspektrum einer beim Schütteln in Chloroform mit SbCl_3 und Acetylchlorid erhaltenen Lösung: *Mueller, Am. Soc.* **71** [1949] 924, 925, 928; von Lösungen, die beim Erwärmen mit SbCl_3 in Essigsäure und Acetanhydrid oder mit SbCl_3 in Nitrobenzol und jeweils anschliessenden Versetzen mit wasserhaltiger Essigsäure sowie beim Erwärmen mit SbCl_3 und Phenol und anschliessenden Versetzen mit Benzol, Acetanhydrid und Acetylchlorid erhalten worden sind: *Clark, Thompson, Sci.* **107** [1948] 429, 431. Absorptionsspektrum einer beim Behandeln mit BiCl_3 in Essigsäure und Acetylchlorid erhaltenen Lösung: *Cl., Th.*

Beim Behandeln mit 1,3-Dinitro-benzol und wss.-äthanol. KOH tritt eine rote Färbung auf (*Callow, Callow, Emmens, Biochem. J.* **32** [1938] 1312, 1322); colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Färbung: *Langstroth, Talbot, J. biol. Chem.* **129** [1939] 759; *Langstroth, Talbot, Fineman, J. biol. Chem.* **130** [1939] 585; *Talbot, Butler, MacLachlan, J. biol. Chem.* **132** [1940] 595; *Talbot et al., J. biol. Chem.* **136** [1940] 365; *Holtorff, Koch, J. biol. Chem.* **135** [1940] 377, 383; *Baumann, Metzger, Endocrinology* **27** [1940] 664, 666; *McCullagh, Schneider, Emery, Endocrinology* **27** [1940] 71; *Friedgood, Whidden, Endocrinology* **27** [1940] 242, 249, 258, 28 [1941] 237; *Saier, Warga, Grauer, J. biol. Chem.* **137** [1941] 317; *Saier, Grauer, Starkey, J. biol. Chem.* **148** [1943] 213; *de Laet, Acta brevia neerl. Physiol.* **11** [1941] 51; *Robbie, Gibson, J. clin. Endocrin.* **3** [1943] 200; *Cahen, Salter, J. biol. Chem.* **152** [1944] 489, 492; *Huis in't Veld, Nederl. Tijdschr. Geneesk.* **90** II [1946] 666. Farbreaktion beim Behandeln mit 1,3-Dinitro-benzol, wss. NaOH und Pyridin: *Pesez, Herbain, Bl.* **1948** 104. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen mit 2-Nitro-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH auftretenden gelben Färbung: *Pesez, Bl. Soc. Chim. biol.* **30** [1948] 681; *Pe., He., l. c. S.* 106.

Farbreaktionen beim Behandeln von äthanol. Lösungen mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Scherer, Helv.* **22** [1939] 1329, 1335; mit Schwefelsäure und Furfural: *Woker, Antener, Helv.* **22** [1939] 511, 515, 1309, 1319. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen von essigsauren Lösungen mit Schwefelsäure und Furfural auftretenden Färbung: *Kerr, Hoehn, Arch. Biochem.* **4** [1944] 155; *Munson et al., J. biol. Chem.* **176** [1948] 73. Farbreaktion beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Schwefelsäure und Acetanhydrid: *Kägi, Miescher, Helv.* **22** [1939] 683, 687.

Bestimmung durch Umsetzung mit Phthalsäure-anhydrid und anschliessende Titration mit wss. NaOH: *Dobriner, Lieberman, Rhoads, J. biol. Chem.* **172** [1948] 241, 247.

Bestimmung durch Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-hydrazid-chlorid und anschliessende Polarographie: *Wolfe, Herberg, Fieser, J. biol. Chem.* **136** [1940] 653, 663; vgl. *Barnett, Henly, Morris, Biochem. J.* **40** [1946] 445; *Barnett et al., Biochem. J.* **40** [1946] 778; *Butt, Henly, Morris, Biochem. J.* **42** [1948] 447. Bestimmung durch Überführung in Androsten-(4)-dion-(3.17), Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-

hydrazid-chlorid und anschliessende Polarographie: *Hershberg, Wolfe, Fieser*, J. biol. Chem. **140** [1941] 215.

Additionsverbindungen.

Verbindung mit Perchlorsäure $C_{19}H_{28}O_2 \cdot HClO_4$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 3β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) in Chloroform mit 70%ig. wss. Perchlorsäure (*Lange, Folzenlogen, Kolp*, Am. Soc. **71** [1949] 1733, 1734). — Krystalle. Gegen Wasser nicht beständig.

Verbindung mit Oxalsäure $2C_{19}H_{28}O_2 \cdot C_2H_2O_4$. *B.* Aus 3β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) und Oxalsäure in Äthylacetat (*Miescher, Kägi*, Helv. **24** [1941] 986). — Krystalle: F: 144–145,5° [Zers.]; bei weiterem Erhitzen scheiden sich aus der Schmelze Krystalle vom F: ca. 200° ab. Gegen Wasser und Äthanol nicht beständig.

b) (10*R*)-3*t*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *α* -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-gonen-(5), 3 *α* -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17), 3 *α* -hydroxyandrost-5-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel VII (in der Literatur auch als Δ^5 -Epidehydroandrosteron und als *cis*-Dehydroandrosteron bezeichnet).

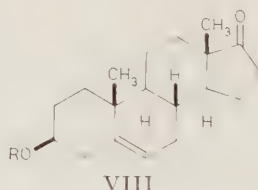
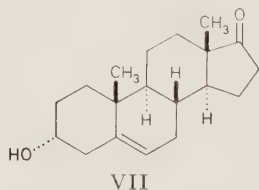
B. Neben 3β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) bei partieller Hydrierung von Androsten-(5)-dion-(3.17) in Äthanol an Raney-Nickel (*Ruzicka, Goldberg*, Helv. **19** [1936] 1407, 1409). Isolierung aus Gemischen mit 3β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) durch Fällung des 3β -Hydroxy-androsten-(5)-ons-(17) mit Digitonin aus äthanol. Lösung: *Ru., Go.*; durch fraktionierte Krystallisation der *O*-Acetyl-Derivate aus Methanol: *CIBA*, Schweiz. P. 190542 [1936].

Krystalle (aus E.); F: 221° [korrig.] (*Ru., Go.*).

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel ist Androsten-(5)-diol-(3 *α* .17 *β*) erhalten worden (*Ruzicka, Goldberg, Bosshard*, Helv. **20** [1937] 541, 545).

Oxim s. S. 927.

Farbreaktionen beim Behandeln einer wss.-äthanol. Lösung mit Schwefelsäure sowie beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Scherer*, Helv. **22** [1939] 1329, 1335.



3-Methoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{30}O_2$.

(10*R*)-3*c*-Methoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *β* -Methoxy-androsten-(5)-on-(17), 3 *β* -methoxyandrost-5-en-17-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3β -[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-androsten-(5)-on-(17) mit Methanol (*Butenandt, Grosse*, B. **69** [1936] 2776, 2778). Beim Behandeln von 5,6 *β* -Dibrom-3 *β* -methoxy-5 *α* -cholestan mit CrO₃ in Essigsäure und anschliessend mit Zink-Pulver (*Schering A.G.*, D.R.P. 709371 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 620; U.S.P. 2323584 [1935]; *CIBA*, F.P. 804229 [1936]).

Krystalle (aus PAe.); F: 140–142° (*Bu., Gr.*).

Semicarbazon s. S. 928.

3-Triphenylmethoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{38}H_{42}O_2$.

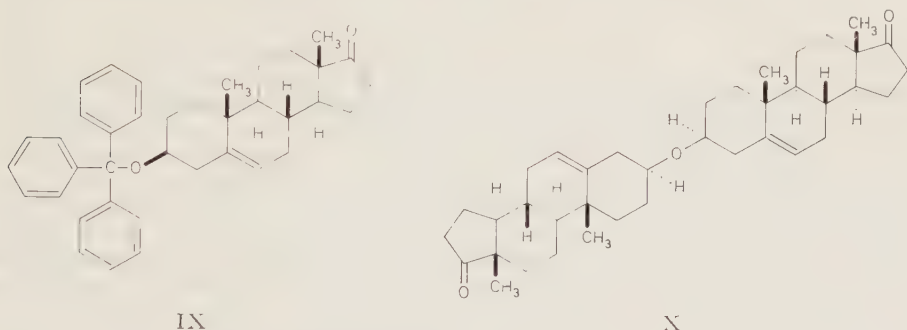
(10*R*)-3*c*-Triphenylmethoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *β* -Triphenylmethoxy-androsten-(5)-on-(17), 3 *β* -Trityloxy-androsten-(5)-on-(17), 3 *β* -(trityloxy)androst-5-en-17-one $C_{38}H_{42}O_2$, Formel IX.

B. Aus 3β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) durch Erwärmen mit Triphenylmethyl-

chlorid und Pyridin (*Schering A.G.*, D.R.P. 722 410 [1935], 726 629 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 535, 559; *Schering-Kahlbaum A.G.*, Schweiz. P. 200 912 [1936]; s. a. *CIBA*, Schweiz. P. 205 888 [1937]; U.S.P. 2 180 762 [1937]; D.R.P. 732 237 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 667) sowie durch Erhitzen mit Triphenylmethylchlorid und Triäthylamin in Dioxan (*Schering-Kahlbaum A.G.*).

Kristalle (aus A.) (*Schering A.G.*); F: 190° (*CIBA*), 185—186° [unkorr.] (*Schering A.G.*). In Methanol, Äthanol und Petroläther schwer löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich (*Schering A.G.*).

Beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd unter Stickstoff auf 350° entsteht Androsten-(4)-dion-(3.17) (*CIBA*).



Bis-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)]-äther $C_{38}H_{54}O_3$.

Bis-[(10R)-17-oxo-10R.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)]-äther, Bis-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)]-äther, 3 β ,3'- β -oxydi(andro-5-en-17-one) $C_{38}H_{54}O_3$, Formel X.

B. In geringer Menge bei 1/4-stdg. Erwärmen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit ($\pm$)-Diäthyl-[1.1.2-trifluor-2-chlor-äthyl]-amin in Dichlormethan (*Knox et al.*, J. org. Chem. **29** [1964] 2187, 2193).

Kristalle (aus Acn.); F: 278—280° [unkorr.]. $[\alpha]_D$: -5° [$CHCl_3$].

Ein ebenfalls als Bis-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)]-äther angesehenes Präparat (Tafeln [aus A.]; F: 263°) ist neben Androstadien-(3.5)-on-(17) bei 1/4-stdg. Erhitzen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit $CuSO_4$ auf 200° erhalten worden (*Burrows et al.*, Biochem. J. **31** [1937] 950, 958).

3-Formyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{28}O_3$.

(10R)-3c-Formyloxy-17-oxo-10R.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Formyloxy-androsten-(5)-on-(17), 3 β -(formyloxy)-andro-5-en-17-one $C_{20}H_{28}O_3$, Formel VIII (R = CHO).

B. Aus 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) und Ameisensäure (*CIBA*, Schweiz. P. 192 064 [1935]).

F: 146—147°.

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_3$.

a) (10R)-3c-Acetoxy-17-oxo-10R.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxyandro-5-en-17-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 69; *Ehrenstein*, J. org. Chem. **4** [1939] 506, 514; *Marker et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 1276, 1279). Beim Erhitzen von 3 β -Hydroxy-17.17a-seco-D-homo-androsten-(5)-disäure-(17.17a) mit Acetanhydrid auf Siedetemperatur und kurzen Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck

auf 250° (*Kuwada, Nakamura*, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 835, 840; dtsh. Ref. S. 257; vgl. *Hershberg, Schwenk, Stahl*, Arch. Biochem. **19** [1948] 300, 309). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20)-oxim mit Benzolsulfonsäure-chlorid (oder Toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid) und Pyridin und anschliessend mit wss. H₂SO₄ unter Zusatz von Äther (oder Äther und Äthanol) (*Parke, Davis & Co.*, U.S.P. 2335616 [1941]).

Weitere Bildungsweisen s. S. 915 im Artikel 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17).

Gewinnung aus dem Semicarbazon (S. 929) durch Erwärmen mit NaNO₂ und Essigsäure: *Goldschmidt, Veer*, R. **65** [1946] 796; durch Einleiten von Stickstoffoxyden in eine Suspension in Wasser und Benzol: *Hey, Morris*, Soc. **1948** 2319, 2320. Gewinnung aus dem Semicarbazon und aus dem Oxim (S. 927) durch Erhitzen mit Brenztraubensäure in wss. Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat: *Hershberg*, J. org. Chem. **13** [1948] 542, 544.

Krystalle (aus Acn. + Me., aus Hexan oder aus wss. Acn.); F: 172° [unkorr.] (*Barton, Cox*, Soc. **1948** 783, 790), 171–172° [korr.] (*Ruzicka, Wettstein*, Helv. **18** [1935] 986, 992), 168–169° [unkorr.] (*Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 69). $[\alpha]_D^{15-25}$: –7° bis –8° [CHCl₃; c = 1,7–14,5] (*Ba., Cox*; s. a. *Barton*, Soc. **1946** 1116, 1121); $[\alpha]_D^{18}$: +3,9° [A.] (*Bu. et al.*); $[\alpha]_D^{24}$: +6° [A.; c = 2] (*Ba.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 159.

Beim Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17) in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30 %ig) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH wird 3 β -5.6 β -Trihydroxy-5 α -androstanon-(17) erhalten (*Miescher, Fischer*, Helv. **21** [1938] 336, 353; *Ehrenstein*, J. org. Chem. **4** [1939] 506, 514, **13** [1948] 214, 217). Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform entsteht 3 β -Acetoxy-5.6 α -epoxy-5 α -androstanon-(17) (*Ehrenstein*, J. org. Chem. **6** [1941] 626, 637). Beim Behandeln mit Monoperoxyphthalsäure in Äther und Tetrachlormethan bilden sich 3 β -Acetoxy-5.6 α -epoxy-5 α -androstanon-(17) und 3 β -Acetoxy-5.6 β -epoxy-5 β -androstanon-(17) (*Ruzicka, Muhr*, Helv. **27** [1944] 503, 504, 507; s. a. *Ruzicka, Grob, Raschka*, Helv. **23** [1940] 1518, 1519, 1524). Beim Behandeln mit alkal. wss.-methanol. KOI-Lösung (Überschuss) sind 3 β -Hydroxy-16.17-seco-androsten-(5)-disäure-(16.17)-16-methylester und geringere Mengen 3 β -Hydroxy-16.17-seco-androsten-(5)-disäure-(16.17)-dimethylester (*Seemann, Grant*, Am. Soc. **72** [1950] 4073–4075; vgl. *Wettstein et al.*, Helv., Engi-Festband [1941] 332, 353), beim Behandeln mit alkal. wss.-methanol. KOI-Lösung (Überschuss) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Acetanhydrid ist 3 β -Acetoxy-16.17-seco-androsten-(5)-disäure-(16.17)-17-methylester (*Hershberg, Schwenk, Stahl*, Arch. Biochem. **19** [1948] 300–306) erhalten worden; über ein beim Behandeln mit alkal. wss.-methanol. KOI-Lösung gelegentlich isoliertes Nebenprodukt vom F: 172–173°, in dem wahrscheinlich nicht einheitliches 16.16-Diod-3 β -acetoxy-androsten-(5)-on-(17) vorgelegen hat, s. *He., Sch., St.*, l. c. S. 305. Bildung von 3 β -Acetoxy-5.6 α -epoxy-5 α -androstanon-(17) und 3 β -Acetoxy-5.6 β -epoxy-5 β -androstanon-(17) beim Erwärmen mit KMnO₄ in Essigsäure: *Ehrenstein, Decker*, J. org. Chem. **5** [1940] 544, 546, 552; *Et.*, J. org. Chem. **6** 629, **13** 216. Bildung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-dion-(7.17) beim Erwärmen mit CrO₃ in Essigsäure: *Billeter, Miescher*, Helv. **31** [1948] 629, 632.

Beim Behandeln mit 3 Mol Brom in geringe Mengen HBr enthaltender Essigsäure entsteht 5.6.16 α -Tribrom-3 β -acetoxy-5 α -androstanon-(17) (*Schering A.G.*, D.R.P. 720015 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 727). Beim Behandeln einer äther. Lösung mit 1 Mol Brom in Essigsäure, 3-tägigen Behandeln des Reaktionsprodukts mit AgNO₃ und Pyridin und Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser ist 4 β -Hydroxy-3 β -acetoxy-androsten-(5)-on-(17) erhalten worden (*Hosoi*, J. pharm. Soc. Japan **67** [1947] 129, 131; C.A. **1951** 9554).

Überführung in 3 β -Acetoxy-5 α -androstanon-(17 β) durch Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Schering-Kahlbaum A.G.*, Schweiz. P. 198067 [1935]; Überführung in 3 β -Acetoxy-5 α -androstanon-(17) durch partielle Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Schering Corp.*, U. S. P. 2267759 [1936]; *Levy, Jacobsen*, J. biol. Chem. **171** [1947] 71, 74; durch Hydrierung in Äthanol an Palladium/Kohle: *Levy, Ja.* Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung der Reaktionslösung mit CrO₃ sind 3 β -Acetoxy-5 α -androstanon-(17) und geringere Mengen 3 β -Acetoxy-5 β -androstanon-(17) erhalten worden (*Reichstein, Lardon*, Helv. **24** [1941] 955, 958; *Wenner, Reichstein*, Helv. **27** [1944] 24, 30). Bildung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-ol-(17 β) und 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-ol-(17 α) bei der Hydrie-

rung in Äthanol an einem Nickel-Katalysator: *Ruzicka, Kägi*, *Helv.* **19** [1936] 842, 846. Überführung in β -Acetoxy-androsten-(5)-ol-(17 β) durch Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel: *Schering A.G.*, D.R.P. 763 488 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 259; *Westphal, Wang, Hellmann*, B. **72** [1939] 1233, 1237; durch Behandlung einer äther. Lösung mit amalgamiertem Aluminium und Wasser: *Schering A.G.*, D.R.P. 726 629 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **35** 35; durch Behandlung mit LiAlH_4 (0,25 Mol) in Äther: *Papineau-Couture, Richardson, Grant*, *Canad. J. Res.* [B] **27** [1949] 902, 904. Beim Erwärmen mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther, anschließenden Behandeln mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH ist Androsten-(5)-diol-(3 β ,17 β) erhalten worden (*Schering-Kahlbaum A.G.*, D.R.P. 644 908 [1934]; *Frödl.* **23** 637).

Verlauf der Hydrolyse beim Behandeln mit K_2CO_3 und wss. Methanol bei Raumtemperatur sowie mit KHCO_3 und wss. Methanol bei Raumtemperatur und bei Siedetemperatur: *Reichstein, v. Ew.*, *Helv.* **21** [1938] 1181, 1184.

Reaktion mit Isopropylmagnesiumjodid s. o. Bildung von 17 α -Allyl-androsten-(5)-diol-(3 β ,17 β) und geringen Mengen 17 β -Allyl-androsten-(5)-diol-(3 β ,17 α) (nicht näher beschrieben) beim Erwärmen mit Allylmagnesiumbromid in Äther: *v. Ew., Reichstein*, *Helv.* **23** [1940] 1114, 1117; s. a. *Schering A.G.*, D.R.P. 730 050 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 689; *Butenandt, Peters*, B. **71** [1938] 2688, 2691. Beim Einleiten von Acetylen in eine mit NaNH_2 versetzte Lösung in Benzol (*Schering A.G.*, D.R.P. 681 869 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 692) sowie beim Behandeln mit Äthynylmagnesiumbromid in Äther (*Schering A.G.*, D.R.P. 730 050) entsteht β -Acetoxy-17 β H-pregnen-(5)-in-(20)-ol-(17); über die Bildung einer als Bis-[17 β -hydroxy- β -acetoxy-androsten-(5)-yl-(17 α)]-acetylen angesehenen Verbindung (F: 256) beim Behandeln mit Äthynyl-bis-magnesiumbromid in Äther s. *Schering A.G.*, D.R.P. 730 050; s. a. *Sondheimer et al.*, *Am. Soc.* **78** [1956] 1742.

Beim Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und Zink-Spänen in Benzol, anschließenden Behandeln mit wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH bildet sich 3 β ,17-Dihydroxy-17 β H-pregnen-(5)-säure-(21) (*Reichstein et al.*, *Helv.* **22** [1939] 741, 744; s. a. *Schering A.G.*, D.R.P. 695 952 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 551). Beim Erwärmen mit ($\pm$)-2-Brom-propionsäure-äthylester und Zink-Spänen in Benzol unter Zusatz von Pyridin, anschließenden Behandeln mit wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH sind 3 β ,17-Dihydroxy-20 β F-methyl-17 β H-pregnen-(5)-säure-(21) (Hauptprodukt), eine vermutlich als 3 β ,17-Dihydroxy-20 α F-methyl-17 β H-pregnen-(5)-säure-(21) zu formulierende Säure (als 17-Hydroxy- β -acetoxy-20 α F-methyl-17 β H-pregnen-(5)-säure-(21)-methylester (?) [F: 166'] isoliert) und 3 β -Hydroxy-20 β F-methyl-pregnadien-(5,16)-säure-(21) (als Methylester isoliert) erhalten worden (*Lardon, Reichstein*, *Helv.* **24** [1941] 1127, 1130–1133; vgl. *Hey, Honeymann, Peal*, *Soc.* **1954** 185, 187).

Überführung in β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 ξ) (Gemisch der Stereoisomeren) durch Behandeln mit Dichloressigsäure-äthylester und Magnesium-Amalgam in Äther, Versetzen mit wss. HCl, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. NaOH und Erhitzen des danach isolierten Reaktionsprodukts mit Chinolin auf 180–200°: *CIBA*, U.S.P. 2 249 911 [1938]; s. a. *Miescher, Kägi*, *Helv.* **22** [1939] 184, 185, 189. Beim Erwärmen mit 2,2-Dichlor-propionsäure-äthylester und Magnesium-Amalgam in Äther, anschließenden Behandeln mit wss. HCl, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. NaOH und Erhitzen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts (Gemisch von (20 Ξ)-3 β -Hydroxy-17,20-epoxy-20-methyl-17 ξ H-pregnen-(5)-säuren-(21)) mit Chinolin oder *N,N*-Diäthyl-anilin auf 200° bilden sich 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) und 3 β -Hydroxy-17 α β -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) („Neopregnenolon“) (*Mie., Kägi*, l. c. S. 190–194; s. a. *Ruzicka, Meldahl*, *Helv.* **23** [1940] 364). Bildung von 21-Hydroxy-3 β -acetoxy-24-nor-choladien-(5,20(22))-säure-(23)-lacton beim Erwärmen mit ($\pm$)-3-Chlor-4-hydroxy-buttersäure-lacton und Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol, anschließenden Behandeln mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid: *CIBA*, Schweiz. P. 236 222 [1941]; U.S.P. 2 361 968 [1942].

Beim Behandeln von äthanol. Lösungen mit Kaliumcyanid und Essigsäure bilden sich 17 β -Hydroxy-3 β -acetoxy-androsten-(5)-carbonitril-(17 α) und geringere Mengen 17 α -Hydroxy-3 β -acetoxy-androsten-(5)-carbonitril-(17 β) (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **71** [1938] 1487, 1490; *Heusser et al.*, *Helv.* **33** [1950] 1093, 1100). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ in wss. Äthanol unter Kohlendioxyd (25–40 at) entsteht

(17 ϵ)-3 β -Acetoxy-2'.5'-dioxo-spiro[androst-5-en-17.4'-imidazolidin] (F: 311° [Zers.]) (Miescher, Wettstein, Helv. **21** [1938] 1317, 1321).

Beim Erwärmen mit Ameisensäure-äthylester und Natriummethylat in Benzol ist 3 β -Hydroxy-16-[hydroxymethylen-(ξ)]-androst-5-en-(17)(3 β -Hydroxy-17-oxo-androst-5-en-(5)-carbaldehyd-(16 ξ); F: 239° [Zers.]) erhalten worden (Ruzicka, Prelog, Battegay, Helv. **31** [1948] 1296, 1300).

Bildung von 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(17 β) bei der Einwirkung von gärender Hefe: Mamoli, B. **71** [1938] 2696, 2698; Westphal, Wang, Hellmann, B. **72** [1939] 1233, 1237.

Charakterisierung als 4-Phenyl-semicarbazon (F: 268—269° [unkorr.]): Barton, Cox, Soc. **1948** 783, 790; als 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 291—292° [korrr.; Zers.]): Wolfe, Hershberg, Fieser, J. biol. Chem. **136** [1940] 653, 660. Oxim s. S. 927; Semicarbazon s. S. 929.

3 β -Acetoxy-[16-¹³C]androst-5-en-(17) enthaltendes 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(17) ist beim Erhitzen von 3 β -Hydroxy-17.17a-seco-D-homo-[16-¹³C]androst-5-en-(17.17a) enthaltender 3 β -Hydroxy-17.17a-seco-D-homo-androst-5-en-(17.17a) mit Essigsäure und Acetanhydrid auf Siedetemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 15 Torr auf 250—265° erhalten worden (Hershberg, Schwenk, Stahl, Arch. Biochem. **19** [1948] 300, 309).

b) (10R)-3*t*-Acetoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Acetoxy-androst-5-en-(17), 3 α -acetoxyandrost-5-en-17-one C₂₁H₃₀O₃, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 3 α -Hydroxy-androst-5-en-(17) mit Acetanhydrid und Pyridin (Ruzicka, Goldberg, Helv. **19** [1936] 1407, 1410).

Krystalle (aus Me.); F: 173,5—174,5° [korrr.]. Bei 135°/0,01 Torr sublimierbar.

3-Dichloracetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₁H₂₈Cl₂O₃.

(10R)-3*c*-Dichloracetoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Dichloracetoxy-androst-5-en-(17), 3 β -(dichloroacetoxy)androst-5-en-17-one C₂₁H₂₈Cl₂O₃, Formel XII (R = CO-CHCl₂).

Bildung beim Behandeln von 3 β -Hydroxy-androst-5-en-(17) mit Dichloressigsäure-äthylester und Magnesium-Amalgam in Äther: Ercoli, Mamoli, Chimica e Ind. **19** [1937] 435; s. a. Miescher, Kägi, Helv. **22** [1939] 184.

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 198—199° [unkorr.] (Er., Ma.).

Oxim s. S. 927.

Bernsteinsäure-mono-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] C₂₃H₃₂O₅.

Bernsteinsäure-mono-[(10R)-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3*c*)-ester], Bernsteinsäure-mono-[17-oxo-androst-5-en-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -[3-Carboxy-propionyloxy]-androst-5-en-(17), succinic acid 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester C₂₃H₃₂O₅, Formel XII (R = CO-CH₂-CH₂-COOH).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-androst-5-en-(17) mit Bernsteinsäure-anhydrid und Pyridin (Schneider, Mason, J. biol. Chem. **172** [1948] 771, 778; vgl. Wolfe, Fieser, Friedgood, Am. Soc. **63** [1941] 582, 590).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 257—259° [korrr.] (Wo., Fie., Fr.), 255—259° (Sch., Ma.).

Bernsteinsäure-methylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] C₂₄H₃₄O₅.

Bernsteinsäure-methylester-[(10R)-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3*c*)-ester], Bernsteinsäure-methylester-[17-oxo-androst-5-en-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -[3-Methoxycarbonyl-propionyloxy]-androst-5-en-(17), succinic acid methyl ester 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester C₂₄H₃₄O₅, Formel XII (R = CO-CH₂-CH₂-CO-OCH₃).

B. Durch Behandeln von Bernsteinsäure-mono-[17-oxo-androst-5-en-(5)-yl-(3 β)-ester] mit Diazomethan in Äther (Wolfe, Fieser, Friedgood, Am. Soc. **63** [1941] 582, 590).

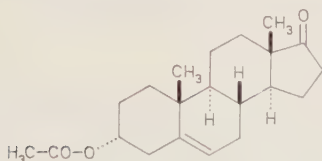
Prismen (aus wss. Me.); F: 155,5—156,5° [korrr.].

Kohlensäure-methylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{21}H_{30}O_4$.

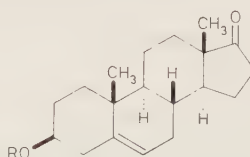
Kohlensäure-methylester-[(10R)-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)-ester], Kohlensäure-methylester-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -Methoxycarbonyloxy-androsten-(5)-on-(17), *carbonic acid methyl ester 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester* $C_{21}H_{30}O_4$, Formel XII (R = CO-OCH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) in Benzol mit Chlorameisensäure-methylester und Pyridin (CIBA, D.R.P. 713 078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554; U.S.P. 2 173 423 [1937]).

F: 194–196°.



XI



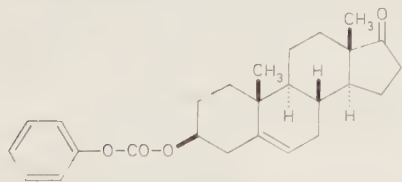
XII

Kohlensäure-phenylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{26}H_{32}O_4$.

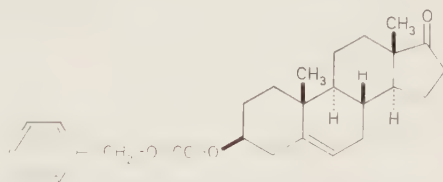
Kohlensäure-phenylester-[(10R)-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)-ester], Kohlensäure-phenylester-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -Phenoxycarbonyloxy-androsten-(5)-on-(17), *carbonic acid 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester phenyl ester* $C_{26}H_{32}O_4$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) in Benzol mit Chlorameisensäure-phenylester und Pyridin (CIBA, U.S.P. 2 173 423 [1937]).

F: 170–172°.



XIII



XIV

Kohlensäure-benzylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{27}H_{34}O_4$.

Kohlensäure-benzylester-[(10R)-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)-ester], Kohlensäure-benzylester-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -Benzoyloxycarbonyloxy-androsten-(5)-on-(17), *carbonic acid benzyl ester 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester* $C_{27}H_{34}O_4$, Formel XIV.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) in Benzol mit Chlorameisensäure-benzylester und Pyridin (CIBA, D.R.P. 713 078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554; U.S.P. 2 173 423 [1937]).

F: 159–160,5°.

3-Chlorcarbonyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester]-chlorid $C_{20}H_{27}ClO_3$.

(10R)-3c-Chlorcarbonyloxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester]-chlorid, Chlorameisensäure-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(5)-on-(17), *chloroformic acid 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester* $C_{20}H_{27}ClO_3$, Formel XII (R = COCl).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) in Chloro-

form mit Phosgen (CIBA, D.R.P. 713 078 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 554; U.S.P. 2173 423 [1937]).

F: 126—127°.

3-Carbamoyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Carbamidsäure-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{20}H_{29}NO_3$.

(10R)-3c-Carbamoyloxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Carbamoyloxy-androsten-(5)-on-(17), Carbamid-säure-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], *carbamic acid 17-oxoandrost-5-en-3 β -yl ester* $C_{20}H_{29}NO_3$, Formel XII (R = CO-NH₂).

B. Durch Einleiten von NH₃ in eine Lösung von 3 β -Chlorcarbonyloxy-androsten-(5)-on-(17) in Benzol (CIBA, U.S.P. 2173 423 [1937]).

F: 207—208°.

[17-Oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure $C_{21}H_{30}O_4$.

[(10R)-17-Oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)-oxy]-essigsäure, [17-Oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-oxy]-essigsäure, O-[17-Oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)]-glykolsäure, (17-oxoandrost-5-en-3 β -yloxy)acetic acid $C_{21}H_{30}O_4$, Formel XII (R = CH₂-COOH).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit Diazoessigsäure-äthylester auf 140° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Ercoli, Mamoli, G. 68 [1938] 142, 145).

Blättchen (aus wss. Eg.); F: 203—205° [unkorr.]. In Wasser löslich.

[17-Oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester $C_{22}H_{32}O_4$.

[(10R)-17-Oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3c)-oxy]-essigsäure-methylester, [17-Oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-oxy]-essigsäure-methylester, (17-oxoandrost-5-en-3 β -yloxy)acetic acid methyl ester $C_{22}H_{32}O_4$, Formel XII (R = CH₂-CO-OCH₃).

B. Durch Behandeln von [17-Oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-oxy]-essigsäure mit Diazo-methan in Äther (Ercoli, Mamoli, G. 68 [1938] 142, 146).

Krystalle (aus A.); F: 137—138° [unkorr.].

3-Sulfooxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{19}H_{28}O_5S$.

(10R)-3c-Sulfooxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-oxo-androsten-(5)-yl-(3 β)-ester], 3 β -Sulfooxy-androsten-(5)-on-(17), 3 β -(sulfooxy)androst-5-en-17-one $C_{19}H_{28}O_5S$, Formel XII (R = SO₂OH).

Vorkommen im Harn von Männern: Munson, Gallagher, Koch, J. biol. Chem. 152 [1944] 67.

B. Als Pyridinium-Salz (S. 927) beim Erwärmen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit 1-Sulfo-pyridinium-betain in Benzol (Talbot, Ryan, Wolfe, J. biol. Chem. 148 [1943] 593).

Beim Behandeln der Alkalisalze mit wss. HCl (0,2n) bei Raumtemperatur (Lieberman, Hariton, Fukushima, Am. Soc. 70 [1948] 1427, 1431) oder mit wss. Lösungen (pH 5,5—6) von BaCl₂ bei 100° (Ta., Ryan, Wo., l. c. S. 597) entsteht 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17); Verlauf der Hydrolyse beim Behandeln mit Wasser bei Temperaturen von 5° bis 100°, mit wss. HCl bei 27°, 70° und 100° sowie mit wss. Lösungen (pH 4—9) von BaCl₂ bei 100°: Ta., Ryan, Wo., l. c. S. 595, 597.

Natrium-Salz NaC₁₉H₂₇O₅S. B. Durch Behandeln des Pyridinium-Salzes (S. 927) mit NaCl in Wasser (Ta., Ryan, Wo., l. c. S. 594). — Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 192° bis 193°. In Wasser, Methanol, Äthanol und Butanol-(1) löslich, in Aceton und Äthylacetat schwer löslich, in Chloroform, Tetrachlormethan, Benzol und Äther fast unlöslich.

Kalium-Salz $\text{KC}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{S}$. B. Durch Behandeln des Pyridinium-Salzes (s. u.) mit KOH, KCl, K_2CO_3 oder Kaliumacetat in Wasser (*Lie., Ha., Fu.*, l. c. S. 1430). — Kristalle (aus A. + Ae.); F: 221—223° [korr.].

Pyridinium-Salz (*Ta., Ryan, Wo.*, l. c. S. 593). F: 194—195°.

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.

a) **(10R)-3c-Hydroxy-17-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-oxim**, *3 β -hydroxyandrost-5-en-17-one oxime* $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$, Formel I (R = H).

B. Aus **3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)** (*Butenandt et al.*, Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 69; *Oppenauer*, Nature **135** [1935] 1039).

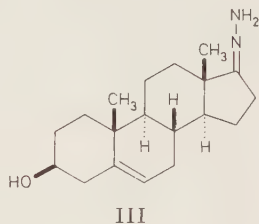
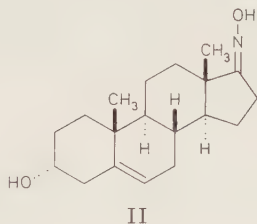
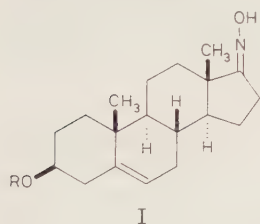
Prismen (aus wss. A.) (*Bu. et al.*). F: 188—191° [unkorr.] (*Bu. et al.*), 190° [korr.] (*Opp.*).

Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol entsteht **17 β -Amino-androsten-(5)-ol-(3 β)** (*Ruzicka, Goldberg*, Helv. **19** [1936] 107; s. a. *Shoppee, Sly*, Soc. **1959** 345, 351, 355).

b) **(10R)-3*t*-Hydroxy-17-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3 α -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-oxim**, *3 α -hydroxyandrost-5-en-17-one oxime* $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$, Formel II.

B. Aus **3 α -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)** (*Ruzicka, Goldberg*, Helv. **19** [1936] 1407, 1410).

Krystalle; F: 204—206° [korr.].



3-Acetoxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-oxim**, *3 β -acetoxyandrost-5-en-17-one oxime* $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Aus **3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)** (*Hershberg*, J. org. Chem. **13** [1948] 542, 546).

Krystalle (aus wss. Me. oder aus Bzl. + Bzn.); F: 162—163° [korr.].

3-Dichloroacetoxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NO}_3$.

(10R)-3c-Dichloroacetoxy-17-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Dichloroacetoxy-androsten-(5)-on-(17)-oxim**, *3 β -(dichloroacetoxy)androst-5-en-17-one oxime* $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, Formel I (R = CO-CHCl₂).

B. Aus **3 β -Dichloroacetoxy-androsten-(5)-on-(17)** (*Ercoli, Mamoli*, Chimica e Ind. **19** [1937] 435).

F: 204° [unkorr.].

3-Hydroxy-17-hydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$.

(10R)-3c-Hydroxy-17-hydrazono-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-hydrazon**, *3 β -hydroxyandrost-5-en-17-one hydrazone* $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$, Formel III.

B. Durch Behandeln von **3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)** mit Hydrazin-hydrat in

Äthanol (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875).

F: 213—215°.

3-Hydroxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{31}N_3O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-17-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazon, 3 β -hydroxyandrost-5-en-17-one semicarbazone $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel IV (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) (Butenandt et al., Z. physiol. Chem. **237** [1935] 57, 69; Ruzicka, Goldberg, Rosenberg, Helv. **18** [1935] 1487, 1497).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me. oder aus Py. + Me.); F: 267° [korrr.] (Ru., Go., Ro.), 262—264° [Zers.] (Bu. et al.).

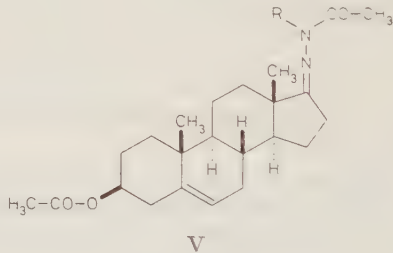
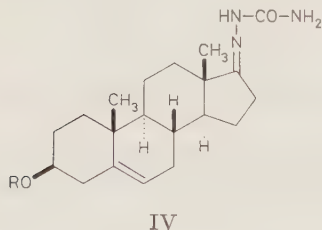
Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 145° oder 170° entsteht Androsten-(5)-ol-(3 β) (Butenandt, Suranyi, B. **75** [1942] 591, 597; Milas, Milone, Am. Soc. **68** [1946] 738; s. a. Heard, McKay, J. biol. Chem. **165** [1946] 677, 679). Bildung geringer Mengen 5 α -Androstanon-(3) beim 18-stdg. Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 180°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom in Essigsäure und anschliessend mit CrO_3 und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Zink-Pulver: Burrows et al., Biochem. J. **31** [1937] 950, 959.

3-Methoxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{33}N_3O_2$.

(10R)-3c-Methoxy-17-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Methoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazon, 3 β -methoxyandrost-5-en-17-one semicarbazone $C_{21}H_{33}N_3O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Aus 3 β -Methoxy-androsten-(5)-on-(17) (Schering A.G., D.R.P. 709371 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 620; U.S.P. 2323584 [1935]).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 244°.



3-Acetoxy-17-acetylhydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}N_2O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-acetylhydrazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-acetylhydrazon, 3 β -acetoxyandrost-5-en-17-one acetylhydrazone $C_{23}H_{34}N_2O_3$, Formel V (R = H).

B. Durch 60-stdg. Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17) mit Essigsäurehydrazid in Äthanol (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875). Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-hydrazon mit Acetanhydrid und Pyridin (Tu.). Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazon mit Acetanhydrid und Essigsäure (Tu.).

Krystalle (aus A.); F: 227—228,5°.

3-Acetoxy-17-diacetylhydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{36}N_2O_4$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-diacetylhydrazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17)-diacetylhydrazon, 3 β -acetoxyandrost-5-en-17-one diacetylhydrazone $C_{25}H_{36}N_2O_4$, Formel V (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17)-hydrazon, von 3 β -Acetoxy-

androgen-(5)-on-(17)-acetylhydrazon oder von 3 β -Acetoxy-androgen-(5)-on-(17)-semicarbazon mit Acetanhydrid und Pyridin (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875, 876).

Krystalle (aus A. oder aus Acn. + Me.); F: 188–189°.

Beim Erwärmen mit äthanol. HCl entsteht 3 β -Hydroxy-androgen-(5)-on-(17).

3-Acetoxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₂H₃₃N₃O₃.

(10R)-3c-Acetoxy-17-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-androgen-(5)-on-(17)-semicarbazon, 3 β -acetoxyandrost-5-en-17-one semicarbazone C₂₂H₃₃N₃O₃, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Acetoxy-androgen-(5)-on-(17) (Schering A.G., D.R.P. 698 910 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 615; Wallis, Fernholz, Am. Soc. **57** [1935] 1504; Ruzicka, Wettstein, Helv. **18** [1935] 986, 992; CIBA, D.R.P. 748 538 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 631; Kuwada, Nakamura, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 835, 840; dtsh. Ref. S. 257; C. **1939** I 4200; Marker et al., Am. Soc. **64** [1942] 1276, 1279).

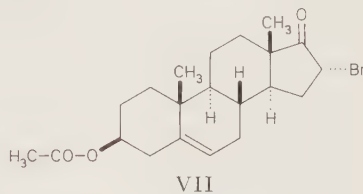
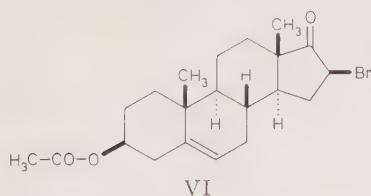
Krystalle (aus CHCl₃, aus Me., aus CHCl₃ + A. oder aus CHCl₃ + Me.); F: 287–288° [korrr.; Zers.] (Ku., Na.), 280° [Zers.] (Ma. et al.; Schering), 279–280° [Zers.] (CIBA), 273–275° [korrr.; Zers.] (Ru., We.). In Chloroform leicht löslich, in Äther fast unlöslich (Wa., Fe.). In 1 l wasserfreiem Äthanol lösen sich bei Raumtemperatur 2 g (Ruzicka, Fischer, Helv. **20** [1937] 1291, 1295).

Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 180° sind 5 β -Androstanol-(3 α), 5 α -Androstanol-(3 β) und Androgen-(5)-ol-(3 β) erhalten worden (Heard, McKay, J. biol. Chem. **165** [1946] 677, 680). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-androgen-(5)-on-(17)-acetylhydrazon; beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin bildet sich 3 β -Acetoxy-androgen-(5)-on-(17)-diacetylhydrazon (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875, 876).

16-Brom-3-acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₂₉BrO₃.

a) (10R)-16c-Brom-3c-acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 16 β -Brom-3 β -acetoxy-17-oxo-10.13-dimethylgonen-(5), 16 β -Brom-3 β -acetoxy-androgen-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16 β -bromoandrost-5-en-17-one C₂₁H₂₉BrO₃, Formel VI.

Über diese Verbindung (Nadeln [aus wss. Me.], F: 175–176°, [α]_D²⁰: +39° [CHCl₃] bzw. Krystalle [aus Me.], F: 173–175° [Kofler-App.], [α]_D²⁰: +36° [CHCl₃]) s. Ellis, Patel, Petrow, Soc. **1958** 800, 802; Fajkoš, Šorm, Collect. **24** [1959] 766, 781.



b) (10R)-16t-Brom-3c-acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 16 α -Brom-3 β -acetoxy-17-oxo-10.13-dimethylgonen-(5), 16 α -Brom-3 β -acetoxy-androgen-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16 α -bromoandrost-5-en-17-one C₂₁H₂₉BrO₃, Formel VII.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Acn. + Me.], F: 186°; [α]_D²⁰: –27° [CHCl₃; c = 1] bzw. Krystalle [aus A.], F: 182–183° [Kofler-App.]; [α]_D²⁰: –23,7° [CHCl₃; c = 3]) s. Ellis, Patel, Petrow, Soc. **1958** 800, 802; Fajkoš, Šorm, Collect. **24** [1959] 766, 779.

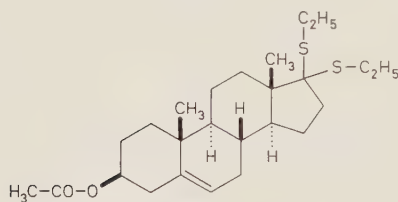
Ein als 16-Brom-dehydroandrosteron-acetat bezeichnetes Präparat (Nadeln [aus Me.]; F: 167–169° [Zers.]), in dem möglicherweise ebenfalls 16 α -Brom-3 β -acetoxy-androgen-(5)-on-(17) vorgelegen hat, ist beim Behandeln einer Lösung von 5.6 β .16 α (?)-Tribrom-3 β -acetoxy-5 α -androstanon-(17) (S. 600) in Benzol mit NaI in Äthanol erhalten worden (Schering A.G., D.R.P. 720 015 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 727).

3-Acetoxy-17.17-diäthylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{40}O_2S_2$.

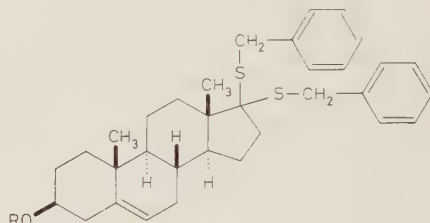
(10R)-3c-Acetoxy-17.17-diäthylmercapto-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17.17-diäthylmercapto-androst-5-en-(5), Essigsäure-[17.17-diäthylmercapto-androst-5-en-(5)-yl-(3 β)-ester], *acetic acid 17,17-bis(ethylthio)androst-5-en-3 β -yl ester* $C_{25}H_{40}O_2S_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(17) mit Äthanthiol in Dioxan unter Zusatz von Na_2SO_4 und $ZnCl_2$ (Norymberska, Norymberski, Olalde, Am. Soc. 70 [1948] 1256).

Kristalle (aus Acn.); F: 147—149°.



VIII



IX

3-Hydroxy-17.17-dibenzylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{33}H_{42}OS_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-17.17-dibenzylmercapto-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17.17-Dibenzylmercapto-androst-5-en-(5)-ol-(3 β), 17,17-bis(benzylthio)androst-5-en-3 β -ol $C_{33}H_{42}OS_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Behandeln vom 3 β -Hydroxy-androst-5-en-(17) mit Benzylmercaptan unter Zusatz von Na_2SO_4 und $ZnCl_2$ (Levin, Thompson, Am. Soc. 70 [1948] 3140). Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-17.17-dibenzylmercapto-androst-5-en in Dioxan mit methanol. NaOH (Norymberska, Norymberski, Olalde, Am. Soc. 70 [1948] 1256).

Kristalle (aus Acn. oder Hexan); F: 185—186° (No., No., Ol.), 184—186° (Le., Th.).

3-Acetoxy-17.17-dibenzylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{35}H_{44}O_2S_2$.

(10R)-3c-Acetoxy-17.17-dibenzylmercapto-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17.17-dibenzylmercapto-androst-5-en-(5), Essigsäure-[17.17-dibenzylmercapto-androst-5-en-(5)-yl-(3 β)-ester], *acetic acid 17,17-bis(benzylthio)androst-5-en-3 β -yl ester* $C_{35}H_{44}O_2S_2$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(17) mit Benzylmercaptan in Dioxan unter Zusatz von Na_2SO_4 und $ZnCl_2$ (Norymberska, Norymberski, Olalde, Am. Soc. 70 [1948] 1256). Durch Behandeln von 17.17-Dibenzylmercapto-androst-5-en-(5)-ol-(3 β) mit Acetanhydrid und Pyridin (Levin, Thompson, Am. Soc. 70 [1948] 3140).

Kristalle (aus Acn. + W. oder aus $CHCl_3$ + Me.); F: 150—152° (Le., Th.), 148—149° (No., No., Ol.).

Beim Erwärmen einer Lösung in Aceton mit Raney-Nickel und Methanol entsteht 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(5) (No., No., Ol.). Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure, Dioxan und Methanol bildet sich 3 β -Hydroxy-androst-5-en-(17) (No., No., Ol.). Beim Erwärmen mit $HgCl_2$ und $CdCO_3$ und wss. Aceton oder wss. Essigsäure wird 3 β -Acetoxy-androst-5-en-(17) erhalten (No., No., Ol.). Beim Behandeln einer Lösung in Dioxan mit methanol. NaOH entsteht 17.17-Dibenzylmercapto-androst-5-en-(5)-ol-(3 β) (No., No., Ol.).

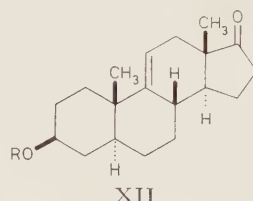
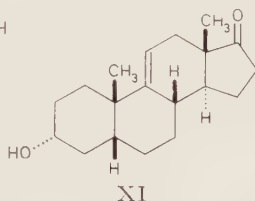
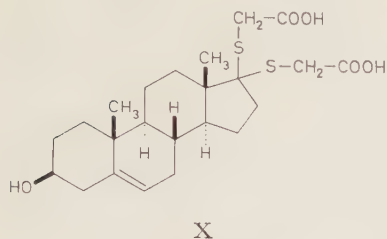
3-Hydroxy-17.17-bis-carboxymethylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{34}O_5S_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-17.17-bis-carboxymethylmercapto-10r.13c-dimethyl-(8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17.17-Bis-carboxymethylmercapto-androst-5-en-(5)-ol-(3 β), [3 β -Hydroxy-androst-5-en-yliden-(17)-dimercapto]-diessigsäure, (3 β -hydroxyandrost-5-en-17-ylidenedithio)diacetic acid $C_{23}H_{34}O_5S_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androst-5-en-(17) mit Mercaptoessigsäure

unter Zusatz von ZnCl_2 und Na_2SO_4 (Levin, Thompson, Am. Soc. **70** [1948] 3140).
Nadeln (aus E.); F: 177—179°.

Beim Erhitzen mit wss.-Äthanol. HCl entsteht 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17).



3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.5.6.7.8.10.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{9(11)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$.

a) (10*S*)-3*t*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*cH*.8*cH*.14*tH*)- $\Delta^{9(11)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5 β -gonen-(9(11)), 3 α -Hydroxy-5 β -androsten-(9(11))-on-(17), 3 α -hydroxy-5 β -androst-9(11)-en-17-one $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, Formel XI (früher als 3 α -Hydroxy-ätiucholen-(9(11))-on-(17) bezeichnet).

Isolierung aus dem Harn von Menschen mit Neoplasmen (vermutlich aus 3 α .11 β -Dihydroxy-5 β -androstanon-(17) während der Aufarbeitung entstanden): Dobriner *et al.*, J. biol. Chem. **169** [1947] 221; Lieberman *et al.*, J. biol. Chem. **172** [1948] 263, 272, 284, **196** [1952] 793, 798, 802.

B. Durch Behandeln von 11 β -Hydroxy-3 α -acetoxy-5 β -androstanon-(17) mit POCl_3 und Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 und wss. Methanol (Sarett, J. biol. Chem. **173** [1948] 185, 187).

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Acn.); F: 171° [kor.] (Sa.), 169—170° (Do. *et al.*; Lie. *et al.*, J. biol. Chem. **172** 284). $[\alpha]_D^{25}$: +155,5° [Acn.; c = 1] (Sa.); $[\alpha]_D^{25}$: +151° [Acn.; c = 0,1] (Do. *et al.*; Lie. *et al.*, J. biol. Chem. **172** 284). IR-Spektrum (CS_2 ; 9—11 μ): Lie. *et al.*, J. biol. Chem. **196** 795.

Bei 2-tägigem Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform ist 3 α -Hydroxy-9.11 α -epoxy-5 β -androstanon-(17) erhalten worden (Do. *et al.*; Lie. *et al.*, J. biol. Chem. **196** 797, 801).

b) (10*S*)-3*c*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*tH*.8*cH*.14*tH*)- $\Delta^{9(11)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5 α -gonen-(9(11)), 3 β -Hydroxy-5 α -androsten-(9(11))-on-(17), 3 β -hydroxy-5 α -androst-9(11)-en-17-one $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, Formel XII (R = H).

Über die Position der Doppelbindung s. Shoppee, Soc. **1946** 1134; Helv. **30** [1947] 766; Reich, Lardon, Helv. **30** [1947] 329.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 3 β -Acetoxy-5 α -androsten-(9(11))-on-(17) mit K_2CO_3 und wss. Methanol (Sh., Soc. **1946** 1136).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 170—172,5° [kor.; Kofler-App.] (Sh., Soc. **1946** 1136). $[\alpha]_D^{18}$: +125,5°; $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +161° [jeweils in A.; c = 0,5] (Sh., Soc. **1946** 1136).

Beim Behandeln mit CrO_3 in Essigsäure sind 5 α -Androsten-(9(11))-dion- und geringe Mengen einer bei 190—195° schmelzenden Substanz (vermutlich 9.11 α -Epoxy-5 α -androstandion-(3.17)) erhalten worden (Sh., Soc. **1946** 1136; Helv. **30** 766).

c) (10*S*)-3*t*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(5*tH*.8*cH*.14*tH*)- $\Delta^{9(11)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5 α -gonen-(9(11)), 3 α -Hydroxy-5 α -androsten-(9(11))-on-(17), 3 α -hydroxy-5 α -androst-9(11)-en-17-one $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, Formel XIII (R = H).

Über die Position der Doppelbindung s. Shoppee, Soc. **1946** 1134, 1135.

Isolierung aus dem Harn von Menschen (vermutlich aus 3 α .11 β -Dihydroxy-5 α -androstanon-(17) während der Aufarbeitung entstanden): Lieberman *et al.*, J. biol. Chem. **172** [1948] 263, 283, **196** [1952] 793, 798, 804; vgl. Dorfman, Schiller, Severinghaus, Endocrinology **37** [1945] 262, 264; Miller, Dorfman, Severinghaus, Endocrinology **38** [1946] 19, 21; Miller, Dorfman, Endocrinology **46** [1950] 514, 524. — 3 α -Hydroxy-5 α -androsten-(9(11))-on-(17) hat auch in einem von Lieberman *et al.* (J. biol. Chem. **172** 279) aus

dem Harn von Menschen isolierten, als 3 α -Hydroxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) angesehenen Präparat („Verbindung A 8“) vorgelegen (Fukushima, Gallagher, J. biol. Chem. **220** [1956] 951, 955).

B. Durch Behandeln von 3 α -Acetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) mit wss.-methanol. NaOH (Mason, Kepler, J. biol. Chem. **161** [1945] 235, 241, 249).

Krystalle (aus E. oder Bzn.); F: 189–190° [korrr.; Kofler-App.] (Sh., l.c. S. 1136), 187–189° (Ma., Ke.), 187–187,5° [korrr.] (Lie. et al., J. biol. Chem. **172** 283, 196 804). $[\alpha]_D^{25}$: +140° [A.; c = 0,5] (Ma., Ke.); $[\alpha]_D^{25}$: +136° [A.; c = 0,2] (Lie. et al., J. biol. Chem. **172** 283, 196 804). IR-Spektrum (CS₂, 9–11 μ): Lie. et al., J. biol. Chem. **196** 795.

Beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure sind 5 α -Androst- $\Delta^9(11)$ -dion-(3.17) und geringe Mengen einer bei 195–197° schmelzenden Substanz (vermutlich 9.11 α -Epoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -dion-(3.17)) erhalten worden (Shoppee, Soc. **1946** 1136; Helv. **30** [1947] 766). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin entsteht 5 α -Androst- $\Delta^9(11)$ -diol-(3.17) (Ma., Ke.).

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^9(11)$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren

$C_{21}H_{30}O_3$.

a) (10S)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(5H.8cH.14H)- $\Delta^9(11)$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17), 3 β -acetoxy-5 α -androst-9(11)-en-17-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Durch 1/4-stdg. Erhitzen von 3 β .11 β -Dihydroxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure und 16-stdg. Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Shoppee, Helv. **23** [1940] 740, 743). Aus 11 β -Hydroxy-3 β -acetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) beim Erhitzen mit KHSO₄ unter 0,05 Torr auf 140° und anschliessend unter 10 Torr auf 200° (Sh., l.c. S. 744) sowie bei 20-stdg. Behandeln mit POCl₃ und Pyridin (Reich, Lardon, Helv. **30** [1947] 329, 332).

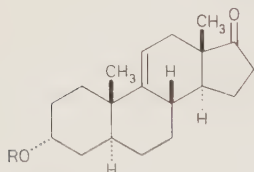
Prismen (aus Pentan); F: 102° [korrr.] (Sh.), 99–100° (Reich, La.). $[\alpha]_D^{18}$: +110,8° [Acn.; c = 1,3] (Sh.).

Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform unter Lichtausschluss entsteht 3 β -Acetoxy-9.11 α -epoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) (Reich, La.). Bei 24-stdg. Behandeln mit CrO₃ (1 Mol) in Essigsäure bilden sich 3 β -Acetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -dion-(12.17) und geringe Mengen 3 β -Acetoxy-9.11 α -epoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) (Reich, La.). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin ist 3 β .17 β -Diacetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) erhalten worden (Sh.).

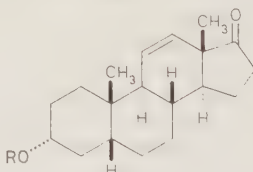
b) (10S)-3t-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(5H.8cH.14H)- $\Delta^9(11)$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17), 3 α -acetoxy-5 α -androst-9(11)-en-17-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Neben geringen Mengen 3 α -Hydroxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) bei 1/4-stdg. Erhitzen von 3 α .11 β -Dihydroxy-5 α -androst- $\Delta^9(11)$ -on-(17) mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure (Mason, Kepler, J. biol. Chem. **161** [1945] 235, 241, 249).

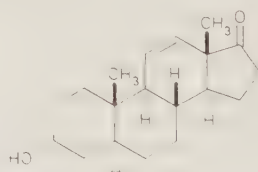
Krystalle (aus Acn.) (Ma., Ke.). F: 192–193° [korrr.; Kofler-App.] (Shoppee, Soc. **1946** 1134, 1136), 191–192° (Ma., Ke.). $[\alpha]_D^{25}$: +135° [A.; c = 0,3] (Ma., Ke.).



XIII



XIV



XV

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren

$C_{19}H_{28}O_2$.

a) (10S)-3t-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(5cH.8cH.9H.14H)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5 β -gonen-(11), 3 α -Hydroxy-5 β -androst- Δ^{11} -on-(17), 3 α -hydroxy-5 β -androst-11-en-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel XIV (R = H).

B. Durch 16-stdg. Behandeln von 3 α -Acetoxy-5 β -androst- Δ^{11} -on-(17) mit K₂CO₃

und wss. Methanol (*Lardon, Lieberman*, *Helv.* **30** [1947] 1373, 1377). Bildung neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 11 β .12 α -Dibrom-3 α -acetoxy-5 β -cholensäure-(24)-methylester mit CrO₃ in Essigsäure. Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit methanol. KOH: *Reichstein*, U.S.P. 2387706 [1943].

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 152–154° [korr.; Kofler-App.]; $[\alpha]_D^{17}$: +90,3° [A.; c = 0,4] (*La., Lie.*).

b) (10S)-3t-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(5tH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-5 α -gonen-(11), 3 α -Hydroxy-5 α -androst-11-en-(17), 3 α -hydroxy-5 α -androst-11-en-17-one C₁₉H₂₈O₂, Formel XV.

Diese Konstitution und Konfiguration kommt möglicherweise der nachstehend beschriebenen, als 3 α -Hydroxy-androstenon-(17) bezeichneten Verbindung zu, die aus dem Harn einer Frau mit Nebennierenrinden-Tumor isoliert worden ist (*Wolfe, Fieser, Friedgood*, *Am. Soc.* **63** [1941] 582, 585, 591).

Kristalle (aus wss. Me.); F: 181–183° [korr.]; $[\alpha]_D^{25,5}$: +122° [A.; c = 0,4] (*Wo., Fie., Fr.*).

Beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure bildet sich ein Diketon C₁₉H₂₆O₂ (Kristalle [aus Ae. + Pentan]; F: 145–146° [korr.; Kofler-App.]; $[\alpha]_D^{15}$: +141,5°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +170,5° [jeweils in A.; c = 0,3]; vielleicht 5 α -Androsten-(11)-dion-(3.17)) (*Shoppee*, *Soc.* **1946** 1134, 1137). Bei der Hydrierung des (mit Hilfe von Acetanhydrid und Pyridin hergestellten) Acetyl-Derivats C₂₁H₃₀O₃ (Nadeln [aus wss. Eg.]; F: 178–180° [korr.]; $[\alpha]_D^{25,6}$: +114° [A.; c = 0,3]; vielleicht 3 α -Acetoxy-5 α -androst-11-en-(17)) in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin bei 100° entsteht 3 α .17 β -Diacetoxy-5 α -androstan (*Wo., Fie., Fr.*, l.c. S. 591, 592).

Benzoyl-Derivat C₂₆H₃₂O₃ (F: 162–164° [korr.]; vielleicht 3 α -Benzoyloxy-5 α -androst-11-en-(17)) sowie Semicarbazon C₂₆H₃₁N₃O₂ (F: 279–280° [korr.; Zers.]): *Wo., Fie., Fr.*

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₃₀O₃.

(10S)-3t-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-5 β -androst-11-en-(17), 3 α -acetoxy-5 β -androst-11-en-17-one C₂₁H₃₀O₃, Formel XIV (R = CO-CH₃).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 3 α -Acetoxy-12 α -[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-5 β -androstanon-(17) mit Pyridin auf 130° (*Lardon, Lieberman*, *Helv.* **30** [1947] 1373, 1377).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 80–84°. $[\alpha]_D^{17}$: +87,3° [CHCl₃; c = 0,3].

Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform unter Lichtausschluss entsteht 3 α -Acetoxy-11 α .12 α -epoxy-5 β -androstanon-(17).

17-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren C₁₉H₂₈O₂.

(10R)-17c-Hydroxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-3t.5t-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-3 α .5 α -cyclogonan, 17 β -Hydroxy-3 α .5 α -cyclo-androstanon-(6), 17 β -hydroxy-3 α .5 α -cycloandrostan-6-one C₁₉H₂₈O₂, Formel I (R = H).

Die Zuordnung der Konfiguration am C-Atom 17 ist auf Grund der Bildungsweise im Hinblick auf die Konfiguration des in entsprechender Weise hergestellten Östradiols (E III 6 5333) erfolgt.

B. Aus 3 α .5 α -Cyclo-androstandion-(6.17) bei der Einwirkung von gärender Hefe (*Butenandt, Suranyi*, *B.* **75** [1942] 591, 595).

Kristalle (aus A.); F: ca. 182–183°.

17-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₃₀O₃.

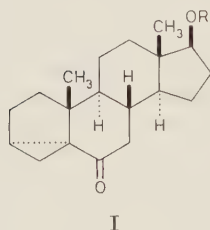
(10R)-17c-Acetoxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-3t.5t-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-3 α .5 α -cyclo-androstanon-(6), 17 β -acetoxy-3 α .5 α -cycloandrostan-6-one C₂₁H₃₀O₃, Formel I (R = CO-CH₃).

Bezüglich der Konfiguration am C-Atom 17 vgl. die Bemerkung im vorangehenden

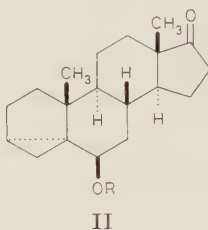
Artikel.

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt, Suranyi*, B. **75** [1942] 591, 596).

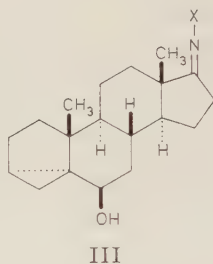
F: 109–110° [unkorr.].



I



II



III

6-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{19}H_{28}O_2$.

(10*R*)-6*c*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, 6*β*-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-3*α*.5*α*-cyclo-gonan, 6*β*-Hydroxy-3*α*.5*α*-cyclo-androstanon-(17), 6*β*-hydroxy-3*α*.5*α*-cycloandrostan-17-one $C_{19}H_{28}O_2$, Formel II (R = H) (früher als i-Androstanol-(6)-on-(17) bezeichnet).

Die Zuordnung der Konfiguration an den C-Atomen 3, 5 und 6 ist auf Grund der Bildungsweise im Hinblick auf die Konfiguration des in entsprechender Weise hergestellten 3*α*.5*α*-Cyclo-cholestanols-(6*β*) (E III 6 2677) erfolgt.

Isolierung aus dem Harn von Menschen mit Nebennierenrinden-Tumoren (vielleicht aus 3*β*-Sulfooxy-androsten-(5)-on-(17) während der Aufarbeitung entstanden [s. *Teich et al.*, Am. Soc. **75** [1953] 2523]: *Dingemans, Huis in't Veld, Hartogh-Katz*, Nature **161** [1948] 848; *Dingemans, Huis in't Veld*, J. biol. Chem. **195** [1952] 827, 832.

B. Durch Erwärmen von 3*β*-[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-androsten-(5)-on-(17) mit Kaliumacetat und wss. Aceton; Reinigung über das Acetyl-Derivat (S. 935) (*Butenandt, Suranyi*, B. **75** [1942] 591, 594).

Kristalle (aus PAe.) (*Di.*, *Huis in't Veld, Ha.-Katz*; *Di.*, *Huis in't Veld*). F: 140,5–141° [unkorr.] (*Di.*, *Huis in't Veld, Ha.-Katz*; *Di.*, *Huis in't Veld*), 139–140° (*Barton, Klyne*, Nature **162** [1948] 493), 136–138° (*Bu.*, *Su.*). $[\alpha]_D^{20}$: +122° [A.] (*Bu.*, *Su.*; *Ba.*, *Kl.*); $[\alpha]_D$: +121° [A.] (*Di.*, *Huis in't Veld, Ha.-Katz*; *Di.*, *Huis in't Veld*).

Überführung in 3*α*.5*α*-Cyclo-androstandion-(6.17) durch Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure: *Bu.*, *Su.* Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. HCl bei Raumtemperatur bilden sich 3*β*-Chlor-androsten-(5)-on-(17) und geringere Mengen 3*β*-Hydroxy-androsten-(5)-on-(17); bei 100° wird 3*β*-Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) als Hauptprodukt erhalten (*Dingemans, Huis in't Veld, Hartogh-Katz*, Nature **161** [1948] 849, **162** [1948] 492; *Di.*, *Huis in't Veld*).

Oxim und Semicarbazon s. S. 935.

6-Methoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{20}H_{30}O_2$.

(10*R*)-6*c*-Methoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, 6*β*-Methoxy-3*α*.5*α*-cyclo-androstanon-(17), 6*β*-methoxy-3*α*.5*α*-cycloandrostan-17-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel II (R = CH_3).

Konstitution: *Butenandt, Grosse*, B. **70** [1937] 1446, 1448 Anm. 8.

B. Durch Erwärmen von 3*β*-[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-androsten-(5)-on-(17) mit Kaliumacetat und Methanol (*Butenandt, Grosse*, B. **69** [1936] 2776, 2778).

$Kp_{0,001}$: 100–110°; $[\alpha]_D^{25}$: +111° [$CHCl_3$; c = 4] (*Bu.*, *Gr.*, B. **69** 2778).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure entsteht 3*β*-Chlor-androsten-(5)-on-(17) (*Bu.*, *Gr.*, B. **69** 2778).

6-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $C_{21}H_{30}O_3$.

(10*R*)-6*c*-Acetoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6β-Acetoxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17), 6β-acetoxy-3α,5α-cycloandrostan-17-one $C_{21}H_{30}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Aus 6β-Hydroxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17) durch Erwärmen mit Acetanhydrid (Butenandt, Suranyi, B. 75 [1942] 591, 594) sowie durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin (Dingemans, Huis in't Veld, J. biol. Chem. 195 [1952] 827, 832).

Krystalle (aus Me.) (Bu., Su.). F: 113—114° [unkorr.] (Bu., Su.), 109—111° [unkorr.] (Di., Huis in't Veld). $[\alpha]_D^{20}$: +117° [A.] (Bu., Su.).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit wss. HBr (48%ig) wird 3β-Brom-androsten-(5)-on-(17) erhalten (Bu., Su.). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin entsteht 5α-Androstanol-(17β) (Bu., Su.).

6-Hydroxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{28}NO_2$.

(10*R*)-6*c*-Hydroxy-17-hydroxyimino-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6β-Hydroxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17)-oxim, 6β-hydroxy-3α,5α-cycloandrostan-17-one oxime $C_{19}H_{28}NO_2$, Formel III (X = OH).

B. Aus 6β-Hydroxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17) (Dingemans, Huis in't Veld, Hartogh-Katz, Nature 161 [1948] 848; Dingemans, Huis in't Veld, J. biol. Chem. 195 [1952] 827, 832).

F: 109—113° [unkorr.].

6-Hydroxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{31}N_3O_2$.

(10*R*)-6*c*-Hydroxy-17-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6β-Hydroxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17)-semicarbazon, 6β-hydroxy-3α,5α-cycloandrostan-17-one semicarbazone $C_{20}H_{31}N_3O_2$, Formel III (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 6β-Hydroxy-3α.5α-cyclo-androstanon-(17) (Butenandt, Suranyi, B. 75 [1942] 591, 594).

F: 237—240° [unkorr.].

[Blazek]

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{30}O_2$

7-Hydroxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl-2.3.4.4a.4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-hexadecahydro-chrysen, 7-Hydroxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl-Δ^{1(12a)}-hexadecahydro-chrysen $C_{20}H_{30}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren am C-Atom 7 (Chrysen-Bezeichnung) s. Heusser et al., Helv. 33 [1950] 1093, 1098.

a) (4*aR*)-7*c*-Hydroxy-2-oxo-4*a*.6*a*-dimethyl-(4*b**tH*.10*a**tH*.10*b**cH*)-Δ^{1(12a)}-hexadecahydro-chrysen, 17αβ-Hydroxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 17αβ-hydroxy-D-homo-androst-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel IV (R = H) (in der Literatur auch als D-Homotestosteron bezeichnet).

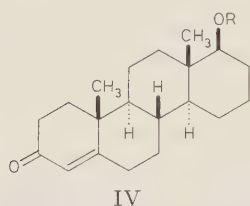
B. Durch Erwärmen von 17αβ-Acetoxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (CIBA, Schweiz. P. 239143 [1945]). Durch Erwärmen von 5-Hydroxy-17αβ-benzoyloxy-D-homo-5α-androstanon-(3) mit methanol. KOH (Goldberg et al., Helv. 30 [1947] 1441, 1454). Durch Erwärmen des aus D-Homo-androsten-(4)-dion-(3.17a) und Orthoameisensäure-triäthylester hergestellten 3-Äthoxy-D-homo-androstadien-(3.5)-ons-(17a) (nicht näher beschrieben) mit Natrium und Propanol-(1) und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl (CIBA, Schweiz. P. 235758 [1940]; U. S. P. 2334291 [1940]). Bildung aus D-Homo-androsten-(4)-dion-(3.17a) bei der Einwirkung von gärender Hefe: CIBA, Schweiz. P. 240717 [1940]. Durch Behandeln von 17β-Aminomethyl-androsten-(4)-on-(3) (aus 3β-Hydroxy-pregnen-(5)-säure-(21) hergestellt) mit NaNO₂ und wss. Essigsäure (CIBA, U. S. P. 2324881 [1940]).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 196—198° [korr.; evakuierte Kapillare] (Go. et al.). Im Hochvakuum bei 150° sublimierbar (Go. et al.). $[\alpha]_D^{25}$: +125,5° [CHCl₃; c = 0,7] (Go. et al.). UV-Absorptionsmaximum: 243 mμ (Go. et al.).

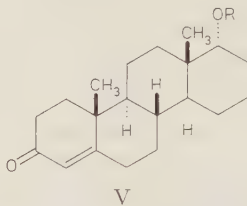
b) (4a *R*)-7*t*-Hydroxy-2-oxo-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b *tH*.10a *tH*.10b *cH*)- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadeca-decahydro-chrysen, 17a α -Hydroxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 17a α -hydroxy-D-homo-androst-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel V (R = H) (in der Literatur auch als Iso-D-homotestosteron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 5-Hydroxy-17a α -benzoyloxy-D-homo-5 α -androstanon-(3) mit methanol. KOH (Goldberg *et al.*, Helv. **30** [1947] 1441, 1453).

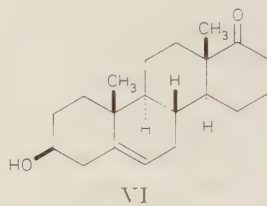
Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 212–214° [korrr.; evakuierte Kapillare]. Im Hochvakuum bei 165° sublimierbar. $[\alpha]_D^{25}$: +85,4° [CHCl₃; c = 0,9]. UV-Absorptionsmaximum: 243 m μ .



IV



V



VI

7-Acetoxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadeca-hydro-chrysen $C_{22}H_{32}O_3$.

a) (4a *R*)-7*c*-Acetoxy-2-oxo-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b *tH*.10a *tH*.10b *cH*)- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadeca-hydro-chrysen, 17a β -Acetoxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 17a β -acetoxy-D-homo-androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Aus 17a β -Hydroxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3) (Goldberg *et al.*, Helv. **30** [1947] 1441, 1454). Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-17a ξ -acetoxy-D-homo-androsten-(5) (aus 3 β -Hydroxy-D-homo-androsten-(5)-on-(17a) über 3 β .17a ξ -Dihydroxy-D-homo-androsten-(5) hergestellt) mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol (CIBA, Schweiz.P. 239143 [1945]). In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2 α -Brom-17a β -acetoxy-D-homo-5 α -androstanon-(3) mit Pyridin und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 11 Torr (Goldberg, Wydler, Helv. **26** [1943] 1142, 1154).

Krystalle (aus Hexan); F: 163–164° [korrr.; evakuierte Kapillare] (Go. *et al.*). Im Hochvakuum bei 150° sublimierbar (Go. *et al.*). $[\alpha]_D$: +80,3° [Dioxan; c = 0,8] [unreines Präparat] (Go., Wy.).

b) (4a *R*)-7*t*-Acetoxy-2-oxo-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b *tH*.10a *tH*.10b *cH*)- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadeca-hydro-chrysen, 17a α -Acetoxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 17a α -acetoxy-D-homo-androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Aus 17a α -Hydroxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3) (Goldberg *et al.*, Helv. **30** [1947] 1441, 1453).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 125–125,5° [korrr.; evakuierte Kapillare].

2-Hydroxy-7-oxo-4a.6a-dimethyl-1.2.3.4.4a.4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11-hexadeca-hydro-chrysen, 2-Hydroxy-7-oxo-4a.6a-dimethyl- Δ^{12} -hexadeca-hydro-chrysen $C_{20}H_{30}O_2$.

(4a *R*)-2*c*-Hydroxy-7-oxo-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b *tH*.10a *tH*.10b *cH*)- Δ^{12} -hexadeca-hydro-chrysen, 3 β -Hydroxy-D-homo-androsten-(5)-on-(17a), 3 β -hydroxy-D-homo-androst-5-en-17a-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel VI.

B. Aus 3 β .17 α -Dihydroxy-methyl-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-methylester über 3 β .17 α -Dihydroxy-17 β -hydroxymethyl-androsten-(5), D-Homo-androstadien-(5.17)-ol-(3 β) und D-Homo-androsten-(5)-triol-(3 β .17 ξ .17a ξ) (CIBA, Schweiz.P. 239143 [1945]). Durch Behandeln einer Lösung von (17*S*)-3 β -Hydroxy-2'.2'-dimethyl-spiro[andro-5-en-17.5'-oxazolidin] (aus 3 β .17 β -Dihydroxy-17 α -aminomethyl-androsten-(5) und Aceton hergestellt) in wss. Essigsäure mit NaNO₂ in Wasser bei 0° (Heusser *et al.*, Helv. **33** [1950] 1093, 1102).

Nadeln (aus Acn.); F: 180–181° [evakuierte Kapillare] (Heu. *et al.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht D-Homo-androsten-(4)-dion-(3.17a) (CIBA, Schweiz.P. 235913 [1940]). Bildung von 17a β -Methyl-D-homo-androsten-(5)-diol-(3 β .17a α) (bezüglich der Konfiguration s. Rucicka *et al.*, B. **85** [1952] 491, 496) beim Behandeln mit Methylmagnesiumhalogenid in Äther: CIBA, U.S.P. 2351637 [1941].

Fällbarkeit mit Digitonin aus äthanol. Lösung: *Haslam, Klyne*, *Biochem. J.* **55** [1953] 340, 342.

3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{20}H_{30}O_2$ und **3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-2.3.4.6.7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl- $\Delta^{5(10)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{20}H_{30}O_2$.

(**8R**)-**3c-Hydroxy-13c-methyl-17t-acetyl-(8rH.9tH.10 ξ H.14cH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3β -Hydroxy-13-methyl-17 α -acetyl-10 ξ H.14 β -gonen-(5)**, **3β -Hydroxy-19-nor-10 ξ .14 β .17 β H-pregnen-(5)-on-(20)**, ***3\beta*-hydroxy-19-nor-10 ξ .14 β .17 β H-pregn-5-en-20-one** $C_{20}H_{30}O_2$, Formel VII (R = H), und (**8S**)-**3c-Hydroxy-13c-methyl-17t-acetyl-(8rH.9tH.14cH)- $\Delta^{5(10)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3β -Hydroxy-13-methyl-17 α -acetyl-14 β -gonen-(5(10))**, **3β -Hydroxy-19-nor-14 β .17 β H-pregn-5-en-(5(10))-on-(20)**, ***3\beta*-hydroxy-19-nor-14 β .17 β H-pregn-5(10)-en-20-one** $C_{20}H_{30}O_2$, Formel VIII (R = H).

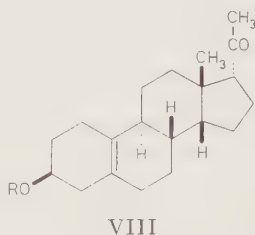
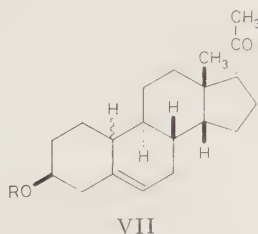
Diese beiden Formeln kommen für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht; über die Position der Doppelbindung s. *Ehrenstein*, *J. org. Chem.* **9** [1944] 435, 439; *Barber, Ehrenstein*, *J. org. Chem.* **19** [1954] 365, 366; A. **603** [1957] 89, 95; über die Konfiguration am C-Atom 3 s. *Plattner, Segre, Ernst*, *Helv.* **30** [1947] 1432, 1435; *Speiser, Reichstein*, *Helv.* **30** [1947] 2143, 2146, 2148; über die Konfiguration an den C-Atomen 14 und 17 s. *Ehrenstein, Johnson*, *J. org. Chem.* **11** [1946] 823, 829 Anm. 8; *Buzas, Reichstein*, *Helv.* **31** [1948] 84; *Plattner, Heusser, Segre*, *Helv.* **31** [1948] 249, 251; *Ehrenstein, Barber, Gordon*, *J. org. Chem.* **16** [1951] 349, 355; *Ba., Eh.*, A. **603** 90.

B. Durch Behandeln des aus **3β -Acetoxy-19-nor-14 β -androst-5 oder 5(10)-carbonsäure-(17 α)** (F: 79°) hergestellten Säurechlorids mit Methylzinkjodid in Benzol und Toluol (*Eh.*, l. c. S. 452) oder mit Dimethylcadmium in Äther und Benzol (*Ba., Eh.*, A. **603** 103) und Erhitzen des erhaltenen **3β -Acetoxy-19-nor-10 ξ .14 β .17 β H-pregnen-(5)-ons-(20)** (Formel VII [R = CO-CH₃]) oder **3β -Acetoxy-19-nor-14 β .17 β H-pregnen-(5(10))-ons-(20)** (Formel VIII [R = CO-CH₃]) mit K₂CO₃ (*Eh.*, l. c. S. 454) oder Na₂CO₃ (*Ba., Eh.*, A. **603** 103) in wss. Methanol; Reinigung über das 3.5-Dinitro-benzoyl-Derivat (F: 196°) (*Ba., Eh.*, A. **603** 104).

Nadeln (aus Me. + W. und aus Ae. + PAe.); F: 90°; [α]_D²⁵: +71° [CHCl₃; c = 0,5] (*Ba., Eh.*, A. **603** 104).

Beim Erwärmen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol ist **19-Nor-14 β .17 β H-pregnen-(4)-dion-(3.20)** erhalten worden (*Eh.*, l. c. S. 454; *Ba., Eh.*, A. **603** 105).

3.5-Dinitro-benzoyl-Derivat (F: 196°): *Ba., Eh.*, A. **603** 104.



17-Hydroxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{20}H_{30}O_2$.

a) (**10R**)-**17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c.16c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13.16 β -trimethyl-gonen-(4)**, **17 β -Hydroxy-16 β -methyl-androst-4-on-(3)**, **16 β -Methyl-testosteron**, ***17\beta*-hydroxy-16 β -methylandrost-4-en-3-one** $C_{20}H_{30}O_2$, Formel IX (R = H).

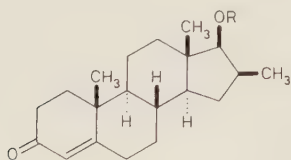
B. Durch Erwärmen von **17 β -Acetoxy-16 β -methyl-androst-4-on-(3)** oder von **17 β -Benzoyloxy-16 β -methyl-androst-4-on-(3)** mit wss.-methanol. KOH (*Julian*,

Meyer, Printy, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3874).

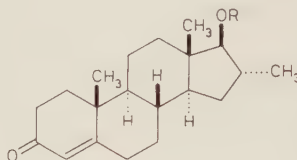
Prismen (aus Acn.); F: 182—184°. $[\alpha]_D^{27}$: +106° [CHCl₃; c = 1].

b) (10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c.16t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradeca $\equiv$ hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13.16 α -trimethyl-gonen-(4), 17 β -Hydroxy-16 α -methyl-androsten-(4)-on-(3), 16 α -Methyl-testosteron, 17 β -hydr $\equiv$ oxy-16 α -methyl-androst-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel X (R = H).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Ae. + Hexan]; F: 155—157°; $[\alpha]_D^{18}$: +80° [CHCl₃; c = 1]) s. Ruggieri, Ferrari, Gandolfi, G. **91** [1961] 686, 699.



IX



X

17-Acetoxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c.16c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(4)-on-(3), 17 β -acetoxy-16 β -methyl-androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Julian, Meyer, Printy, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3875).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 150—160° [nicht rein erhalten].

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

a) (10R)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c.16c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-16 β -methyl-androsten-(4)-on-(3), 16 β -methyl-17 β -(propionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel IX (R = CO-C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von 17 β -Hydroxy-16 β -methyl-androsten-(4)-on-(3) mit Propionsäure-anhydrid (Julian, Meyer, Printy, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3875).

Krystalle (aus Me. oder wss. Me.); F: 138—140,5° (Ju., Meyer, Pr.), 138—140° (Ruggieri, Ferrari, Gandolfi, G. **91** [1961] 686, 695). $[\alpha]_D^{18}$: +111° [CHCl₃; c = 1] (Ru., Fe., Ga.).

b) (10R)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c.16t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-16 α -methyl-androsten-(4)-on-(3), 16 α -methyl-17 β -(propionyloxy)androst-4-en-3-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel X (R = CO-C₂H₅).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus PAe.]; F: 148—150°; $[\alpha]_D^{18}$: +40,2° [CHCl₃; c = 1]) s. Ruggieri, Ferrari, Gandolfi, G. **91** [1961] 686, 700.

3-Hydroxy-17-oxo-10.13.16-trimethyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{30}O_2$.

3-Acetoxy-17-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c.16c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17-oxo-10.13.16 β -trimethyl-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16 β -methyl-androst-5-en-17-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel XI.

B. Durch partielle Hydrierung von 3 β -Acetoxy-16-methylen-androsten-(5)-on-(17) in Äthanol an Raney-Nickel (Julian, Meyer, Printy, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3874).

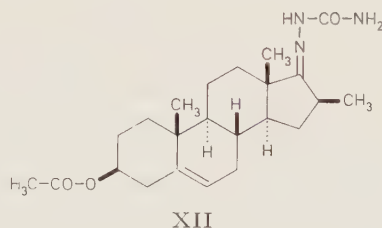
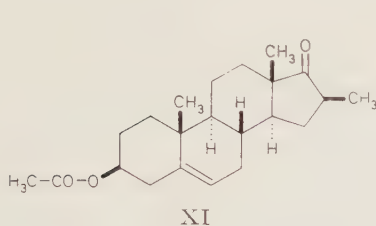
Nadeln (aus Me.); F: 144—146°. $[\alpha]_D^{27}$: 0° [CHCl₃; c = 1].

3-Acetoxy-17-semicarbazono-10.13.16-trimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{35}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-semicarbazono-10r.13c.16c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(5)-on-(17)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-16 β -methylandrost-5-en-17-one semicarbazone $C_{23}H_{35}N_3O_3$, Formel XII.

B. Aus 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(5)-on-(17) (Julian, Meyer, Printy, Am. Soc. 70 [1948] 3872, 3874).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 243–245° [Zers.].



17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{30}O_2$.

a) (10R)-17t-Hydroxy-3-oxo-10r.13c.17c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 α -Hydroxy-3-oxo-10.13.17 β -trimethyl-gonen-(4), 17 α -Hydroxy-17 β -methyl-androsten-(4)-on-(3), 17 α -hydroxy-17 β -methylandrost-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel I.

B. Durch Erhitzen von 17 β -Methyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 α) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Miescher, Klaver, Helv. 22 [1939] 962, 967).

Krystalle (aus Bzl. + Hexan); F: 182–183° (Mie., Kl.). $[\alpha]_D^{21}$: +66° [A.; c = 1]; $[\alpha]_D^{21}$: +72° [$CHCl_3$; c = 1] (Mie., Kl.).

Beim Erhitzen mit $CuSO_4$ unter 0,01 Torr auf 135–150° entsteht 17-Methylen-androsten-(4)-on-(3) (Mie., Kl.; Sondheimer et al., Am. Soc. 77 [1955] 4145, 4147).

Semicarbazon s. S. 941.

b) (10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13.17 α -trimethyl-gonen-(4), 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3), 17-Methyl-testosteron, 17 β -hydroxy-17 α -methylandrost-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-on-(17) in Toluol mit Methylmagnesiumbromid in Äther, anschließendes Behandeln mit wss. NH_4Cl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Säure (CIBA, Schweiz.P. 235480 [1938]; U. S. P. 2344997 [1939], 2386331 [1943]). Durch Behandeln einer Lösung von 3.3-Äthylen-dioxy-androsten-(4)-on-(17) in Toluol mit Methylmagnesiumbromid in Äther und anschließend mit wss. NH_4Cl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Säure (CIBA, Schweiz.P. 235484 [1938]; U. S. P. 2386331).

Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 17 α -Methyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) mit Brom in Essigsäure und mit CrO_3 in Essigsäure und Behandeln von Lösungen des Reaktionsprodukts in Äthanol und Benzol oder in Essigsäure mit Zink-Pulver (Kuzicka, Goldberg, Rosenberg, Helv. 18 [1935] 1487, 1495; Fujii, Matsukawa, J. pharm. Soc. Japan 55 [1935] 1333; dtsh. Ref. 56 [1936] 1; C. 1936 I 4737; CIBA, Schweiz.P. 210757 [1935]; D. R. P. 758807 [1935]; D. R. P. Org. Chem. 3 523; U. S. P. 2143453 [1937], 2308833, 2308834, 2308835 [1937], 2387469 [1937]; Schering Corp., U. S. P. 2334695 [1935]) oder Behandeln des Reaktionsprodukts mit $CrCl_2$ in wss. Methanol unter Kohlendioxyd (Glidden Co., U. S. P. 2374683 [1944]). Durch Erwärmen von 17 α -Methyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Oppenauer, R. 56 [1937] 137, 144), mit Aceton und Aluminiumisopropylat in Benzol (Tschinawawa, Uschakow, Martschewskii, Ž. obšč. Chim. 9 [1939] 1865, 1866), mit Aceton und Magnesium-chlorid-*tert*-butylat in Benzol (Degewop, D. R. P. 722409 [1937]; D. R. P.

Org. Chem. **3** 649; *Oppenauer*, U.S.P. 2384335 [1937]; *N.V. Organon*, F.P. 827623 [1937]) oder mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (*C. F. Boehringer & Söhne*, FIAT Final Rep. Nr. 71 [1945] 66). Durch Behandeln von 17 α -Methyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) mit Triphenylmethylchlorid und Pyridin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kupfer-Spänen unter vermindertem Druck auf 250–300° (*CIBA*, Schweiz. P. 213179 [1937]; D.R.P. 732237 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 667).

Bildung bei der Einwirkung von *Corynebacterium helvolum* oder anderen dehydrierenden Bakterien auf 17 α -Methyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) in sterilisiertem Hefewasser in Gegenwart von Na_2HPO_4 und KH_2PO_4 unter Sauerstoff: *Schering A.G.*, D.R.P. 730908 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 652; *Mamoli*, G. **69** [1939] 237, 239.

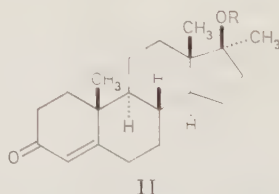
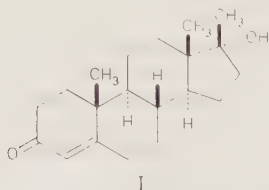
Krystalle (aus Bzl. + Hexan, aus Ae., aus Me. + Acn. + W. oder aus Me.) (*Ruzicka*, *Goldberg*, *Rosenberg*, *Helv.* **18** [1935] 1487, 1495; *Oppenauer*, R. **56** [1937] 137, 144; *Mamoli*, G. **69** [1939] 237, 239; *Barton*, *Cox*, *Soc.* **1948** 783, 791). F: 165–166° [korr.] (*Miescher*, *Klarer*, *Helv.* **22** [1939] 962, 963), 163,5–164,5° [korr.] (*Tschinaewa*, *Ushakow*, *Martschewskii*, *Ž. obšč. Chim.* **9** [1939] 1865, 1866), 164° [unkorr.] (*Ba.*, *Cox*), 163–164° [korr.] (*Ru.*, *Go.*, *Ro.*), 163–164° [unkorr.] (*Ma.*). Bei 140°/0,01 Torr sublimierbar (*Ru.*, *Go.*, *Ro.*). $[\alpha]_D^{15-25}$: +85° [$CHCl_3$; c = 2] (*Ba.*, *Cox*); $[\alpha]_D^{23-24}$: +80° [$CHCl_3$; c = 0,4–0,8] (*Djerassi*, *J. org. Chem.* **12** [1947] 823, 826); $[\alpha]_D$: +82° [A. (*Mie.*, *Kl.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert*, *H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 219. Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 4,17 D (*Kumler*, *Am. Soc.* **67** [1945] 1901). Polarographie: *Sartori*, *Bianchi*, G. **74** [1944] 8, 10.

Beim Erhitzen mit $CuSO_4$ unter 0,01 Torr auf 135–150° entsteht 17-Methylen-androsten-(4)-on-(3) (*Miescher*, *Klarer*, *Helv.* **22** [1939] 962, 968; *Sondheimer et al.*, *Am. Soc.* **77** [1955] 4145, 4147).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 221,5–223,5° bzw. F: 218–221°): *Johnston*, *Sci.* **106** [1947] 91; *Hilmer*, *Hess*, *Am. Soc.* **71** [1949] 2947, 2948; Semicarbazon s. S. 941.

Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Molybdatophosphorsäure: *Heard*, *Sobel*, *J. biol. Chem.* **165** [1946] 687, 689, 690. Farbreaktionen beim Behandeln mit 1,3-Dinitrobenzol und wss. NaOH sowie mit 2-Nitro-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH: *Pesez*, *Herbain*, *Bl.* [5] **15** [1948] 104; beim Behandeln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Scherrer*, *Helv.* **22** [1939] 1329, 1336; mit Schwefelsäure und Furfural: *Woker*, *Antener*, *Helv.* **22** [1939] 1309, 1320; beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Acetanhydrid und Schwefelsäure: *Kägi*, *Miescher*, *Helv.* **22** [1939] 683, 685. Beim Erwärmen mit Ameisensäure wird eine im UV-Licht grün fluoreszierende Lösung erhalten (*Boscott*, *Nature* **164** [1949] 140, 141).

17 β -Hydroxy-17 α - ^{14}C -methyl-androsten-(4)-on-(3) enthaltendes 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) ist beim Erwärmen einer Lösung von 3-Äthoxy-androstadien-(3,5)-on-(17) in Benzol mit ^{14}C -haltigem Methylmagnesiumjodid in Äther und anschliessenden Behandeln mit wss. H_2SO_4 (*MacPhillamy*, *Scholz*, *J. biol. Chem.* **178** [1949] 37; *Org. Synth. Isotopes* **1958** 1084) sowie beim Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit ^{14}C -haltigem Methylmagnesiumjodid in Äther und anschliessend mit Eis und NH_4Cl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol (*Hyde et al.*, *J. biol. Chem.* **207** [1954] 287, 288, **208** [1954] 521; *Org. Synth. Isotopes* **1958** 1085) erhalten worden.



17-Acetoxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{22}H_{32}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3), 17 β -acetoxy-17 α -methyl-androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) mit Acetan-

hydrid (*Mamoli*, G. **69** [1939] 237, 240) oder mit Acetanhydrid und Pyridin (*Miescher, Klarer*, Helv. **22** [1939] 962, 967). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 17 β -Acetoxy-17 α -methyl-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (*Kuwada, Miyasaka*, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 319, 322; dtsh. Ref. S. 59, 60; C. **1938** II 3095).

Krystalle (aus Me. oder wss. Acn.) (*Ku., Mi.; Ma.*). F: 177° [kor.] (*Ku., Mi.*), 176° bis 176,5° [kor.] (*Mie., Kl.*), 174–175° [unkorr.] (*Ma.*). [α]_D²⁰: +83° [A.; c = 0,2] (*Ku., Mi.*); [α]_D²⁰: +69° [A.; c = 1] (*Mie., Kl.*).

Semicarbazon s. u.

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₄O₃.

(10R)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3), 17 α -methyl-17 β -(propionyloxy)androst-4-en-3-one C₂₃H₃₄O₃, Formel II (R = CO-C₃H₅).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) mit Propionsäure-anhydrid (*CIBA*, U. S. P. 2 109 400 [1936]). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln einer äther. Lösung von 17 β -Propionyloxy-17 α -methyl-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (*Kuwada, Miyasaka*, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 319, 323; dtsh. Ref. S. 59, 60; C. **1938** II 3095).

F: 146° [kor.]; [α]_D²⁰: +74° [A.; c = 0,3] (*Ku., Mi.*).

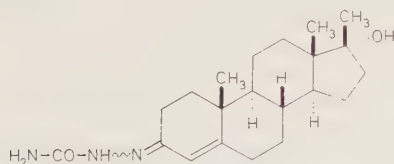
Semicarbazon s. S. 942.

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₃₃N₃O₂.

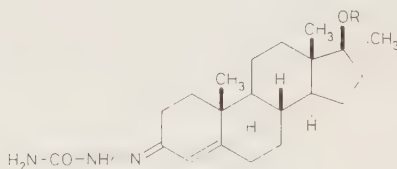
a) (10R)-17t-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c.17c-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 α -Hydroxy-17 β -methyl-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17 α -hydroxy-17 β -methylandrost-4-en-3-one semicarbazone C₂₁H₃₃N₃O₂, Formel III.

B. Aus 17 α -Hydroxy-17 β -methyl-androsten-(4)-on-(3) (*Miescher, Klarer*, Helv. **22** [1939] 962, 967).

Krystalle (aus A.); F: 220–222° [kor.; Zers.].



III



IV

b) (10R)-17c-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17 β -hydroxy-17 α -methylandrost-4-en-3-one semicarbazone C₂₁H₃₃N₃O₂, Formel IV (R = H).

B. Aus 17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) (*Miescher, Klarer*, Helv. **22** [1939] 962, 967).

F: 226° [kor.; Zers.], 270–272° [kor.; Zers.; geschlossene Kapillare].

17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₅N₃O₃.

(10R)-17c-Acetoxy-3-semicarbazono-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17 β -acetoxy-17 α -methylandrost-4-en-3-one semicarbazone C₂₃H₃₅N₃O₃, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Aus 17 β -Acetoxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) (*Kuwada, Miyasaka*, J. pharm.

Soc. Japan **58** [1938] 319, 322; dtsh. Ref. S. 59, 60; C. **1938** II 3095).

F: 238° [korr.; Zers.].

17-Propionyloxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{37}N_3O_3$.

(10R)-17c-Propionyloxy-3-semicarbazono-10r.13c.17t-trimethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17 α -methyl-17 β -(propionyloxy)androst-4-en-3-one semicarbazone $C_{24}H_{37}N_3O_3$, Formel IV (R = CO-C₂H₅).

B. Aus 17 β -Propionyloxy-17 α -methyl-androsten-(4)-on-(3) (Kuwada, Miyasaka, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 319, 323; dtsh. Ref. S. 59, 60; C. **1938** II 3095).

F: 230° [korr.; Zers.].

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-hydroxymethyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-hydroxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{30}O_2$.

(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17c-hydroxymethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17 β -hydroxymethylgonen-(4), 17 β -Hydroxymethyl-androsten-(4)-on-(3), 17 β -(hydroxymethyl)androst-4-en-3-one $C_{20}H_{30}O_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Hydroxymethyl-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Miescher, Wettstein, Helv. **22** [1939] 1262, 1266).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 158–159° [korr.] (Mie., We.).

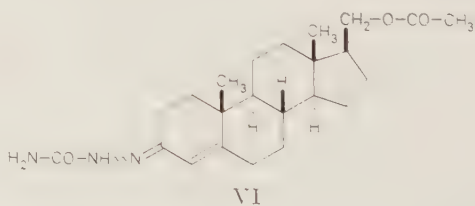
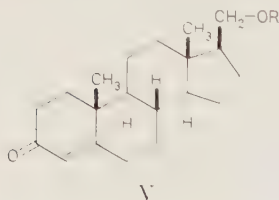
Überführung in 3-Oxo-androsten-(4)-carbonsäure-(17 β) durch Behandlung mit CrO₃ in Essigsäure bei 5°; Mie., We. Bildung von D-Homo-androstadien-(4.17)-on-(3) (?) (nicht näher beschrieben) beim Erhitzen mit Oxalsäure unter vermindertem Druck: CIBA, U. S. P. 2324881 [1940].

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-acetoxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3$.

(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17c-acetoxymethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxymethyl-androsten-(4)-on-(3), 17 β -(acetoxymethyl)androst-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 17 β -Hydroxymethyl-androsten-(4)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (Miescher, Wettstein, Helv. **22** [1939] 1262, 1267).

Krystalle (aus Hexan); F: 114–115° [korr.].



3-Semicarbazono-10.13-dimethyl-17-acetoxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{35}N_3O_3$.

(10R)-3-Semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17c-acetoxymethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxymethyl-androsten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17 β -(acetoxymethyl)androst-4-en-3-one semicarbazone $C_{23}H_{35}N_3O_3$, Formel VI.

B. Aus 17 β -Acetoxymethyl-androsten-(4)-on-(3) (Miescher, Wettstein, Helv. **22** [1939] 1262, 1267).

Krystalle (aus Me.); F: 214–215° [korr.].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-formyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-formyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{30}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-formyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -formyl-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β), 3 β -hydroxyandro-5-ene-17 β -carbaldehyde $C_{20}H_{30}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch partielle Hydrierung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid in siedendem Nylol an Palladium/Bariumsulfat und Erhitzen einer Lösung des Reaktionsprodukts in Dioxan mit wss. H_2SO_4 (CIBA, Schweiz. P. 207 497 [1937]). Durch Behandeln einer Lösung von Pregnen-(5)-triol-(3 β .20 β_F .21) in Dioxan mit wss. Perjodsäure unter Kohlendioxyd (Miescher, Hunziker, Wettstein, Helv. 23 [1940] 1367, 1369).

Krystalle (nach Sublimation bei 130–140°/0,01 Torr), die bei 148–153° [korrr.; im Vakuum; nach Umwandlung bei 130°] schmelzen (Mie., Hu., We.). $[\alpha]_D^{21}$: –14,5° [$CHCl_3$; c = 0,5] (Mie., Hu., We.). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich (Mie., Hu., We.).

Beim Behandeln mit Diazoäthan in Äther entsteht 21-Methyl-pregnen-(5)-ol-(3 β)-on-(20) (CIBA, D.R.P. 739 083 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 603; U.S.P. 2310 150 [1940]).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 207–209° [korrr.; Zers.]): Mie., Hu., We.; Semi-carbazon s. S. 944.

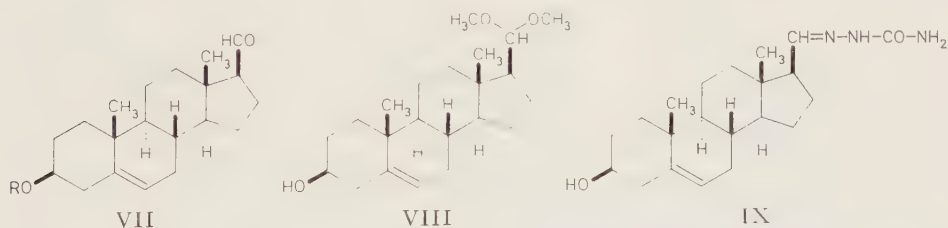
Beim Behandeln mit Naphthalindiol-(1.4), Essigsäure und konz. wss. Salzsäure tritt eine himbeerrote Färbung auf (Mie., Hu., We., l.c. S. 1368).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-formyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-formyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β), 3 β -acetoxy-androst-5-ene-17 β -carbaldehyde $C_{22}H_{32}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β) mit Acetanhydrid und Pyridin (Miescher, Hunziker, Wettstein, Helv. 23 [1940] 1367, 1370).

Nadeln (aus Hexan); F: 169–171° [korrr.; im Vakuum]. Bei 145°/0,01 Torr sublimierbar. $[\alpha]_D^{23}$: –13,5° [$CHCl_3$; c = 0,5].



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-dimethoxymethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{36}O_3$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-dimethoxymethyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Dimethoxymethyl-androsten-(5)-ol-(3 β), 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β)-dimethylacetal, 17 β -(dimethoxymethyl)-androst-5-ene-3 β -ol $C_{22}H_{36}O_3$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln einer methanol. Lösung von Pregnen-(5)-triol-(3 β .20 β_F .21) mit wss. Perjodsäure unter Kohlendioxyd (Miescher, Hunziker, Wettstein, Helv. 23 [1940] 1367, 1369). Durch 2-tägiges Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β) mit methanol. HCl (Mie., Hu., We.).

Krystalle (aus Ae.); F: 185–189° [korrr.; evakuierte Kapillare]. Bei 140°/0,03 Torr sublimierbar.

Beim Behandeln mit Naphthalindiol-(1.4), Essigsäure und konz. wss. Salzsäure tritt eine rote Färbung auf.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-semicarbazonomethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{33}N_3O_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-semicarbazonomethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β)-semicarbazon, 3 β -hydroxyandrost-5-ene-17 β -carbaldehyde semicarbazone $C_{21}H_{33}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β) (Miescher, Hunziker, Wettstein, Helv. 23 [1940] 1367, 1370).

Krystalle (aus Me.+W.); Zers. bei 226–228° [korrr.; evakuierte Kapillare].

14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{32}O_2$

8-Hydroxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl-1.2.3.4.4a.4b.5.7.8.9.10.10a.10b.11.12.12a-hexadecahydro-chrysen, **8-Hydroxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen** $C_{21}H_{32}O_2$.

(4*aS*)-8*t*-Hydroxy-2-oxo-1*t*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**rH*.4*b**tH*.10*b**cH*)- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen, 3 β -Hydroxy-17*a* β -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17), 3 β -Hydroxy-20*aH*-13(17→20)-abeo-pregnen-(5)-on-(17), 3 β -hydroxy-17*a* β -methyl-D-homoandrost-5-en-17-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel X (R = H) (in der Literatur auch als Neopregnenolon bezeichnet).

Über Konstitution und Konfiguration s. Ruzicka, Meldahl, Helv. 23 [1940] 364; Shoppee, Prins, Helv. 26 [1943] 201, 204, 211; Heusser, Jahnke in H. Lettré, H. H. Inhoffen, R. Tschesche, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, 2. Aufl., Bd. 2 [Stuttgart 1959] S. 43.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-17*a* β -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) mit K_2CO_3 oder KOH in wss. Methanol (Miescher, Kägi, Helv. 22 [1939] 184, 194; Ruzicka, Meldahl, Helv. 22 [1939] 421, 424).

Krystalle (aus Me.); F: 223–224° (Mie., Kägi, l. c. S. 194), 222–224° (Ru., Me., Helv. 22 424).

Bei 200° im Hochvakuum sublimierbar (Ru., Me., Helv. 22 424). $[\alpha]_D^{20}$: –124° [A.; c = 1,2] (Mie., Kägi); $[\alpha]_D^{21}$: –125° [Dioxan; c = 1] (Ru., Me., Helv. 22 424).

Oxim s. S. 945.

Aus 80%ig. wss. Äthanol mit Digitonin fällbar (Mie., Kägi).



8-Acetoxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen $C_{23}H_{34}O_3$.

(4*aS*)-8*t*-Acetoxy-2-oxo-1*t*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**rH*.4*b**tH*.10*b**cH*)- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen, 3 β -Acetoxy-17*a* β -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-17*a* β -methyl-D-homoandrost-5-en-17-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3 β Acetoxy-androsten-(5)-on-(17) mit 2,2-Dichlor-propionsäure-äthylester und Magnesium-Amalgam in Äther und anschliessend mit Eis und wss. HCl. Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. NaOH, Erhitzen des erhaltenen Säure-Gemisches mit Chinolin auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin; Isolierung durch Chromatographie an Bleicherde (Miescher, Kägi, Helv. 22 [1939] 184, 190–194). Durch Erwärmen von 17*a* α -Brom-3 β -acetoxy-17*a* β -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) mit Zink-Pulver und Essigsäure (Ruzicka, Meldahl, Helv. 22 [1939] 421, 423, 23 364).

Krystalle (aus Me.) (Mie., Kägi); F: 179–180° [korrr.] (Mie., Kägi), 178–179° [unkorr.; Reichert-App.] (Ru., Me., Helv. 22 424). $[\alpha]_D^{21}$: –117° [A.; c = 1] (Ru., Me., Helv. 22 424).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in Essigsäure ist 3β -Acetoxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-5 α -androstanon-(17) erhalten worden (*Ru.*, *Me.*, *Helv.* **23** 370).

8-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$.

(4a*S*)-8*t*-Hydroxy-2-hydroxyimino-1*t*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**R*H.4*b**t*H.10*b**c*H)- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen, 3β -Hydroxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17)-oxim, 3β -hydroxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homoandrost-5-en-17-one oxime $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$, Formel XI.

B. Aus 3β -Hydroxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) (*Ruzicka*, *Meldahl*, *Helv.* **22** [1939] 421, 424).

F: 229—231° [korr.] (aus wss. Me.).

1-Brom-8-acetoxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BrO}_3$.

(4a*S*)-1*c*-Brom-8*t*-acetoxy-2-oxo-1*t*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**R*H.4*b**t*H.10*b**c*H)- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen, 17 $\alpha\alpha$ -Brom-3 β -acetoxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-17 $\alpha\alpha$ -bromo-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homoandrost-5-en-17-one $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BrO}_3$, Formel XII.

B. Durch Erwärmen von 17 $\alpha\alpha$ -Hydroxy-3 β -acetoxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) mit PBr_3 in Benzol (*Ruzicka*, *Meldahl*, *Helv.* **22** [1939] 421, 423).

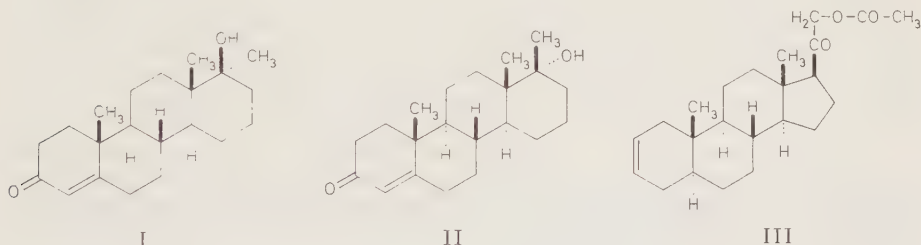
Kristalle (aus Me.); F: 148—150° [korr.; Zers.]. $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$: -179° [Dioxan; c = 0,7].

Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 3β -Acetoxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17).

1-Hydroxy-8-oxo-1.10a.12a-trimethyl-1.2.3.4.4a.4b.5.6.8.9.10.10a.10b.11.12.12a-hexadecahydro-chrysen, 1-Hydroxy-8-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

a) (4a*S*)-1*t*-Hydroxy-8-oxo-1*c*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**R*H.4*b**t*H.10*b**c*H)- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen, 17 $\alpha\beta$ -Hydroxy-17 $\alpha\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 20-Hydroxy-20 β H-13(17→20)-abeo-pregnen-(4)-on-(3), 17 $\alpha\beta$ -hydroxy-17 $\alpha\alpha$ -methyl-D-homoandrost-4-en-3-one $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Formel I.

Über diese Verbindung (Kristalle [nach Sublimation im Hochvakuum]; F: 196—197° [evakuierte Kapillare]; $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: +84° [CHCl_3 ; c = 1]) s. *Heusser*, *Wahba*, *Winternitz*, *Helv.* **37** [1954] 1052, 1059.



b) (4a*S*)-1*c*-Hydroxy-8-oxo-1*t*.10*a**t*.12*a**t*-trimethyl-(4*a**R*H.4*b**t*H.10*b**c*H)- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen, 17 $\alpha\alpha$ -Hydroxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homo-androsten-(4)-on-(3), 20-Hydroxy-20 α H-13(17→20)-abeo-pregnen-(4)-on-(3), 17 $\alpha\alpha$ -hydroxy-17 $\alpha\beta$ -methyl-D-homoandrost-4-en-3-one $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln des aus D-Homo-androsten-(4)-dion-(3.17a) und Orthoameisensäure-triäthylester hergestellten 3-Äthoxy-D-homo-androstadien-(3.5)-ons-(17a) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und anschliessend mit wss. HCl (*CIBA*, Schweiz. P. 244342 [1940]; U. S. P. 2334291 [1940]). Durch Erhitzen von 17 $\alpha\beta$ -Methyl-D-homo-androsten-(5)-diol-(3 β .17 $\alpha\alpha$) mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Ruzicka et al.*, B. **85** [1952] 491, 497) oder in Toluol (*CIBA*, Schweiz. P. 230498 [1940]; U. S. P. 2351637 [1941]). Durch Erhitzen von 17 $\alpha\beta$ -Methyl-D-homo-androsten-(4)-diol-(3 β .17 $\alpha\alpha$) mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Ru. et al.*).

Nadeln (aus Bzn.); F: 240—242° [korr.; evakuierte Kapillare] (*Ru. et al.*). Bei 170—180° im Hochvakuum sublimierbar (*Ru. et al.*). $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: +66,3° [CHCl_3 ; c = 1] (*Ru. et al.*).

10.13-Dimethyl-17-glykoly-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **10.13-Dimethyl-17-glykoly- Δ^2 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{32}O_2$.

10.13-Dimethyl-17-acetoxyacetyl- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

(10S)-10r.13c-Dimethyl-17c-acetoxyacetyl-(5H.8cH.9H.14H)- Δ^2 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 10.13-Dimethyl-17 β -acetoxyacetyl-5 α -gonen-(2), 21-Acetoxy-5 α -pregnen-(2)-on-(20), 21-acetoxy-5 α -pregn-2-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 21-Diazo-5 α -pregnen-(2)-on-(20) mit Essigsäure (Plattner, Fürst, Helv. 28 [1945] 173, 176; vgl. Plattner, Ruzicka, Fürst, Helv. 26 [1943] 2274, 2275).

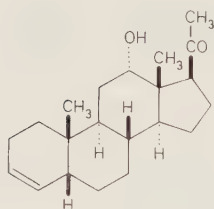
Krystalle (aus Bzl. + Hexan); F: 180° [kor.] (Pl., Fü.). $[\alpha]_D$: +138,8° [CHCl₃; c = 1,4] (Pl., Fü.).

Beim Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Benzol, anschliessenden Erhitzen mit wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid entsteht 5 α .14 α -Cardadien-(2.20(22))-olid (21-Hydroxy-24-nor-5 α -choladien-(2.20(22))-säure-(23)-lacton) (Pl., Fü.; vgl. Pl., Ru., Fü.).

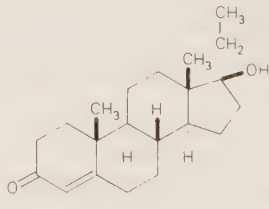
12-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **12-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{32}O_2$.

(10S)-12f-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(5cH.8cH.9H.14H)- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 12 α -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-5 β -gonen-(3), 12 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(3)-on-(20), 12 α -hydroxy-5 β -pregn-3-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel IV.

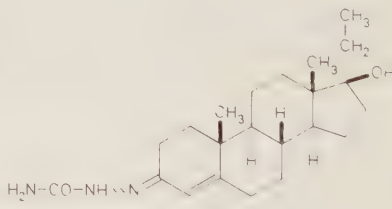
Über das O-[9.10-Dioxo-9.10-dihydro-anthracen-carbonyl-(2)]-Derivat (gelbe Krystalle [aus Acn. + Ae.]; F: 190–192° [kor.] dieser Verbindung (v. Euv, Lardon, Reichstein, Helv. 27 [1944] 821, 838) s. unter Syst. Nr. 1323.



IV



V



VI

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{32}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17f-äthyl-(8cH.9H.14H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -äthylgonen-(4), 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3), 17-Äthyl-testosteron, 17-hydroxy-17 β H-pregn-4-en-3-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel V.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-on-(17) in Toluol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit wss. NH₄Cl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Säure (C.I.B.I. Schweiz. P. 235 481 [1938]). Durch Erwärmen einer Lösung von 3.3-Äthylendioxy-androsten-(4)-on-(17) in Toluol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit wss. NH₄Cl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Säure (C.I.B.I. Schweiz. P. 235 485 [1938]). Durch Erwärmen von 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(3) in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. H₂SO₄ (Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 69 [1936] 882, 888; Butenandt, Schmidt-Thomé, Paul, B. 71 [1938] 1313, 1315). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 17 β H-Pregnen-(5)-diol-(3 β .17) mit Brom in Essigsäure und mit CrO₃ in Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und wss.-methanol.

H₂SO₄ oder mit Zink-Pulver und äthanol. HBr (*Bu.*, *Sch.-Th.*, l. c. S. 888) sowie mit Zink-Pulver und Essigsäure (*CIBA*, Schweiz. P. 210758 [1935]; vgl. *Ruzicka*, *Rosenberg*, *Helv.* **19** [1936] 357, 366). Durch Erwärmen von 17 β H-Pregnen-(5)-diol-(3 β ,17) mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Ruzicka*, *Hofmann*, *Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 597, 601).

Krystalle (aus PAe. oder aus Ae. + Pentan) (*Butenandt*, *Schmidt-Thomé*, B. **69** [1936] 882, 888; *Ruzicka*, *Hofmann*, *Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 597, 601). F: 143–144° [korr.] (*Ru.*, *Ho.*, *Me.*), 139° [unkorr.] (*Bu.*, *Sch.-Th.*; *Butenandt*, *Schmidt-Thomé*, *Paul*, B. **71** [1938] 1313, 1315). $[\alpha]_D^{20}$: +71,2° [A.; c = 1] (*Ru.*, *Ho.*, *Me.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert*, *H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 452.

Beim Erwärmen im Hochvakuum auf 80–90°, beim Erhitzen mit CuSO₄ im Hochvakuum auf 120° sowie beim Erhitzen mit ZnCl₂ in Essigsäure entsteht Pregnadien-(4,17(20))-on-(3) (F: 135°) (*Butenandt*, *Schmidt-Thomé*, B. **69** [1936] 882, 888; *Butenandt*, *Schmidt-Thomé*, *Paul*, B. **71** [1938] 1313, 1315).

Beim Erwärmen mit Naphthochinon-(1,4), konz. wss. Salzsäure und Essigsäure tritt eine grüne Färbung auf (*Miescher*, *Wettstein*, *Scholz*, *Helv.* **22** [1939] 894, 904).

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₂H₃₅N₃O₂.

(10*R*)-17*c*-Hydroxy-3-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-17*t*-äthyl-(8*c*H.9*t*H.14*t*H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3)-semicarbazon, 17-hydroxy-17 β H-pregn-4-en-3-one semicarbazone C₂₂H₃₅N₃O₂, Formel VI.

B. Aus 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3) (*Butenandt*, *Schmidt-Thomé*, B. **69** [1936] 882, 888).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 230° [unkorr.; Zers.].

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₁H₃₂O₂.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren am C-Atom 20 (Pregnan-Bezifferung) s. *Wieland*, *Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1922, 1926.

a) (10*R*)-3-Oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1-hydroxy-äthyl]-(8*c*H.9*t*H.14*t*H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1-hydroxy-äthyl]-gonen-(4), 20 β_F -Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3), (20*R*)-20-Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3), 20 β_F -hydroxypregn-4-en-3-one C₂₁H₃₂O₂, Formel VII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 20 β_F -Acetoxy-pregnen-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (*Wieland*, *Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1922, 1931).

Krystalle (aus Diisopropyläther + PAe.); F: 171–172° [korr.] [nach Sublimation im Hochvakuum]. $[\alpha]_D^{24}$: +84° [CHCl₃; c = 1].

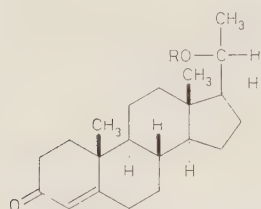
b) (10*R*)-3-Oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-1-hydroxy-äthyl]-(8*c*H.9*t*H.14*t*H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*S*)-1-hydroxy-äthyl]-gonen-(4), 20 α_F -Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3), (20*S*)-20-Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3), 20 α_F -hydroxypregn-4-en-3-one C₂₁H₃₂O₂, Formel VIII (R = H).

B. Durch Behandeln von 3-Oxo-androsten-(4)-carbaldehyd-(17 β) mit Dimethylzink in Äther unter Stickstoff (*CIBA*, Schweiz. P. 215287 [1937]). Durch Erwärmen von 20 α_F -Acetoxy-pregnen-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (*Wieland*, *Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1922, 1930). Neben grösseren Mengen Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3,20)) beim Erhitzen von Pregnen-(5)-diol-(3 β ,20 α_F) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol unter Stickstoff (*Wie.*, *Mie.*, l. c. S. 1929). Durch Erhitzen von 4 β -Brom-20 α_F -hydroxy-5 β -pregnanon-(3) mit Pyridin (*Butenandt*, *Schmidt*, B. **67** [1934] 2092, 2094). Durch Erwärmen von Pregnen-(5)-triol-(3 β ,4 β ,20 α_F) mit wss.-äthanol. HCl (*Marker*, *Crooks*, *Wittbecker*, *Am. Soc.* **63** [1941] 777, 778). Durch Erhitzen von 3-Benzoyloxy-pregnadien-(3,5)-on-(20) mit Aluminiumisobutylat in Isobutylalkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit K₂CO₃ und wss. Methanol (*CIBA*, D.R.P. 712857 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 658).

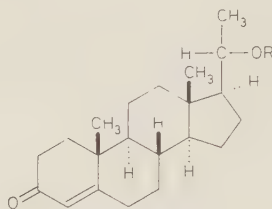
Krystalle (aus E. + PAe., aus wss. A. oder aus Ae.); F: 160,5–161° [korr.] (*Wie.*, *Mie.*), 159° [unkorr.] (*Bu.*, *Sch.*), 158–160° (*Ma.*, *Cr.*, *Witt.*). Im Hochvakuum sublimierbar (*Wie.*, *Mie.*). $[\alpha]_D^{22}$: +102° [CHCl₃; c = 1]; $[\alpha]_D^{24}$: +104° [CHCl₃; c = 1] [zwei

Präparate] (Wie., Mie.).

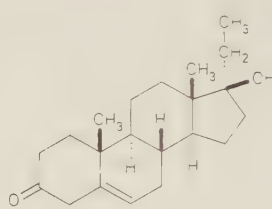
Überführung in Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) durch Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure: Ma., Cr., Witt.; s. a. Schering A.G., D.R.P. 686759 [1934]; Frdl. 24 502; Schering Corp., U.S.P. 2256500 [1939]; durch Behandlung mit CrO_3 in einem Gemisch von wss. Essigsäure und Tetrachlormethan: Wie., Mie.



VII



VIII



IX

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1-acetoxy-äthyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

a) **(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1-acetoxy-äthyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **20 β_F -Acetoxy-pregnen-(4)-on-(3)**, **20 β_F -acetoxypregn-4-en-3-one** $C_{23}H_{34}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 20 β_F -Acetoxy-pregnen-(5)-ol-(3 β) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol unter Stickstoff (Wieland, Miescher, Helv. 32 [1949] 1922, 1930).

Blättchen (aus Isopropylalkohol); F: 159–159,5° [korr.]. Bei 140° im Hochvakuum sublimierbar. $[\alpha]_D^{22}$: +140° [CHCl₃; c = 1].

b) **(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-1-acetoxy-äthyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **20 α_F -Acetoxy-pregnen-(4)-on-(3)**, **20 α_F -acetoxypregn-4-en-3-one** $C_{23}H_{34}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 20 α_F -Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3) mit Acetanhydrid (Butenandt, Schmidt, B. 67 [1934] 2092, 2094; Marker, Crooks, Wittbecker, Am. Soc. 63 [1941] 777, 778). Durch Erhitzen von 4 β -Brom-20 α_F -acetoxy-5 β -pregnanon-(3) mit Pyridin (Bu., Sch.). Durch Erhitzen von 20 α_F -Acetoxy-pregnen-(5)-ol-(3 β) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol unter Stickstoff (Wieland, Miescher, Helv. 32 [1949] 1922, 1929).

Kristalle (aus wss. Me., wss. A. oder Diisopropyläther); F: 138–140° (Ma., Cr., Wi.), 138,5° (Bu., Sch.), 137,5–138,5° [korr.] (Wie., Mie.). $[\alpha]_D^{25}$: +90° [CHCl₃; c = 1] (Wie., Mie.).

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{32}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-äthyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradeca-hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -äthyl-gonen-(5)**, **17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(3)**, **17-hydroxy-17 β H-pregn-5-en-3-one** $C_{21}H_{32}O_2$, Formel IX.

Konstitution: Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 69 [1936] 882, 885.

B. Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 17 β H-Pregnen-(5)-diol-(3 β .17) mit Brom in Essigsäure und mit CrO_3 in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver in Methanol oder Äthanol (Butenandt, Cobler, Schmidt, B. 69 [1936] 448, 449; Butenandt, Schmidt-Thomé, Paul, B. 71 [1938] 1313, 1315).

Nadeln (aus E.); F: 149° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{20}$: –35,3° [A.] (Bu., Co., Sch.).

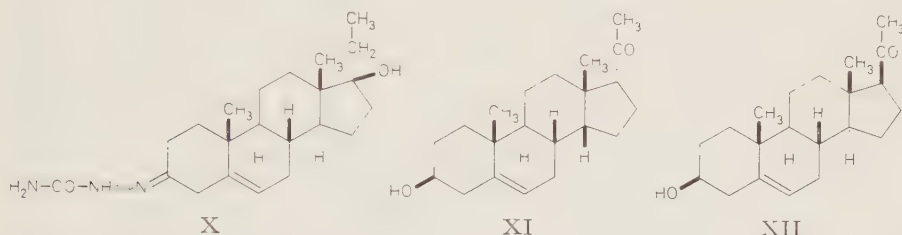
Beim Erwärmen in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. H_2SO_4 erfolgt Umwandlung in 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3) (Bu., Sch.-Th., l. c. S. 888; Bu., Sch.-Th., Paul).

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{35}N_3O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17t-äthyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(3)-semicarbazono, 17-hydroxy-17 β H-pregn-5-en-3-one semicarbazone $C_{22}H_{35}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(3) (Butenandt, Cobler, Schmidt, B. 69 [1936] 448, 450).

Krystalle (aus Me.); F: 210° [Zers.].



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{32}O_2$.

a) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17t-acetyl-(8cH.9tH.14cH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 α -acetyl-14 β -gonen-(5), 3 β -Hydroxy-14 β .17 β H-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-14 β .17 β H-pregn-5-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-14 β .17 β H-pregnen-(5)-on-(20) mit methanol. KOH (Plattner, Heusser, Segre, Helv. 31 [1948] 249, 256). Durch Hydrierung von 3 β -Hydroxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20) in Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat (Pl., Heu., Se., l. c. S. 255).

Krystalle (aus Me.); F: 204–205° [korr.]; bei 150° im Hochvakuum sublimierbar (Pl., Heu., Se.). $[\alpha]_D^{25}$: –13,3° bzw. –14,8° [$CHCl_3$; c = 0,7 bzw. 0,5] (Pl., Heu., Se.).

Überführung in 14 β .17 β H-Pregnen-(4)-dion-(3.20): Pl., Heu., Se., l. c. S. 256. Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Tetrachlormethan, mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und mit CrO_3 in Essigsäure und Erwärmen des in Benzol und Essigsäure aufgenommenen Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver sind 17 α -Acetoxy-14 β -androsen-(4)-on-(3), 14 β .17 β H-Pregnen-(4)-dion-(3.20) und (nach dem Erwärmen mit methanol. KOH) eine Verbindung $C_{19}H_{30}O_2$ (?) (Krystalle [aus PAe.]; F: 122° bis 123° [korr.] erhalten worden (Heusser, Eichenberger, Kulkarni, Helv. 32 [1949] 2145, 2149).

b) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxypregn-5-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel XII (in der Literatur auch als Pregnenolon bezeichnet).

Vorkommen.

Isolierung aus Testes von Schweinen: Ruzicka, Prelog, Helv. 26 [1943] 975, 982, 989; Prelog et al., Helv. 30 [1947] 1080, 1086; Haines et al., J. biol. Chem. 174 [1948] 925, 927.

Bildungsweisen.

Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsen-(5)-carbaldehyd-(17 β) mit Diazomethan in Äther oder mit Diazomalonsäure-diäthylester und aufeinanderfolgendes Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH und mit wss.-methanol. H_2SO_4 (CIBA, U.S.P. 2310150 [1940]). Durch Behandeln von 3 β -Triphenylmethoxy-androsen-(5)-carbaldehyd-(17 β) (nicht näher beschrieben) mit Diazomethan in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. HCl (CIBA, D.R.P. 739083 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 603; F.P. 840513 [1938]). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-androsen-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol, anschliessendes Behandeln mit Wasser und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH und anschliessend mit wss.-methanol. H_2SO_4 (Wettstein, Helv. 23 [1940] 1371, 1373). Durch

Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-methylester mit Natrium und Äthylacetat, Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-Äthanol. NaOH (*Roche-Organon Inc.*, U.S.P. 2296572 [1938]). Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbonitril-(17 β) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol und Behandeln des eingengten Reaktionsgemisches mit wss. Säure, zuletzt unter Erhitzen (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 743159 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 609).

Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) mit methanol. KOH (*Butenandt, Westphal, Cobler*, B. 67 [1934] 1611, 1616) oder mit K_2CO_3 und wss. Methanol (*Fieser, Huang-Minlon*, Am. Soc. 71 [1949] 1840). Durch Erwärmen von 5-Chlor-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) mit K_2CO_3 und wss. Methanol (*Meystre et al.*, Helv. 29 [1946] 627, 632). Durch Erwärmen einer Lösung von 21-Chlor-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) in Dioxan mit Zink-Pulver und wss. HCl (*CIBA*, Schweiz.P. 215139 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]). Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-21-diazo-pregnen-(5)-on-(20) in Äthanol mit NaI und wss. HCl (*CIBA*, Schweiz. P. 226816 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]). Durch Erwärmen des aus 3 β -Hydroxy-21-diazo-pregnen-(5)-on-(20) und Brom hergestellten 21.21-Dibrom-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-ons-(20) mit Zink-Kupfer-Legierung und HBr in Essigsäure (*CIBA*, Schweiz. P. 212191 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]). Neben 3 β -Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) beim Behandeln von 17 ξ H-Pregnen-(5)-in-(20)-ol-(3 β) (nicht näher beschrieben) mit Quecksilber(II)-acetat in Äthylacetat und Behandeln des Reaktionsprodukts (20-Acetoxy-17 ξ H-pregnadien-(5.20)-ol-(3 β)) mit methanol. KOH (*CIBA*, U.S.P. 2315817 [1940]). Aus 17 β H-Pregnen-(5)-triol-(3 β .17.20 ξ) beim Erhitzen mit Zink-Pulver im Hochvakuum auf 150–200° sowie beim Erhitzen mit Zink-Pulver in Toluol (*Schering A.G.*, D.R.P. 736847 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 596). Durch Hydrierung von 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) in wss.-Äthanol. NaOH an Raney-Nickel (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. 72 [1939] 182, 186) oder in Äther an Palladium/Bariumsulfat (*Marker, Krueger*, Am. Soc. 62 [1940] 3349). Neben 3 α -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) bei partieller Hydrierung von Pregnen-(5)-dion-(3.20) in Äthanol an Raney-Nickel (*Butenandt, Heusner*, B. 72 [1939] 1119, 1120). Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-dion-(16.20) oder von 17-Hydroxy-3 β -acetoxy-16 β -[(*R*)-5-acetoxy-4-methyl-pentanoyloxy]-pregnen-(5)-on-(20) in Äthanol mit Zink und wss. HCl (*Marker*, Am. Soc. 69 [1947] 2395). Durch Behandeln von 20 α_F -Amino-3 β -acetoxy-pregnen-(5) mit Unterchlorigsäure in Äther in Gegenwart von Na_2SO_4 , Erwärmen des gebildeten Chloramins mit Natriumäthylat in Äthanol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 693351 [1937], 713193 [1934]; D.R.P. Org. Chem. 3 675, 682; *Winthrop Chem. Co.*, U.S.P. 2286892 [1938]; *Ruschig*, Med. Ch. I.G. 4 [1942] 327, 339; s. a. *Ruschig et al.*, B. 88 [1955] 883, 891; *Farbw. Hoechst*, D.B.P. 896803 [1951]).

Bei 2-tägigem Behandeln der epimeren 20 ξ -Methyl-pregnen-(5)-triole-(3 β .20 ξ .21) (F: 237° bzw. F: 255°) mit Perjodsäure in wss. Methanol (*Hegner, Reichstein*, Helv. 24 [1941] 828, 835). Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-carbonsäure-(20 α_F) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH und Behandeln der erhaltenen Säure mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure (*Schering Corp.*, U.S.P. 2348221 [1940]). Beim Behandeln von Di-*O*-acetyl-pseudodiosgenin ((25*R*)-3 β .26-Diacetoxy-furostadien-(5.20(22))) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit $KHCO_3$, Zink-Pulver und wss. Äthanol (*Parke, Davis & Co.*, U.S.P. 2383472 [1944]). Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-24.24-diphenylcholatrien-(5.20(22) ξ .23) (F: 171–175° [Block]) in Chloroform mit CrO_3 in wss. Essigsäure bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 und wss. Methanol (*Meystre et al.*, Helv. 29 [1946] 627, 633).

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus wss. A. oder Acn.) (*Butenandt, Westphal, Cobler*, B. 67 [1934] 1611, 1616; *Wettstein*, Helv. 23 [1940] 1371, 1374). F: 192–194° [kor.] (*Wett.*, 192–193° (*Miescher, Kägi*, Helv. 22 [1939] 184, 188), 190° [unkorr.] (*Bu., Wes., Co.*). Bei 200°/0,01 Torr destillierbar (*Wett.*). [α]_D¹⁵: +34° [$CHCl_3$; c = 0,4] (*Prelog et al.*, Helv. 30 [1947] 1080, 1086); [α]_D: +25° [$CHCl_3$; c = 2] (*Barton, Cox*, Soc. 1948 783, 791); [α]_D¹⁸: +30° [A.] (*Hett.*; *Butenandt, Westphal*, B. 69 [1936] 443, 447); [α]_D²⁰: +28,2° [A.] (*Butenandt, Fleischer*, B. 70 [1937] 96, 100). IR-Spektrum eines festen Films (2–12,4 μ): *Furchgott, Rosenkrantz, Shorr*, J. biol. Chem. 167 [1947] 627, 628; IR-Spektrum (Nujol;

2,5—15 μ): *Haines et al.*, J. biol. Chem. **174** [1948] 925, 936; IR-Spektrum (KBr; 2—15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 379. *Chemisches Verhalten*¹⁾.

Beim Erwärmen mit methanol. KOH erfolgt partielle Umwandlung in 3 β -Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) (*Butenandt, Fleischer*, B. **70** [1937] 96, 100). Bildung von Pregnen-(4)-dion-(3.20), Pregnen-(5)-diol-(3 β .20 ξ) und 20 ξ -Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3) (F: 161—162°) beim Erhitzen mit Aluminium-*tert*-butylat in Toluol: *N.V. Organon*, U.S.P. 2229599 [1937].

Beim Erhitzen mit Kupfer-Pulver unter vermindertem Druck auf 200° (*CIBA*, Brit.P. 476749 [1936]), mit CuO unter Normaldruck auf 280—310° (*Fernholz*, B. **67** [1934] 2027, 2030; *Schering A.G.*, D.R.P. 756002 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 594; U.S.P. 2313732 [1935]) oder mit Platin unter Kohlendioxyd auf 250—300° (*Marker, Krueger*, Am. Soc. **62** [1940] 3349, 3350) wird Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) erhalten.

Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bildet sich 3 β -Hydroxy-5.6 α -epoxy-5 α -pregnanon-(20) (*Ehrenstein, Stevens*, J. org. Chem. **6** [1941] 908, 912; *Ehrenstein*, J. org. Chem. **13** [1948] 214, 220). Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom (1 Mol) in Tetrachlormethan, 4-wöchigen Behandeln des Reaktionsprodukts mit Monoperoxyphthalsäure und wenig Toluol-sulfonsäure-(4) in Chloroform bei 0° unter Lichtausschluss und Behandeln des danach isolierten Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-ol-(3 β); erfolgt die Umsetzung mit Monoperoxyphthalsäure in Äther ohne Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4) bei Raumtemperatur, so bilden sich Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)), Testosteron (17 β -Hydroxy-androsten-(4)-on-(3)) und eine Verbindung C₂₁H₃₀O₃ (F: 227—228,5° [korr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +115° [CHCl₃; c = 0,1]; vermutlich 4-Hydroxy-20-oxo-3.4-seco-pregnen-(5)-säure-(3)-lacton); bei Anwendung von Peroxybenzoesäure an Stelle der Monoperoxyphthalsäure (ohne Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4)) werden 17 β -Acetoxy-androsten-(5)-ol-(3 β), Progesteron und Testosteron erhalten (*Wieland, Miescher*, Helv. **32** [1949] 1768, 1774).

Beim Erhitzen mit SeO₂ (Überschuss) in Äthanol auf 120—130° entsteht 3 β -Hydroxy-20-oxo-pregnen-(5)-al-(21) (*Schering A.G.*, D.R.P. 709617 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 578).

Beim Behandeln mit OsO₄ in Dioxan und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Na₂SO₃ in wss. Äthanol wird 3 β .5.6 α -Trihydroxy-5 α -pregnanon-(20) erhalten (*Ehrenstein*, J. org. Chem. **4** [1939] 506, 516, **13** [1948] 214, 219). Beim Behandeln mit 1 Mol CrO₃ in Essigsäure unterhalb 15° entsteht Pregnen-(4)-dion-(3.20) (*Schering A.G.*, D.R.P. 756002 [1934]; U.S.P. 2313732 [1935]); beim Behandeln mit 2 Mol CrO₃ in Essigsäure bei 20° und anschließenden Erhitzen mit Zink-Pulver und wss. Essigsäure bildet sich 5 α -Pregnantrion-(3.6.20) (*Marker et al.*, Am. Soc. **62** [1940] 3006, 3009); beim Behandeln mit 2,5 Mol CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure bei 27° wird 5-Hydroxy-5 α -pregnantrion-(3.6.20) erhalten (*Et.*, J. org. Chem. **4** 515, **13** 219).

Beim Erwärmen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Oppenauer*, R. **56** [1937] 137, 144), beim Erhitzen mit Aceton und Aluminiumisopropylat in Nylol, beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat auf 120° (*Schering Corp.*, U.S.P. 2379832 [1937]), beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat auf Siedetemperatur (*Degeuop*, D.R.P. 722409 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 649) sowie beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol auf Siedetemperatur (*Schering A.G.*, D.R.P. 736847 [1937]) entsteht Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)). Beim Erhitzen mit Benzochinon-(1.4) und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol bildet sich Pregnadien-(4.6)-dion-(3.20) (*Wettstein*, Helv. **23** [1940] 388, 395). Disproportionierung beim Erhitzen mit Aluminium-*tert*-butylat s. o.

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom (2 Mol) unter Zusatz geringer Mengen HBr in wss. Essigsäure und Erwärmen einer Lösung des Reaktionsprodukts in Benzol mit Kaliumacetat in Äthanol entsteht 3 β -Hydroxy-21-acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (*Schering Corp.*, U.S.P. 2409043 [1940]). Reaktion des O-Acetyl-Derivats mit Brom s. S. 955. Beim Erwärmen mit Pyridin und Jod wird N-[3 β -Hydroxy-20-oxo-pregnen-(5)-yl-(21)]-pyridinium-jodid erhalten (*King*, Am. Soc. **66** [1944] 1612).

¹⁾ Vgl. a. das chemische Verhalten des O-Acetyl-Derivats (S. 955).

Beim Behandeln mit Amylnitrit und Äthanol. Natriumäthylat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und mit wss. $NaNO_2$ (CIBA, Schweiz.P. 212193 [1937]; D.R.P. 711 624 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 605) sowie beim Erwärmen mit 4-Nitroso-*N,N*-dimethyl-anilin und wss.-Äthanol. NaOH und anschliessend mit wss.-Äthanol. H_2SO_4 (CIBA, Schweiz.P. 220 924 [1937]; D.R.P. 711 624) bildet sich β -Hydroxy-20-oxo-pregnen-(5)-al-(21).

Beim Behandeln mit PCl_5 (2,5 Mol) in Chloroform entsteht β -Chlor-pregnen-(5)-on-(20) (Daus, Hirschmann, Am. Soc. 75 [1953] 3840; s. a. Parke, Davis & Co., U.S.P. 2397 424, 2397 425 [1940]).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin ist 5α -Pregnandiol-(β .20 β_F) als Hauptprodukt erhalten worden (Pearlman, J. biol. Chem. 166 [1946] 473, 475; vgl. Butenandt, Fleischer, B. 68 [1935] 2094). Beim Erwärmen mit Natrium (Überschuss) und Äthanol entsteht Pregnen-(5)-diol-(β .20 α_F) (Wieland, Miescher, Helv. 32 [1949] 1922, 1928). Beim Erhitzen mit Hydrazin und Äthanol. Natriumäthylat auf 180° bilden sich Pregnen-(5)-ol-(β) und geringe Mengen Pregnen-(5)-ol-(3α); bei einem Versuch ist neben diesen Verbindungen Bis-[β -hydroxy-pregnen-(5)-yliden-(20)]-hydrazin erhalten worden (Barton, Holness, Klyne, Soc. 1949 2456, 2458). Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und Alkalihydroxyd in Diäthylenglykol oder in Triäthylenglykol auf 200° entsteht Pregnen-(5)-ol-(β) mit ca. 80%ig. Ausbeute (Huang-Minlon, Am. Soc. 71 [1949] 3301, 3302).

Beim Behandeln mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid wird β -Acetoxy-23t(?)-phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.20)-on-(20) (F: $184-186^\circ$) erhalten (Schering A.G., D.R.P. 737 023 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 580).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4) bilden sich β .20-Diacetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqcis*) und geringere Mengen β .20-Diacetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*) (Fieser, Huang-Minlon, Am. Soc. 71 [1949] 1840, 1842).

Biochemische Umwandlungen.

Überführung in Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) durch Schütteln mit dehydrierenden Bakterien in sterilisiertem Hefe-Wasser in Gegenwart von Na_2HPO_4 und KH_2PO_4 unter Sauerstoff: Mamoli, B. 71 [1938] 2701, 2702; Ercoli, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna 1 [1940] 279.

Nachweis und Bestimmung.

Oxim und Azin s. S. 957; Semicarbazon s. S. 958.

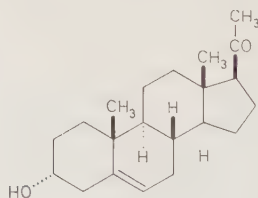
β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) ist aus Lösungen mit Digitonin fällbar (Fernholz, Z. physiol. Chem. 232 [1935] 97, 98; s. dazu Haslam, Klyne, Biochem. J. 55 [1953] 340, 342).

Farbreaktionen beim Behandeln mit 1.3-Dinitro-benzol und Äthanol. KOH: McCullagh, Schneider, Emery, Endocrinology 27 [1940] 71, 75; beim Behandeln mit Natrium-[4-hydroxy-benzol-sulfonat-(1)] und Phosphorsäure: Bachmann, J. biol. Chem. 131 [1939] 463, 465; beim Erwärmen einer essigsauren Lösung mit Furfural und wss. H_2SO_4 : Munson et al., J. biol. Chem. 176 [1948] 73, 77.

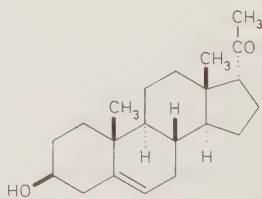
Polarographische Bestimmung nach Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-hydrazid-chlorid: Wolfe, Hershberg, Fieser, J. biol. Chem. 136 [1940] 653, 683.

Isotopenhaltige Präparate.

β -Hydroxy-[21- ^{14}C]pregnen-(5)-on-(20) enthaltendes β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) ist aus dem entsprechend markierten β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)-Präparat (S. 954) durch Erwärmen mit K_2CO_3 und wss. Methanol erhalten worden (MacPhillamy, Scholz, J. biol. Chem. 178 [1949] 37, 39).



XIII



XIV

c) (10R)-3*t*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *α* -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 *β* -acetyl-gonen-(5), 3 *α* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 *α* -hydroxypregn-5-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel XIII.

B. Neben 3 *β* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) bei partieller Hydrierung von Pregnen-(5)-dion-(3.20) in Äthanol an Raney-Nickel (Butenandt, Heusner, B. 72 [1939] 1119, 1120). Nadeln (aus wss. A.); F: 148–152°. $[\alpha]_D^{20}$: +54,5° [A.].

3 *α* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) ist aus Lösungen mit Digitonin nicht fällbar.

d) (10R)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*t*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *β* -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 *α* -acetyl-gonen-(5), 3 *β* -Hydroxy-17 *β* H-pregnen-(5)-on-(20), 3 *β* -hydroxy-17 *β* H-pregn-5-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel XIV.

B. In geringer Menge neben 3 *β* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) und anderen Verbindungen beim Erwärmen von 3 *β* -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) mit ($\pm$)-2-Chlor-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. NaOH (Yarnall, Wallis, J. org. Chem. 4 [1939] 270, 276, 281; s. a. Merck & Co. Inc., U.S.P. 2123217 [1937]). Durch Erwärmen von 3 *β* -Acetoxy-17 *β* H-pregnen-(5)-on-(20) mit $KHCO_3$ und wss. Methanol (Butenandt, Schmidt-Thomé, Paul, B. 72 [1939] 1112, 1118). Bildung beim Erwärmen von 3 *β* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) mit methanol. KOH sowie Trennung von 3 *β* -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20): Butenandt, Fleischer, B. 70 [1937] 96, 100.

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 172–173° (Bu., Fl.), 170–172° [unkorr.] (Bu., Sch.-Th., Paul). Bei 110–120°/0,08 Torr sublimierbar (Bu., Fl.). $[\alpha]_D^{20}$: –140,5° [A.] (Bu., Fl.).

Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO_3 in Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) (Bu., Sch.-Th., Paul, l. c. S. 1114; Schering A.G., D.R.P. 717894 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 588). Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol wird 17 *β* H-Pregnen-(4)-dion-(3.20) erhalten (Bu., Sch.-Th., Paul). 17 *β* H-Pregnen-(4)-dion-(3.20) bildet sich auch beim Behandeln mit Corynebacterium mediolanum in sterilisiertem Hefe-Wasser in Gegenwart von Na_2HPO_4 und KH_2PO_4 an der Luft (Schering A.G., D.R.P. 731670 [1939]; D.R.P. Org. Chem. 3 589).

3 *β* -Hydroxy-17 *β* H-pregnen-(5)-on-(20) ist aus Lösungen mit Digitonin nicht fällbar (Bu., Fl.).

3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{34}O_2$.

(10R)-3*c*-Methoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *β* -Methoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 *β* -methoxypregn-5-en-20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 3 *β* -[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-pregnen-(5)-on-(20) mit Methanol (Butenandt, Grosse, B. 70 [1937] 1446, 1449). Durch Behandeln einer Lösung von 3 *β* -Methoxy-20-methyl-21 *ξ* -phenyl-pregnadien-(5.20) (F: 166–169°) in Chloroform mit Brom (1 Mol) und anschliessend mit Ozon und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (Heyl, Herr, Centolella, Am. Soc. 71 [1949] 247, 248). Durch Behandeln einer Lösung von 6 *β* -Methoxy-20-methyl-21.21-diphenyl-3 *α* .5 *α* -cyclo-pregnen-(20) in Tetrachlormethan mit Ozon und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methanol unter Zusatz von Schwefelsäure (Riegel, Meyer, Am. Soc. 68 [1946] 1097, 1099).

Krystalle (aus wss. Acn. oder wss. Me.); F: 124–125° (Heyl, Herr, Ce.), 123–124° (Bu., Gr.). $[\alpha]_D^{18}$: +18° [$CHCl_3$; c = 1] (Bu., Gr.).

Semicarbazon s. S. 958.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

a) (10R)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*t*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*cH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *β* -Acetoxy-14 *β* .17 *β* H-pregnen-(5)-on-(20), 3 *β* -acetoxy-14 *β* .17 *β* H-pregn-5-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel II.

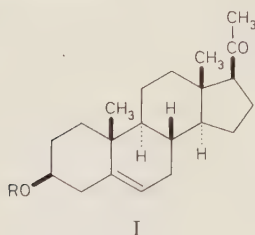
B. Durch Hydrierung von 3 *β* -Acetoxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20) in Äthanol an

Palladium/Calciumcarbonat (Plattner, Heusser, Segre, Helv. 31 [1948] 249, 255).

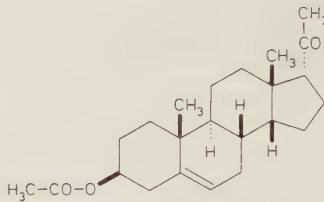
Kristalle (aus Me.); F: 158–159° [korrigiert]. Im Hochvakuum bei 120° sublimierbar. $[\alpha]_D^{17}$: -19,3° [CHCl₃; c = 0,1]; $[\alpha]_D^{17}$: -16,2° [CHCl₃; c = 0,7].

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-5 α .14 β .17 β H-pregnanon-(20) (Pl., Heu., Se., l. c. S. 256).

Oxim s. S. 957.



I



II

b) (10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradeca-hydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-pregn-5-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

Bildungsweisen.

Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit Dimethylcadmium in Äther (Glidden Co., U.S.P. 2342147 [1941]). Durch Umsetzung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonitril-(17 β) oder von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-diäthylamid (nicht näher beschrieben) mit Methylmagnesiumjodid. Hydrolyse und Acetylierung (I.G. Farbenind., D.R.P. 743159 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 609; Winthrop Chem. Co., U.S.P. 2247147 [1937]).

Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (Ehrenstein, J. org. Chem. 4 [1939] 506, 515). Durch Erwärmen von 3 β -Methoxy-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid und Toluol-sulfonsäure-(4) (Heyl, Herr, Centolella, Am. Soc. 71 [1949] 247, 249). Durch Erhitzen von 5-Chlor-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) mit N,N-Dimethyl-anilin (Meystre et al., Helv. 29 [1946] 627, 633). Durch Erwärmen einer Lösung von 21-Chlor-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) in Essigsäure mit Zink-Pulver (CIBA, Schweiz. P. 222689 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]). Durch partielle Hydrierung von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) in Äthanol an Raney-Nickel (CIBA, U.S.P. 2333202 [1937]) oder an Palladium/Bariumsulfat (Parke, Davis & Co., U.S.P. 2352851 [1941]). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) mit Zink-Pulver und Essigsäure (Parke, Davis & Co., U.S.P. 2352852 [1941]). Beim Erhitzen von 3 β .20 α F-Di-acetoxy-17 β H-pregnen-(5)-ol-(17) (?) (E III 6 6464) mit Zink-Pulver unter 0,03 Torr auf 180° (Fieser, Huang-Minlon, Am. Soc. 71 [1949] 1840, 1841; vgl. Butenandt, Schmidt-Thomé, Paul, B. 72 [1939] 1112, 1117).

Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestan in Essigsäure mit Na₂Cr₂O₇ und wss. H₂SO₄ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure (Fujii, Matsukawa, J. pharm. Soc. Japan 56 [1936] 158, 159; dtsh. Ref. S. 24; C. 1936 II 1354). Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-20-methyl-21.21-diphenyl-5 α -pregnen-(20) in Chloroform und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver (Butenandt, Westphal, Cobler, B. 67 [1934] 1611, 1616). Durch Behandeln einer Lösung von 6 β -Methoxy-20-methyl-21.21-diphenyl-3 α .5 α -cyclo-pregnen-(20) in Tetrachlormethan mit Ozon und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkacetat, Essigsäure und Acetanhydrid (Riegel, Meyer, Am. Soc. 68 [1946] 1097, 1099).

Trennung von anderen Oxo-Verbindungen über das Trimethylammonioacetyl-hydrazonchlorid: CIBA, U.S.P. 2172590 [1938]; über die Verbindung mit Digitonin: Schering Corp., U.S.P. 2221826 [1938].

Physikalische Eigenschaften.

Kristalle (aus wss. A., aus wss. Me., aus Bzl. + Hexan, aus A., aus Ae. + Pentan, aus A., aus E. oder aus Acn. + Me.) (Butenandt, Westphal, Cobler, B. 67 [1934] 1611, 1616; Fujii, Matsukawa, J. pharm. Soc. Japan 56 [1936] 158, 159; dtsh. Ref. S. 24; Miescher,

Kägi, *Helv.* **22** [1939] 184, 193; *Ehrenstein*, *J. org. Chem.* **4** [1939] 506, 515; *Hegner*, *Reichstein*, *Helv.* **24** [1941] 828, 835; *Riegel*, *Meyer*, *Am. Soc.* **68** [1946] 1097, 1099; *Marker*, *Am. Soc.* **69** [1947] 2395, 2397; *Barton*, *Cox*, *Soc.* **1948** 783, 791). *F*: 149–150° [korr.] (*Wettstein*, *Helv.* **23** [1940] 1371, 1374), 148,5–149,5° (*Mie.*, *Kägi*, *l. c.* S. 193), 146–149° (*Rie.*, *Meyer*), 147–148° [korr.] (*Fu.*, *Ma.*), 146–148° (*Mar.*), 147–147,5° [korr.] (*Ruzicka*, *Fischer*, *Helv.* **20** [1937] 1291, 1297), 147° [unkorr.] (*Ba.*, *Cox*), 146° bis 147° [unkorr.] (*Bu.*, *We.*, *Co.*), 144,5–146,5° [Block] (*Eh.*). $[\alpha]_D^{20}$: +22° [*A.*] (*We.*); $[\alpha]_D^{25}$: -22° [*A.*; *c* = 1] (*Fieser*, *Huang-Minlon*, *Am. Soc.* **71** [1949] 1840, 1841); $[\alpha]_D^{25}$: +14° [*CHCl*₃; *c* = 2–5] (*Ba.*, *Cox*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert*, *H. Röpke*, *Steroid-Spektrenatlas* [Berlin 1965] Nr. 384.

Chemisches Verhalten.

Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30%ig) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH wird 3 β .5.6 β -Trihydroxy-5 α -pregnanon-(20) erhalten (*Ehrenstein*, *J. org. Chem.* **4** [1939] 506, 515, **13** [1948] 214, 219). Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit einem Gemisch von K₂S₂O₈, K₂SO₄, Schwefelsäure und Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure und anschliessenden Erwärmen mit äthanol. KOH entsteht Androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) (*Marker*, *Am. Soc.* **62** [1940] 2543, 2546).

Beim Erwärmen mit KMnO₄ (2 Mol) in wss. Essigsäure bilden sich 3 β -Acetoxy-5.6 α -epoxy-5 α -pregnanon-(20), 5.6 α -Dihydroxy-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) und 5-Hydroxy-3 β -acetoxy-5 α -pregnandion-(6.20) (*Ehrenstein*, *Decker*, *J. org. Chem.* **5** [1940] 544, 557). Bei 24-stdg. Erwärmen mit Blei(IV)-acetat (3 Mol) in Essigsäure in Gegenwart von wenig Acetanhydrid auf 70° sind 3 β .21-Diacetoxy-pregnen-(5)-on-(20) und geringe Mengen einer Verbindung C₂₇H₃₈O₇ (*F*: 182–185° [korr.]; möglicherweise 3 β .17.21-Triacetoxypregnen-(5)-on-(20)) erhalten worden (*Reichstein*, *Montigel*, *Helv.* **22** [1939] 1212, 1218).

Beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen AlCl₃ und wss. HBr entsteht 5.6 β .17-Tribrom-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) (*S.* 634) (*Plattner*, *Heusser*, *Boyce*, *Helv.* **31** [1948] 603, 609; *Fieser*, *Huang-Minlon*, *Am. Soc.* **71** [1949] 1840, 1842). Beim Behandeln mit 3 Mol Brom in Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen wss. HBr bildet sich 5.6 β .17.21-Tetrabrom-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) (*Marker et al.*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1276, 1278; *Julian*, *Karpel*, *Am. Soc.* **72** [1950] 362, 365; *Heusser et al.*, *Helv.* **33** [1950] 2229, 2235). Beim Behandeln mit Jod (4 Mol) in Methanol und mit wss. KOH bei Raumtemperatur wird 3 β -Hydroxy-20-oxo-pregnen-(5)-säure-(21) erhalten (*Goldschmidt*, *Middelbeek*, *Boasson*, *R.* **60** [1941] 209, 210); beim Behandeln einer Lösung in Dioxan mit einer wss. Lösung von Jod (6 Mol) und KI und mit wss. KOH, zuletzt bei 80°, und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. KOH entsteht 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β) (*Marker*, *Wagner*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1842).

Beim Behandeln mit Essigsäure und wss. NaNO₂ und anschliessenden Erwärmen bildet sich 3 β -Acetoxy-20-oxo-pregnen-(5)-al-(21) (nicht näher beschrieben) (*Schering A.G.*, D.R.P. 709617 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 578).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin, Behandlung des erhaltenen Hydrierungsprodukts mit methanol. KOH bei Siedetemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure entsteht 5 α -Pregnandion-(3.20) (*Butenandt*, *Fleischer*, *B.* **68** [1935] 2094, 2097). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung der vom Platin befreiten Reaktionslösung mit CrO₃ in Essigsäure sind 3 β -Acetoxy-5 α -pregnanon-(20) und geringe Mengen 3 β -Acetoxy-5 β -pregnanon-(20) erhalten worden (*Plattner*, *Heusser*, *Angliker*, *Helv.* **29** [1946] 468, 470).

Geschwindigkeit der Solvolyse in methanol. KOH bei 16–18°: *Petit*, *Pesez*, *Bl.* **1947** 706.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther und Erwärmen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches in Benzol entsteht 20-Methyl-pregnen-(5)-diol-(3 β .20) (*Marker et al.*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1276, 1278). Beim Erwärmen mit Brom-essigsäure-äthylester (Überschuss) und Zink in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit K₂CO₃ und wss. Methanol ist 3 β .20-Dihydroxy-24-nor-20 ξ H-cholen-(5)-säure-(23) (*F*: 202–204° [korr.]) erhalten worden (*Ruzicka*, *Plattner*, *Pataki*, *Helv.* **25** [1942] 425, 429).

Nachweis.

Oxim s. S. 957; Semicarbazon s. S. 959.

Fällbarkeit mit Digitonin: *Haslam*, *Klyne*, *Biochem. J.* **55** [1953] 340, 343.

Farbreaktionen beim Behandeln mit Benzaldehyd und Schwefelsäure: *Scherrer*, *Helv.* **22** [1939] 1329, 1338; mit Furfural und Schwefelsäure: *Woker, Antener*, *Helv.* **22** [1939] 1309, 1319.

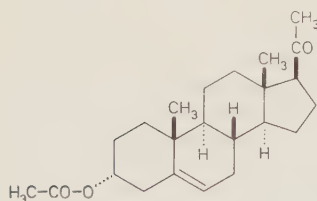
Isotopenhaltige Präparate.

3β -Acetoxy-[21-¹⁴C]pregnen-(5)-on-(20) enthaltendes 3β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) ist beim Erwärmen von 3β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit ¹⁴C enthaltendem Methylcadmiumjodid in Äther und Benzol hergestellt worden (*MacPhailamy, Scholz*, *J. biol. Chem.* **178** [1949] 37, 38).

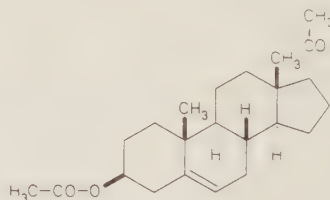
c) (10R)-3 β -Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 α -acetoxy-pregn-5-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 3 α -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt, Heusner*, *B.* **72** [1939] 1119).

Krystalle (aus wss. A.); F: 147°. [α]_D²⁰: +57,2° [Lösungsmittel nicht angegeben].



III



IV

d) (10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17t-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-17 β H-pregn-5-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid (*Butenandt, Fleischer*, *B.* **70** [1937] 96, 101): Durch Erhitzen von 3 β .20 β F-Diacetoxy-pregnen-(5)-ol-(17) mit Zink-Pulver unter 0,01 Torr auf 120° (*Butenandt, Schmidt-Thomé, Paul*, *B.* **72** [1939] 1112, 1117) oder unter 0,03 Torr auf 180° (*Fieser, Huang-Minlon*, *Am. Soc.* **71** [1949] 1840, 1841; s. a. *Schering A.G.*, D.R.P. 737 420 [1939]; D.R.P. Org. Chem. **3** 614). Durch Erhitzen von 3 β .20 β F-Diacetoxy-pregnen-(5)-ol-(17) oder von 3 β .20 α F-Diacetoxy-pregnen-(5)-ol-(17) mit Zink-Pulver in Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 241 645 [1939]; D.R.P. 737 570 [1940]; D.R.P. Org. Chem. **3** 697; U.S.P. 2372 841 [1940]).

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 170–171° (*Bu., Fl.*), 167–168° (*Fie., Hu.-Mi.*). [α]_D²⁰: –126° [*A.*] (*Bu., Fl.*); [α]_D²⁵: –123° [*A.*; c = 1] (*Fie., Hu.-Mi.*). In Äthanol schwerer löslich als 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (S. 954) (*Bu., Fl.*).

3-Propionyloxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

(10R)-3c-Propionyloxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Propionyloxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -(propionyloxy)pregn-5-en-20-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel I (R = CO-C₂H₅) auf S. 954.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) mit Propionsäure-anhydrid (*Marker et al.*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1276, 1278).

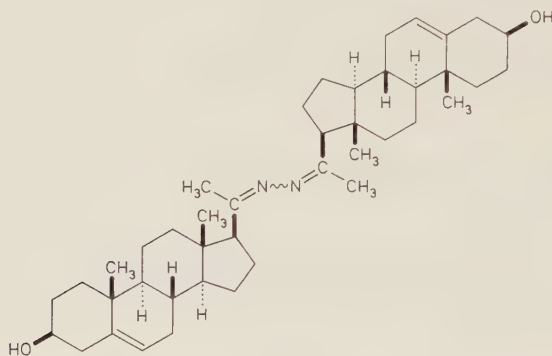
Krystalle (aus Me.); F: 119–120°.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetimidoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{33}NO$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetimidoyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20)-imin, 20-imino-pregn-5-en-3 β -ol $C_{21}H_{33}NO$, Formel V (X = H).

B. Durch Erwärmen von 20 ξ Chloramino-3 β -acetoxy-pregnen-(5) mit Natriumäthylat in Äthanol (*I.G. Farbenind.*, *Brit. P.* 508 804 [1938]; s. a. *Ehrhart, Ruschig, Aumüller*,

Krystalle (aus E. + Acn.), F: 290—295° (Co., Ba., Lie.); Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me.), F: 266—269° [unkorr.] (Ba., Ho., Kl.). In Benzol schwer löslich (Ba., Ho., Kl.).



VIII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{35}N_3O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-semicarbazono-äthyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -hydroxypregn-5-en-20-one semicarbazone $C_{22}H_{35}N_3O_2$, Formel IX (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) (Schering A.G., D.R.P. 699 309 [1934]; D.R.P. Org. Chem. 3 584; U.S.P. 2 232 438 [1939]).

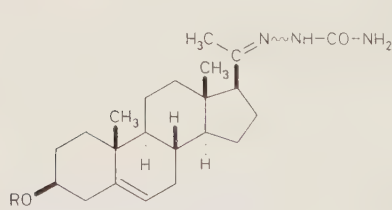
F: 238—240°.

3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{37}N_3O_2$.

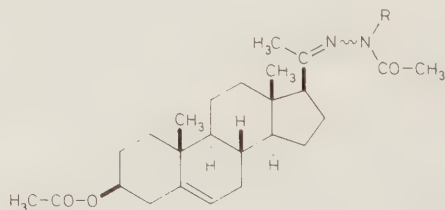
(10R)-3c-Methoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-semicarbazono-äthyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Methoxy-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -methoxypregn-5-en-20-one semicarbazone $C_{23}H_{37}N_3O_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Aus 3 β -Methoxy-pregnen-(5)-on-(20) (Heyl, Herr, Centolella, Am. Soc. 71 [1949] 247, 248).

Krystalle (aus Me. + $CHCl_3$); F: 235—237°.



IX



X

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-acetylhydrazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{38}N_2O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-acetylhydrazono-äthyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)-acetylhydrazon, 3 β -acetoxypregn-5-en-20-one acetylhydrazone $C_{25}H_{38}N_2O_3$, Formel X (R = H).

B. Aus 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) und Essigsäure-hydrazid in Äthanol (Turner, Am. Soc. 69 [1947] 875, 876).

Krystalle (aus A.); F: 204—206°.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-diacetylhydrazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{40}N_2O_4$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-diacetylhydrazono-äthyl]- (8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)-diacetylhydrazon, 3 β -acetoxypregn-5-en-20-one diacetylhydrazone $C_{27}H_{40}N_2O_4$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon mit Acetanhydrid und Pyridin (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875, 876). Neben geringen Mengen 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)-acetylhydrazon beim Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon mit Acetanhydrid und Essigsäure (Tu.).

F: 122—123°.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{37}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-semicarbazono-äthyl]- (8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -acetoxypregn-5-en-20-one semicarbazone $C_{24}H_{37}N_3O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (Butenandt, Westphal, Cobler, B. **67** [1934] 1611, 1616; Hershberg, J. org. Chem. **13** [1948] 542, 545).

Nadeln (aus wss. A.) (Bu., We., Co.; Fujii, Matsukawa, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 158, 159; dtsh. Ref. S. 24; C. **1936** II 1354). F: 265—266° [korr.; Zers.] (He.), 265° [korr.; Zers.] (Fu., Ma.), 262—263° [Zers.] (Bu., We., Co.).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{31}ClO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-chloracetyl- (8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Chlor-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), 21-chloro-3 β -hydroxypregn-5-en-20-one $C_{21}H_{31}ClO_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erwärmen von 21-Chlor-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) mit wss.-äthanol. HCl (Steiger, Reichstein, Helv. **20** [1937] 1164, 1174). Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-21-diazo-pregnen-(5)-on-(20) mit HCl in Äther (Reich, Reichstein, Helv. **22** [1939] 1124, 1128).

Nadeln (aus A.) (St., Rei.). F: 165—167° [korr.] (Reich, Rei.), 162—164° (St., Rei.). Bei 180°/0,02 Torr sublimierbar (St., Rei.).

Beim Behandeln mit ammoniakal. wss. Silbersalz-Lösung bei Raumtemperatur wird Silber abgeschieden (St., Rei.). Überführung in Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) durch Behandeln mit Brom in Chloroform, Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure und Erhitzen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure; CIBA, Schweiz. P. 215138 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]. Beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure bei Raumtemperatur ist 21-Chlor-pregnen-(4)-trion-(3.6.20) erhalten worden (St., Rei.). Beim Erwärmen einer Lösung in Dioxan mit Zink-Pulver und wss. HCl entsteht 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) (CIBA, Schweiz. P. 215139 [1937]; U.S.P. 2229818 [1938]). Beim Erwärmen mit Kaliummethyllat in Methanol, Ansäuern mit wss. H₂SO₄ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin bilden sich 3 β -Acetoxy-17 α -methyl-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-methylester und geringere Mengen 3 β -Acetoxy-17 β -methyl-androsten-(5)-carbonsäure-(17 α)-methylester (Plattner, Heusser, Boyce, Helv. **31** [1948] 603, 607; Heusser, Engel, Plattner, Helv. **33** [1950] 2237, 2239).

21-Chlor-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) ist aus Lösungen mit Digitonin fällbar (St., Rei.).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{33}ClO_3$.

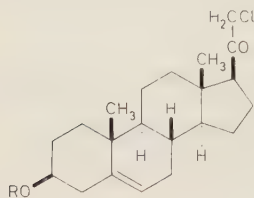
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-chloracetyl- (8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Chlor-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-chloropregn-5-en-20-one $C_{23}H_{33}ClO_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit Di-

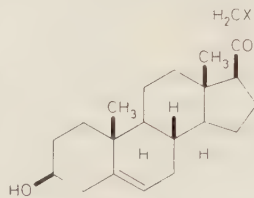
azomethan in Äther (*Steiger, Reichstein, Helv. 20* [1937] 1164, 1174). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-21-diazo-pregnen-(5)-on-(20) mit HCl in Äther bei 0° (*St., Rei.*). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-21-[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-pregnen-(5)-on-(20) mit Tetramethylammonium-chlorid in Aceton (*Reichstein, Schindler, Helv. 23* [1940] 669, 674).

Nadeln (aus A.); F: 157—158° [korr.] (*St., Rei.*), 155—156° [korr.] (*Rei., Sch.*). Im Hochvakuum sublimierbar (*St., Rei.*).

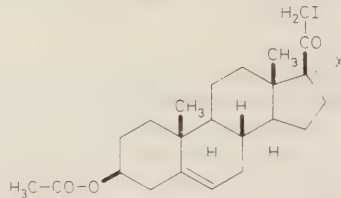
Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und wss. Essigsäure oder mit Alkalijodid in Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (*CIBA, Schweiz. P. 222 689* [1937]; U.S.P. 2229 818 [1938]).



XI



XII



XIII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{31}BrO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-bromacetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Brom-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), 21-bromo-3 β -hydroxypregn-5-en-20-one $C_{21}H_{31}BrO_2$, Formel XII (X = Br).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-21-diazo-pregnen-(5)-on-(20) mit HBr in Äther (*Reich, Reichstein, Helv. 22* [1939] 1124, 1129). Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-21-[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-pregnen-(5)-on-(20) mit NaBr in Methanol (*Reichstein, Schindler, Helv. 23* [1940] 669, 674).

Krystalle (aus Acn. + Ae.); F: 159—159,5° [korr.] (*Reich, Rei.*), 149—151° (*Rei., Sch.*).

Beim Erwärmen mit Natrium-phenolat in Aceton und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 21-Phenoxy-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (*Heusser, Engel, Plattner, Helv. 32* [1949] 2475, 2477). Beim Erwärmen mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH bildet sich [3 β -Hydroxy-20-oxo-pregnen-(5)-yl-(21)]-malonsäure (*Plattner, Heusser, Oeschger, Helv. 29* [1946] 253, 255).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{31}IO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-jodacetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Jod-3 β -hydroxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-21-iodopregn-5-en-20-one $C_{21}H_{31}IO_2$, Formel XII (X = I).

B. Durch Behandeln des Natrium-Salzes des 2.4-Dioxo-4-[3 β -hydroxy-androsten-(5)-yl-(17 β)]-buttersäure-äthylesters mit Jod in Methanol bei -15° und anschliessend mit wss. KOH (*Ruschig, B. 88* [1955] 878, 882; *Farbw. Hoechst, U.S.P. 2554 473* [1949]).

Krystalle (aus Me. + W.) (*Ru.*). F: 155—156° [unkorr.; Zers.] (*Farbw. Hoechst*), 153° [unkorr.; Zers.] (*Ru.*).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{33}IO_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-jodacetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Jod-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-iodopregn-5-en-20-one $C_{23}H_{33}IO_3$, Formel XIII (X = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-21-[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-pregnen-(5)-on-(20) mit NaI in Aceton (*Reichstein, Schindler, Helv. 23* [1940] 669, 673).

Nadeln (aus wss. Me.), F: 140—141° (*Djerassi, Lenk, Am. Soc. 75* [1953] 3493, 3495); Krystalle (aus Ae. + Pentan), F: 129—131° (*Rei., Sch.*). $[\alpha]_D^{25}$: +63° [$CHCl_3$] (*Dj., Lenk*).

17-Brom-3-acetoxy-10.13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}BrIO_3$.

(10R)-17t-Brom-3c-acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-jodacetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 α -Brom-3 β -acetoxy-10.13-dimethyl-17 β -jodacetyl-gonen-(5), 17-Brom-21-jod-3 β -acetoxy-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-17-bromo-21-iodopregn-5-en-20-one $C_{23}H_{32}BrIO_3$, Formel XIII (X = Br).

B. Durch 24-stdg. Behandeln einer Lösung von 5.6 β .17.21-Tetrabrom-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) in Benzol mit NaI in Äthanol (Julian, Karpel, Am. Soc. 72 [1950] 362, 365; vgl. Parke, Davis & Co., U.S.P. 2359773, 2369065 [1941]; Schering Corp., U.S.P. 2409043 [1940]).

F: 158° [Zers.] (Ju., Ka.). $[\alpha]_D^{25}$: -54° [CHCl₃] (Ju., Ka.).

Beim Erwärmen mit wss.-methanol. KOH bilden sich 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20)-seqcis)-säure-(21) und 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20)seqtrans)-säure-(21) (Romo, Romo de Vivar, Am. Soc. 79 [1957] 1118, 1120; s.a. Marker et al., Am. Soc. 64 [1942] 1276, 1279; Sondheimer et al., Am. Soc. 77 [1955] 4145, 4148).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{32}O_2$.

(10S)-3t-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-5 β -gonen-(11), 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(11)-on-(20), 3 α -hydroxy-5 β -pregn-11-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 α -Acetoxy-5 β -pregnen-(11)-on-(20) mit methanol. KOH bei 15° (v. Euw, Lardon, Reichstein, Helv. 27 [1944] 821, 837). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3 α -Acetoxy-5 β -cholen-(11)-säure-(24)-methylester mit Brom in Essigsäure, Erwärmen des gebildeten Dibromids mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Reichstein, U.S.P. 2387706 [1943]).

Nadeln (aus Acn. + Ae.); F: 125—126° [korr.] (v. Euw, La., Rei.).

Überführung in 5 β -Pregnen-(11)-dion-(3.20) durch Behandlung mit CrO₃ in Essigsäure: v. Euw, La., Rei.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

(10S)-3t-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-5 β -pregnen-(11)-on-(20), 3 α -acetoxy-5 β -pregn-11-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 12 α -[9.10-Dioxo-9.10-dihydro-anthracen-carbonyl-(2)-oxy]-3 α -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) unter 0,05 Torr auf 290° (v. Euw, Lardon, Reichstein, Helv. 27 [1944] 821, 836).

Kristalle (aus Me. oder PAe.); F: 136—137° [korr.] (v. Euw, La., Rei.). IR-Absorption: Jones et al., Am. Soc. 70 [1948] 2024, 2028.

Beim Behandeln einer Lösung in Aceton mit N-Brom-acetamid (2 Mol), Natriumacetat und wss. Essigsäure entsteht 12 α -Brom-11 β -hydroxy-3 α -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) (v. Euw, La., Rei., l.c. S. 838).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{14} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{32}O_2$.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{14} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

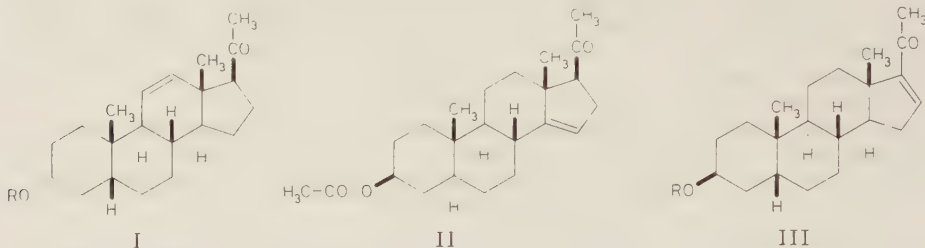
(10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(5tH.8cH.9tH)- Δ^{14} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-5 α -gonen-(14), 3 β -Acetoxy-5 α -pregnen-(14)-on-(20), 3 β -acetoxy-5 α -pregn-14-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel II.

B. Durch Erhitzen von 14-Hydroxy-3 β -acetoxy-5 α .14 β .17 β H-pregnanon-(20) mit

$POCl_3$ und Pyridin auf 130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (*Plattner et al.*, *Helv.* **30** [1947] 395, 402).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: $102-103^\circ$ [korrt.]. $[\alpha]_D^{20}$: $+36,4^\circ$ [$CHCl_3$; c = 1].

Überführung in 3β -Acetoxy- 5α -pregnanon-(20) durch Hydrierung in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in Essigsäure: *Pl. et al.*, l. c. S. 402.



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{32}O_2$.

a) (10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-5 β -gonen-(16), 3 β -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -hydroxy-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20) mit äthanol. KOH (*Marker, Rohrmann*, *Am. Soc.* **62** [1940] 521, 523). Durch Erhitzen von 17-Brom-3 β -hydroxy-5 β -pregnanon-(20) (?) (F: $169-171^\circ$ [S. 629]) mit Pyridin (*Marker, Crooks, Wagner*, *Am. Soc.* **64** [1942] 210, 213). Beim Behandeln einer Lösung von Pseudosarsasapogenin ((25S)-5 β -Furosten-(20(22))-diol-(3 β .26)) in Chloroform mit Ozon und anschließenden Behandeln mit Essigsäure unter Einleiten von Wasserdampf (*Marker, Jones, Krueger*, *Am. Soc.* **62** [1940] 2532, 2536). Beim Erwärmen einer Lösung von Di-O-acetyl-pseudosarsasapogenin in Essigsäure mit wss. H_2O_2 (30 %ig) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Marker, Jones, Wittbecker*, *Am. Soc.* **64** [1942] 468). Beim Behandeln von Di-O-acetyl-dihdropseudosarsasapogenin ((25S)-3 β .26-Diacetoxy-5 β .20 α (?)H.22 α (?)H-furostan) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Marker*, *Am. Soc.* **62** [1940] 3350, 3351). Beim Erhitzen von O-Acetyl-sarsasapogenin ((25S)-3 β -Acetoxy-5 β -spirostan) mit Acetanhydrid auf 200° , Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Ma.*, l. c. S. 3351).

Lösungsmittelhaltige Nadeln (aus A.), F: $207-209^\circ$ (*Marker, Rohrmann*, *Am. Soc.* **62** [1940] 521, 523); Krystalle (aus Ae. + Pentan), F: $188-190^\circ$ (*Ma.*, l. c. S. 3351); Krystalle (aus Me.), F: $186-188^\circ$ [Kofler-App.] (*Wall, Kenney, Rothman*, *Am. Soc.* **77** [1955] 5665, 5668), $185-187^\circ$ (*Wall, Serota*, *J. org. Chem.* **24** [1959] 741).

Überführung in 5 β -Pregnen-(16)-dion-(3.20) durch Behandlung mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure: *Ma.*, *Ro.* Bei der Hydrierung in Äther an Palladium/Bariumsulfat ist 3 β -Hydroxy-5 β -pregnanon-(20) erhalten worden (*Wall, Ke.*, *Ro.*).

Semicarbazon s. S. 966.

b) (10S)-3t-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-5 β -gonen-(16), 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 3 α -hydroxy-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{21}H_{32}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Beim Behandeln von Di-O-acetyl-dihdropseudoeprisarsapogenin ((25S)-3 α .26-Diacetoxy 5 β .20 α (?)H.22 α (?)H-furostan) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Marker*, *Am. Soc.* **62** [1940] 3350, 3351). Beim Erhitzen von O-Acetyl-episarsasapogenin ((25S)-3 α -Acetoxy-5 β -spirostan) mit Acetanhydrid auf 200° , Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Ma.*).

Krystalle (aus Ae.); F: 194—196° (*Ma.*). IR-Absorption: *Jones et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2024, 2027, 2031, 2032.

Überführung in 5 β -Pregnen-(16)-dion-(3.20) durch Behandlung mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure: *Ma.* Bei der Hydrierung in Äthanol und Äther an Palladium/Bariumsulfat entsteht 3 α -Hydroxy-5 β -pregnanon-(20); bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin bildet sich 5 β -Pregndiol-(3 α .20 β_F) (*Ma.*). Beim Behandeln mit Natrium und Äthanol wird 5 β -Pregndiol-(3 α .20 α_F) erhalten (*Ma.*).

c) (10*S*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*H*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^{16} -tetradeca-
hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-5 α -gon-
en-(16), 3 β -Hydroxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-one
C₂₁H₃₂O₂, Formel V (R = H).

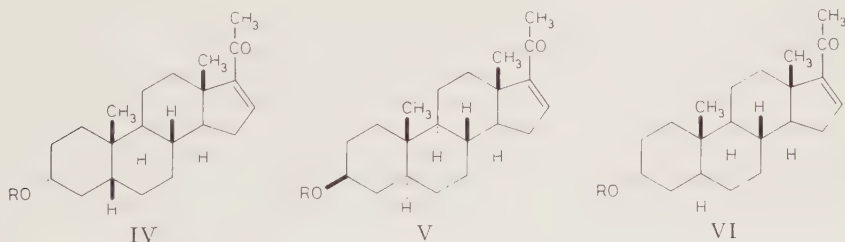
Isolierung aus dem Harn trächtiger Stuten: *Klyne, Schachter, Marrian*, Biochem. J. **43** [1948] 231, 233.

B. Durch Erhitzen von 17-Brom-3 β -hydroxy-5 α -pregnanon-(20)(?) (F: 93—96° [S. 630]) mit Pyridin (*Marker et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 2089, 2091). Aus 3 β -Acetoxy-16 β -[(*R*)-5-acetoxy-4-methyl-valeryloxy]-5 α -pregnanon-(20) beim Erwärmen mit äthanol. KOH, mit K₂CO₃ und Äthanol oder mit äthanol. HCl (*Marker et al.*, Am. Soc. **63** [1941] 774, 775). Beim Erwärmen einer Lösung von Di-*O*-acetyl-pseudotigogenin [(25*R*)-3 β .26-Diacetoxy-5 α -furosten-(20(22))] in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30 %ig) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Marker, Jones, Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 468). Beim Behandeln von Di-*O*-acetyl-dihydropseudotigogenin ((25*R*)-3 β .26-Diacetoxy-5 α .20 α (?)*H*. $\approx$ 22 α (?)*H*-furostan) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Marker, Turner*, Am. Soc. **62** [1940] 3003, 3005; *Marker*, Am. Soc. **62** [1940] 3350, 3352). Beim Erhitzen von *O*-Acetyl-tigogenin ((25*R*)-3 β -Acetoxy-5 α -spirostan) mit Acetanhydrid auf 200°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Marker*, Am. Soc. **62** 3351).

Krystalle (aus wss. A. oder Ae.); F: 205—207° [korr.] (*Klyne, Schachter, Marrian*, Biochem. J. **43** [1948] 231, 234), 202—204° (*Marker, Tu.*). [α]_D²⁰: +50,2° [A.; c = 1,4] (*Kl., Sch., Marr.*).

Überführung in 5 α -Pregnen-(16)-dion-(3.20) durch Behandlung mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure: *Marker, Tu.* Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Bariumsulfat entsteht 3 β -Hydroxy-5 α -pregnanon-(20) (*Marker, Tu.*). Beim Erwärmen mit Aluminium- $\approx$ isopropylat und Isopropylalkohol bildet sich 5 α -Pregnen-(16)-diol-(3 β .20 β_F) (*Marker et al.*, Am. Soc. **63** [1941] 779, 781).

3 β -Hydroxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20) ist aus Lösungen mit Digitonin fällbar (*Kl., Sch., Marr.*).



d) (10*S*)-3*t*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^{16} -tetradeca-
hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-5 α -gon-
en-(16), 3 α -Hydroxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20), 3 α -hydroxy-5 α -pregn-16-en-20-one
C₂₁H₃₂O₂, Formel VI (R = H) (in der Literatur auch als 3 α -Hydroxy-allopregn-
en-(16)-on-(20) und als Epiallopregnen-(16)-ol-(3)-on-(20) bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 3 α -Acetoxy-5 α -androsen-(16)-carbonitril-(17) mit Methyl- $\approx$ magnesiumbromid in Äther und anschliessendes Behandeln mit wss. Essigsäure (*Butenandt, Mamoli, Heusner*, B. **72** [1939] 1614, 1616). Beim Erhitzen von Pseudoepitigogenin ((25*R*)-5 α -Furosten-(20(22))-diol-(3 α .26)) mit Acetanhydrid, Behandeln des erhaltenen Di-*O*-acetyl-Derivats mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktions-

produkts mit Äthanol. KOH (*Marker*, Am. Soc. **62** [1940] 2621, 2623). Beim Behandeln von Di-*O*-acetyl-dihydropseudoepitigogenin ((25*R*)-3 α .26-Diacetoxy-5 α .20 α (?)*H*.22 α (?)*H*-furostan) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Äthanol. KOH (*Marker*, Am. Soc. **62** [1940] 3350, 3352). Beim Erhitzen von *O*-Acetyl-epitigogenin ((25*R*)-3 α -Acetoxy-5 α -spirostan) mit Acetanhydrid auf 200°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Äthanol. KOH (*Mar.*, l. c. S. 3351).

Krystalle (aus Dioxan oder Me.); F: 226° [unkorr.] (*Bu.*, *Mam.*, *Heu.*), 219—222° (*Mar.*, l. c. S. 3351). $[\alpha]_D^{25}$: +54° [$CHCl_3$] (*Bu.*, *Mam.*, *Heu.*). UV-Spektrum (Ae.): *Bu.*, *Mam.*, *Heu.*

Überführung in 5 α -Pregnen-(16)-dion-(3.20) durch Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure: *Bu.*, *Mam.*, *Heu.*; *Mar.*, l. c. S. 2624. Bei der Hydrierung in Äthanol und Äther an Palladium/Bariumsulfat sowie bei der Hydrierung in Äthanol an Platin entsteht 3 α -Hydroxy-5 α -pregnanon-(20) (*Mar.*, l. c. S. 2623).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{34}O_3$.

a) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*cH*.8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -acetoxy-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃) auf S. 962.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20) mit Acetanhydrid (*Marker*, *Crooks*, *Wagner*, Am. Soc. **64** [1942] 210, 213; *Marker*, *Jones*, *Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 468). Durch Erhitzen von 17-Brom-3 β -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) (?) (F: 152—154° [S. 630]) mit Pyridin (*Ma.*, *Cr.*, *Wa.*, l. c. S. 212). Aus 16 β .17-Dibrom-3 β -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) bei der Hydrierung in Pyridin enthaltendem Dioxan an Palladium/Bariumsulfat, beim Erhitzen mit Pyridin, beim Erwärmen mit NaI in Methanol sowie beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Essigsäure (*Marker*, *Wagner*, *Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 2093, 2094, 2095). Beim Erhitzen von Pseudosarsasapogenin ((25*S*)-5 β -Furosten-(20(22))-diol-(3 β .26)) mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure bei Raumtemperatur (*Marker*, *Rohrmann*, Am. Soc. **62** [1940] 521, 523) oder Behandeln des Reaktionsprodukts in Chloroform mit Ozon und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. Essigsäure unter Durchleiten von Wasserdampf (*Marker*, *Jones*, *Krueger*, Am. Soc. **62** [1940] 2532, 2535). Beim Behandeln von Di-*O*-acetyl-dihydropseudosarsasapogenin ((25*S*)-3 β .26-Diacetoxy-5 β .20 α (?)*H*.22 α (?)*H*-furostan) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure bei 25—28° (*Ma.*, *Ro.*, l. c. S. 525).

Tafeln (aus wss. Me. oder Me.); F: 144—146° (*Marker*, *Rohrmann*, Am. Soc. **62** [1940] 521, 523), 143—145° (*Marker*, *Crooks*, *Wagner*, Am. Soc. **64** [1942] 210, 213).

Beim Erwärmen mit wss. H₂O₂ (30 %ig) und Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-16 α .17-epoxy-5 β -pregnanon-(20) (*Marker*, *Jones*, *Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 468). Beim Behandeln einer Lösung in Dioxan mit einer wss. Lösung von KI und Jod (Überschuss) und mit wss. KOH, zuletzt bei 80°, bildet sich 3 β -Hydroxy-5 β -androst-16-en-17-carbonsäure-(17) (*Marker*, *Wagner*, Am. Soc. **64** [1942] 1842). Bei der Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure und anschließender Hydrolyse ist 3 β -Hydroxy-16.17-seco-5 β -androst-16-en-17-carbonsäure-(16.17) („3 β -Hydroxy-ätiobilansäure“) erhalten worden (*Marker*, *Rohrmann*, Am. Soc. **62** [1940] 521, 523). Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure entsteht 16 β .17-Dibrom-3 β -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) (*Marker*, *Wagner*, *Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 2093, 2094). Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol bildet sich 5 β -Pregnan-3 β .20 α -diol-(3 β .20 α) (*Ma.*, *Ro.*, l. c. S. 524).

Oxim s. S. 965; Semicarbazon s. S. 966.

b) (10*S*)-3*f*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*cH*.8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 3 α -acetoxy-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20) mit Acetanhydrid (*Marker*, Am. Soc. **62** [1940] 3350, 3351).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 96—99° (*Ma.*). IR-Spektrum (fester Film; 2—12,4 μ): *Furchgott*, *Rosenkrantz*, *Shorr*, J. biol. Chem. **167** [1947] 627, 628.

c) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*H*.8*c*H.9*H*.14*H*)- Δ^{16} -tetradeca-
hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -acetoxy-
5 α -pregn-16-en-20-one C₂₃H₃₄O₃, Formel V (R = CO-CH₃) auf S. 963.

B. Durch Erhitzen von β -3-Hydroxy-5 α -pregnen-(16)-(20) mit Acetanhydrid (*Marker, Turner*, Am. Soc. **62** [1940] 3003, 3005; *Marker, Jones, Wittbecker*, Am. Soc. **64** [1942] 468). Durch Erhitzen von 17-Brom- β -3-acetoxy-5 α -pregnanon-(20) (?) (F: 155° [S. 630]) mit Pyridin (*Marker et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 2089, 2091; s. a. *Plattner et al.*, *Helv.* **30** [1947] 385, 389). Durch Erwärmen von β -20-Diacetoxy-5 α -pregnen-(17(20)) (Gemisch der Stereoisomeren) mit *N*-Brom-succinimid und wenig Dibenzoylperoxyd in Tetrachlormethan (*Djerassi, Scholz*, J. org. Chem. **14** [1949] 660, 662).

Krystalle (aus Me., aus Aen. + Me. oder aus Hexan) (*Ma., Tu.; Pl. et al.*, l. c. S. 389; *Dj., Sch.*). F: 166–167° [korrr.; evakuierte Kapillare] (*Pl. et al.*, l. c. S. 389), 163–165° (*Ma. et al.*), 162–164° (*Ma., Tu.*), 161–163° [korrr.] (*Dj., Sch.*). Im Hochvakuum bei 150° sublimierbar (*Pl. et al.*, l. c. S. 389). $[\alpha]_D^{20}$: +42,2° [CHCl₃; c = 1] (*Pl. et al.*); $[\alpha]_D^{20}$: +43,6° [CHCl₃; c = 0,5] (*Dj., Sch.*). UV-Spektrum: *Plattner et al.*, *Helv.* **30** [1947] 386, 395, 396; s. a. *Dj., Sch.*

Beim Erwärmen mit wss. H_2O_2 (30%ig) und Essigsäure (*Ma., Jo., Wi.; Pl. et al.*, l. c. S. 387, 390) sowie beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform (*Pl. et al.*, l. c. S. 389) entsteht 3 β -Acetoxy-16 α ,17-epoxy-5 α -pregnanon-(20). Beim Erwärmen mit N-Brom-succinimid (1 Mol) in Tetrachlormethan unter Belichtung, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Pyridin und anschliessenden Behandeln mit Acetanhydrid ist 3 β -Acetoxy-5 α -pregnadien-(14.16)-on-(20) erhalten worden (*Pl. et al.*, l. c. S. 390). Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und Essigsäure bildet sich 3 β -Acetoxy-5 α -pregnanon-(20) (*Ma. et al.*).

Fällbarkeit mit Digitonin: *Haslam, Klyne*, Biochem. J. **55** [1953] 340, 343.

d) (10*S*)-3*t*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(5*H*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^{16} -tetradeca-
hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*x*-Acetoxy-5*x*-pregnen-(16)-on-(20), 3*x*-acetoxy-
5*x*-pregn-16-en-20-one C₂₃H₃₄O₃, Formel VI (R = CO-CH₃) auf S. 963.

B. Durch Erhitzen von 3 α -Hydroxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20) mit Acetanhydrid (*Butenandt, Mamoli, Heusner*, B. **72** [1939] 1614, 1616; *Marker*, Am. Soc. **62** [1940] 2621, 2624). Beim Behandeln von Di-*O*-acetyl-dihydropseudoepitigogenin ((25*R*)-3 α ,26-Di-acetoxy-5 α ,20 α (?)*H*,22 α (?)*H*-furostan) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (*Mar.*, l. c. S. 2624).

Kristalle (aus Me. oder wss. Me.); F: 159° [unkorr.] (Bu., Mam., Heu.), 157–159° (Mar.). $[\alpha]_D^{24}$: +57° [CHCl₃] (Bu., Mam., Heu.).

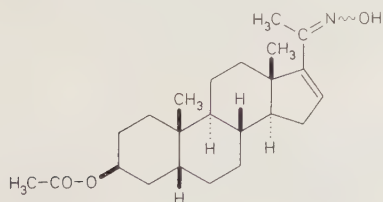
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- Δ^{13} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{35}NO_3$.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetohydroximoyl-(5*cH*.8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20)-oxim, 3 β -acetoxy-5 β -pregn-16-en-20-one oxime C₂₃H₃₅NO₃, Formel VII.

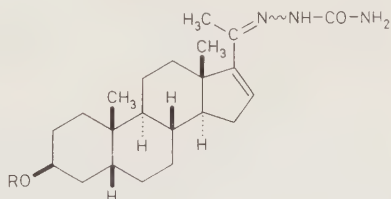
B. Aus 3β -Acetoxy- 5β -pregnen-(16)-on-(20) (*Parke, Davis & Co.*, U.S.P. 2335616 [1941]).

Krystalle (aus Me.); F: 197—205° [Zers.].

Beim Behandeln einer Lösung in Pyridin mit Toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H_2SO_4 ist 3 β -Acetoxy-5 β -androstanon-(17) erhalten worden.



VII



VIII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{35}N_3O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -hydroxy-5 β -pregn-16-en-20-one semicarbazone $C_{22}H_{35}N_3O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20) (Marker, Rohrmann, Am. Soc. **62** [1940] 521, 523; Marker, Jones, Krueger, Am. Soc. **62** [1940] 2532, 2536).

Krystalle (aus wss. A.) (Ma., Jo., Kr., l. c. S. 2536). F: 256° (Ma., Jo., Kr.), 240° [Zers.] (Ma., Ro.).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{37}N_3O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-5 β -pregn-16-en-20-one semicarbazone $C_{24}H_{37}N_3O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20) (Marker, Rohrmann, Am. Soc. **62** [1940] 521, 523; Marker, Jones, Krueger, Am. Soc. **62** [1940] 2532, 2536).

Krystalle (aus wss. A.), F: 250–252° (Ma., Ro.); Krystalle (aus Me.), F: 237° (Ma., Jo., Kr.).

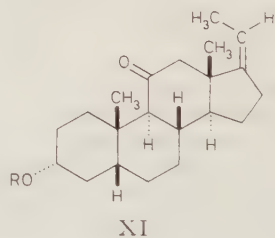
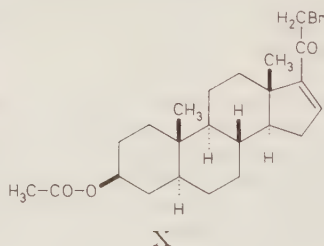
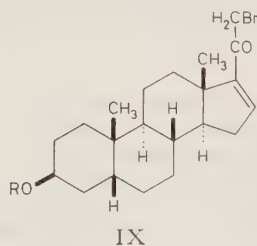
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{31}BrO_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-bromacetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Brom-3 β -hydroxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 21-bromo-3 β -hydroxy-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{21}H_{31}BrO_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erhitzen von 17.21-Dibrom-3 β -hydroxy-5 β -pregnanon-(20) mit Kaliumacetat in Essigsäure (Marker, Crooks, Wagner, Am. Soc. **64** [1942] 213, 214).

Krystalle (aus Me.); F: 155–157°.

Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Bariumsulfat entsteht 21-Brom-3 β -hydroxy-5 β -pregnanon-(20).



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{33}BrO_3$.

a) (10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-bromacetyl-(5cH.8cH.9tH.14tH)- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Brom-3 β -acetoxy-5 β -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-bromo-5 β -pregn-16-en-20-one $C_{23}H_{33}BrO_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17.21-Dibrom-3 β -acetoxy-5 β -pregnanon-(20) mit Kaliumacetat in Essigsäure (Marker, Crooks, Wagner, Am. Soc. **64** [1942] 213, 214).

Tafeln (aus Me.); F: 151–154°.

Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Bariumsulfat entsteht 21-Brom-3 β -acetoxy-5 β -pregnanon-(20); bei der Hydrierung in Methanol und Pyridin an Palladium sowie bei der Behandlung mit Zink-Pulver und Essigsäure und jeweiligen Behandlung des Reaktionsprodukts mit KHCO₃ und Methanol bei Siedetemperatur wird 3 β -Hydroxy-5 β -pregnanon-(20) erhalten.

b) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-bromacetyl-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^{16} -tetra $\equiv$ decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 21-Brom-3 β -acetoxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-bromo-5 α -pregn-16-en-20-one C₂₃H₃₃BrO₃, Formel X.

B. Durch Erhitzen von 17.21-Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -pregnanon-(20) mit Kaliumacetat in Essigsäure (Plattner, Heusser, Angliker, Helv. **29** [1946] 468, 472).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 146–148° [korrr.]. $[\alpha]_D^{18}$: +21,3° [CHCl₃; c = 1].

Beim Erhitzen mit Kaliumacetat, Acetanhydrid und Essigsäure entsteht 3 β .21-Diacetoxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20).

3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₁H₃₂O₂.

(10*S*)-3*t*-Hydroxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17-[äthyliden-(*seqcis*)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[äthyliden-(*seqcis*)]-5 β -gonan, 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(17(20)*seqcis*)-on-(11), 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(17(20)*c*)-on-(11), 3 α -hydroxy-5 β -pregn-17(20)*seqcis-en-11-one* C₂₁H₃₂O₂, Formel XI (R = H).

Über die Konfiguration an der semicyclischen Doppelbindung s. Hirschmann, Am. Soc. **74** [1952] 5357, 5359.

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 3 α -Acetoxy-20 ξ -[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-5 β -pregnanon-(11) (F: 144–145°) mit Collidin und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Sarett, Am. Soc. **70** [1948] 1690, 1693).

Krystalle (aus Me.); F: 191–192° [korrr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +55° [Acn.; c = 1] (Sa., Am. Soc. **70** 1693).

Überführung in 17-Hydroxy-3 α .20 α _F-diacetoxy-5 β -pregnanon-(11) durch Umsetzung mit OsO₄, Behandlung mit wss. Na₂SO₃ und Acetylierung: Sarett, Am. Soc. **71** [1949] 1169, 1173.

3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₃H₃₄O₃.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17-[äthyliden-(*seqcis*)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Acetoxy-5 β -pregnen-(17(20)*seqcis*)-on-(11), 3 α -acetoxy-5 β -pregn-17(20)*seqcis-en-11-one* C₂₃H₃₄O₃, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(17(20)*seqcis*)-on-(11) mit Acetanhydrid und Pyridin (Sarett, Am. Soc. **70** [1948] 1690, 1693).

Krystalle (aus Me.); F: 125° [korrr.] (Sa., Am. Soc. **70** 1693).

Beim Behandeln einer Lösung in Äthylacetat und Methanol mit Ozon ist 3 α -Acetoxy-5 β -androstandion-(11.17) erhalten worden (Sarett, J. biol. Chem. **162** [1946] 601, 617, 618).

3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[2-brom-äthyliden]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₃H₃₃BrO₃.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17-[2-brom-äthyliden-(*seqtrans*)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 21-Brom-3 α -acetoxy-5 β -pregnen-(17(20)*seqtrans*)-on-(11), 21-Brom-3 α -acetoxy-5 β -pregnen-(17(20)*t*)-on-(11), 3 α -acetoxy-21-bromo-5 β -pregn-17(20)*seqtrans-en-11-one* C₂₃H₃₃BrO₃, Formel XII.

Über die Konfiguration am C-Atom 20 (Pregnan-Beifferung) s. L. F. Fieser, M. Fieser, Steroide [Weinheim 1961] S. 676.

B. Durch Behandeln von 17-Hydroxy-3 α -acetoxy-5 β .17 β *H*-pregnen-(20)-on-(11) mit PBr₃ und wenig Pyridin in Chloroform, anfangs bei –60° (Sarett, J. biol. Chem. **162** [1946] 601, 621).

Krystalle (aus Ae. + Pentan); F: 116–117° [korrr.] (Sa., J. biol. Chem. **162** 621).

Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH entsteht 3 α -Hydroxy-5 β -pregnen-(20)-on-(11) (Sarett, Am. Soc. **71** [1949] 1169, 1173). Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Aceton ist 3 α .21-Diacetoxy-5 β -pregnen-(17(20)*seqtrans*)-on-(11) erhalten worden (Sa., J. biol. Chem. **162** 621).

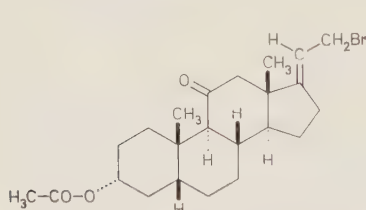
3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{21}H_{32}O_2$.

(10S)-3*H*-Hydroxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-vinyl-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexa-
 decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17*β*-vinyl-
 5*β*-gonan, 3*α*-Hydroxy-5*β*-pregnen-(20)-on-(11), 3*α*-hydroxy-5*β*-pregn-20-en-11-one
 $C_{21}H_{32}O_2$, Formel XIII (R=H).

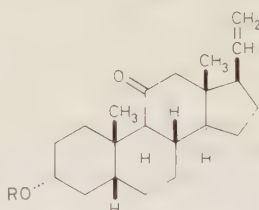
B. Durch Erwärmen von 21-Brom-3*α*-acetoxy-5*β*-pregnen-(17(20)*seqtrans*)-on-(11) mit Zink-Pulver und Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Sarett, Am. Soc. **71** [1949] 1169, 1173). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 20*ξ*-Amino-3*α*-acetoxy-5*β*-pregnanon-(11) (F: 163,5–165,5°) mit $NaNO_2$ und Pyridin-hydrochlorid enthaltendem wss. Pyridin und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Sarett, J. biol. Chem. **162** [1946] 601, 616; Am. Soc. **71** 1173).

Krystalle (aus wss. Me. und aus Ae. + PAe.); F: 153–154° [korrr.] (Sa., Am. Soc. **71** 1173). $[\alpha]_D^{25}$: +38,5° [Acn.; c = 1] (Sa., Am. Soc. **71** 1173).

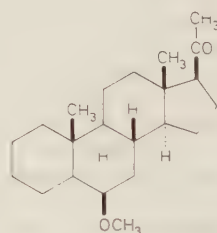
Bei der Umsetzung mit OsO_4 , Hydrolyse und anschliessenden Acetylierung sind 3*α*.20*α*.21-Triacetoxy-5*β*-pregnanon-(11) und 3*α*.20*β*.21-Triacetoxy-5*β*-pregnanon-(11) erhalten worden (Sa., Am. Soc. **71** 1173).



XII



XIII



XIV

3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{23}H_{34}O_3$.

(10S)-3*H*-Acetoxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-vinyl-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexa-
 decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Acetoxy-5*β*-pregnen-(20)-on-(11), 3*α*-acet-
 oxy-5*β*-pregn-20-en-11-one $C_{23}H_{34}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Aus 3*α*-Hydroxy-5*β*-pregnen-(20)-on-(11) (Sarett, Am. Soc. **71** [1949] 1169, 1173). F: 115–116° [Kofler-App.] (Sa., Am. Soc. **71** 1173).

Beim Behandeln einer Lösung in Äthylacetat und Methanol mit Ozon und Behandeln des Reaktionsprodukts mit $KMnO_4$ in wss. Aceton ist 3*α*-Acetoxy-11-oxo-5*β*-androstano-carbonsäure-(17*β*) erhalten worden (Sarett, J. biol. Chem. **162** [1946] 601, 617).

6-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{21}H_{32}O_2$.

6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{22}H_{34}O_2$.

(10R)-6*c*-Methoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-
 3*t*.5*t*-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6*β*-Methoxy-10.13-dimethyl-17*β*-acetyl-
 3*α*.5*α*-cyclo-gonan, 6*β*-Methoxy-3*α*.5*α*-cyclo-pregnanon-(20), 6*β*-methoxy-3*α*.5*α*-cyclo-
 pregnan-20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel XIV.

B. Durch Erwärmen von 3*β*-[Toluol-sulfonyl-(4-oxy)]-pregnen-(5)-on-(20) mit Kalium-
 acetat und Methanol (Butenandt, Grosse, B. **70** [1937] 1446, 1449).

Krystalle (aus Ae.); F: 124–125° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: +132° [$CHCl_3$; c = 3].

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure entsteht 3*β*-Chlor-
 pregnen-(5)-on-(20).

[Pieper]

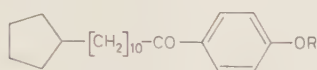
15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{34}O_2$

11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-hydroxy-phenyl]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-hydroxy-phenyl]-undecanon-(11) $C_{22}H_{34}O_2$, Formel I (R = H).

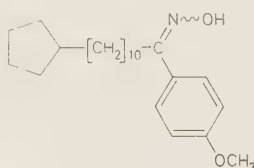
11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecanon-(11), *11-cyclopentyl-4'-methoxyundecanophenone* $C_{23}H_{36}O_2$, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von Anisol mit 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11)-chlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, Cagniant, C. r. 216* [1943] 120).

Blättchen (aus A.); F: 47–48° [nach Sintern].



I



II

11-Hydroxyimino-1-cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecanon-(11)-oxim, *11-cyclopentyl-4'-methoxyundecanophenone oxime* $C_{23}H_{37}NO_2$, Formel II.

B. Aus 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecanon-(11) (*Buu-Hoi, Cagniant, C. r. 216* [1943] 120).

Kristalle (aus A.); F: 67–68° [nach Sintern].

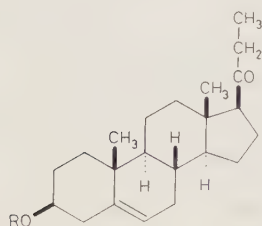
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-propionyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradeca-hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-propionyl-Δ⁵-tetra-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{34}O_2$.

(**10R**)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-propionyl-(8cH.9H.14H)-Δ⁵-tetra-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3β-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-propionyl-gonen-(5)**, **3β-Hydroxy-21-methyl-pregnen-(5)-on-(20)**, **3β-Hydroxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20)**, *3β-hydroxy-21-methylpregn-5-en-20-one* $C_{22}H_{34}O_2$, Formel III (R = H).

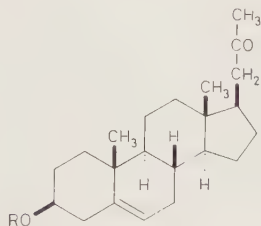
B. Durch Behandeln von 3β-Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17β) mit Diazo-äthan in Äther (*CIBA, D.R.P. 739083* [1938]; *D.R.P. Org. Chem. 3* 603; *U.S.P. 2310150* [1940]). Durch Erhitzen von 3β-Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17β)-chlorid mit dem Natrium-Salz des Methylmalonsäure-diäthylesters in Xylol unter Stickstoff auf 150° oder mit Äthoxymagnesio-methyl-malonsäure-diäthylester in Benzol auf Siedetemperatur und Erhitzen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH und anschließend mit wss. H₂SO₄ (*Wettstein, Helv. 23* [1940] 1371, 1374). Durch Behandeln von 3β-Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17β)-chlorid mit Diäthylzink in Benzol unter Kohlendioxyd und Erwärmen des erhaltenen 3β-Acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-ons-(20) mit K₂CO₃ und wss. Methanol (*We., l. c. S. 1376*).

Kristalle (aus wss. Acn.); F: 170–171° [korr.] (*We.*).

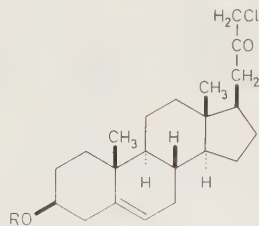
Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol entsteht 21-Methyl-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*We.*).



III



IV



V

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-propionyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-propionyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-methylpregn-5-en-20-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Hexan); F: 175,5—176,5° [korr.] (Wettstein, Helv. **23** [1940] 1371, 1376). Bei 150°/0,01 Torr sublimierbar.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetonil-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetonil- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{22}H_{34}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetonil-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -acetonil-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-21-methyl-pregnen-(5)-on-(21), 3 β -Hydroxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy-21-methylpregn-5-en-21-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel IV (R = H).

Über die Konfiguration am C-Atom 17 s. Plattner, Bucher, Hardegger, Helv. **27** [1944] 1177, 1179.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit K₂CO₃ und wss. Methanol (Plattner, Schreck, Helv. **24** [1941] 472, 476).

Krystalle (aus Me.); F: 177—178° [korr.] (Pl., Sch.). [α]_D: -48° [Dioxan; c = 1] (Pl., Sch.).

Beim Erwärmen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol bildet sich 21-Methyl-pregnen-(4)-dion-(3.21) (Pl., Sch.).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetonil- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetonil-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-methyl-pregnen-(5)-on-(21), 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-21-methylpregn-5-en-21-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch partielle Hydrierung von 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-choladien-(5.17(20)*seqtrans*)-on-(22) in Äthanol an Raney-Nickel (Plattner, Schreck, Helv. **24** [1941] 472, 476).

Krystalle (aus Me.); F: 156—157° [korr.]. [α]_D: -49° [Dioxan; c = 1].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-chlor-acetonil]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{33}ClO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[3-chlor-acetonil]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 3 β -Hydroxy-21-chlormethyl-pregnen-(5)-on-(21), 23-Chlor-3 β -hydroxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 21-chloromethyl-3 β -hydroxypregn-5-en-21-one $C_{22}H_{33}ClO_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-23-chlor-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit einem Gemisch von wss. HCl und Dioxan (Plattner, Hardegger, Bucher, Helv. **28** [1945] 167, 171).

Krystalle (aus Me.); F: 128° [korr.].

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-chlor-acetonil]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{35}ClO_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[3-chlor-acetonil]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-chlormethyl-pregnen-(5)-on-(21), 23-Chlor-3 β -acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-21-(chloromethyl)pregn-5-en-21-one $C_{24}H_{35}ClO_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-23-diazo-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit HCl in Äther (Plattner, Hardegger, Bucher, Helv. **28** [1945] 167, 171).

Krystalle (aus E.); F: 184—184,5° [korr.]. [α]_D: -43° [CHCl₃; c = 0,7].

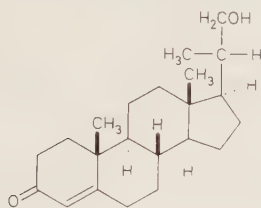
3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[(*S*)- β -hydroxy-isopropyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[(*S*)- β -hydroxy-isopropyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{22}H_{34}O_2$.

(**10*R***)-3-Oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)- β -hydroxy-isopropyl]--(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*S*)- β -hydroxy-isopropyl]-gonen-(4), 21-Hydroxy-20 β_F -methyl-pregnen-(4)-on-(3), (20*S*)-21-Hydroxy-20-methyl-pregnen-(4)-on-(3), 22-Hydroxy-23.24-dinor-cholen-(4)-on-(3), 21-hydroxy-20 β_F -methylpregn-4-en-3-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel VI.

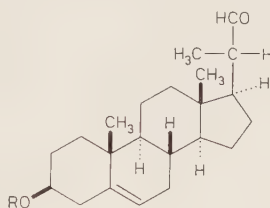
B. Durch Behandeln einer methanol. Lösung von 3-Äthoxy-23.24-dinor-cholen-(3.5)-ol-(22) mit wss. HCl (*Meystre, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1758, 1762).

Blättchen (aus Acn. + Diisopropyläther); F: 145–147° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +99° [CHCl₃; c = 0,8].

Toluol-sulfonyl-(4)-Derivat (F: 178–180° [korrr.]): *Mey., Mie.*



VI



VII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{22}H_{34}O_2$.

3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{36}O_2$.

(**10*R***)-3*c*-Methoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-oxo-isopropyl]--(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Methoxy-10.13-dimethyl-17 β -[(*S*)-oxo-isopropyl]-gonen-(5), 3 β -Methoxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-al-(21), (20*S*)-3 β -Methoxy-20-methyl-pregnen-(5)-al-(21), 3 β -Methoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22), 3 β -methoxy-20 β_F -methylpregn-5-en-21-al $C_{23}H_{36}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Methoxy-stigmastadien-(5.22*t*) mit Brom (1 Mol) in Chloroform, Einleiten von Ozon in eine mit Pyridin versetzte Lösung des erhaltenen 5.6 β -Dibrom-3 β -methoxy-5 α -stigmastens-(22*t*) (nicht näher beschrieben) in Chloroform und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver (*Centolella, Heyl, Herr*, *Am. Soc.* **70** [1948] 2953).

Krystalle (aus Hexan); F: 104–105°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 217°): *Ce., Heyl, Herr*, l. c. S. 2954; Semicarbazon s. S. 973.

3-Benzoyloxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{40}O_2$.

(**10*R***)-3*c*-Benzoyloxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-oxo-isopropyl]--(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Benzoyloxy-20 β_F -methyl-pregn-en-(5)-al-(21), 3 β -Benzoyloxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22), 3 β -(benzyloxy)-20 β_F -methylpregn-5-en-21-al $C_{29}H_{40}O_2$, Formel VIII.

B. Aus 3 β -Benzoyloxy-stigmastadien-(5.22*t*) analog der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (*Centolella, Heyl, Herr*, *Am. Soc.* **70** [1948] 2953).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 133–136°.

Semicarbazon s. S. 973.

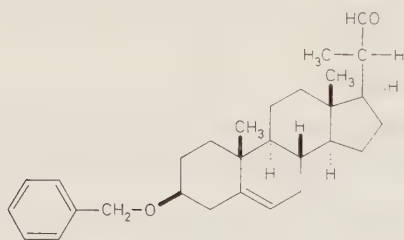
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-oxo-isopropyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-al-(21), 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22), 3 β -acetoxy-20 β_F -methylpregn-5-en-21-al $C_{24}H_{36}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

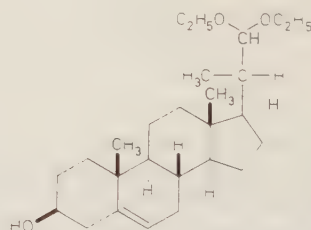
B. Durch Hydrierung von 3 β -Acetoxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-säure-(21)-chlorid in mit Chinolin und Schwefel versetztem siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat (Heyl, Centolella, Herr, Am. Soc. **69** [1947] 1957, 1959). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-thiosäure-(22)-S-äthylester oder von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-thiosäure-(22)-S-benzylester mit Raney-Nickel (partiell inaktiviert) in wss. Aceton (McIntosh, Meinzer, Levin, Am. Soc. **70** [1948] 2955). Durch Einleiten von Ozon in eine mit Pyridin versetzte Lösung von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -stigma- β -sten-(22t) in Chloroform und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver (Heyl, Ce., Herr, l. c. S. 1959; Centolella, Heyl, Herr, Am. Soc. **70** [1948] 2953).

Krystalle; F: 116–117° (Ce., Heyl, Herr).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 247–248°; $[\alpha]_D^{25}$: –25,9° [CHCl₃]): Heyl, Ce., Herr; Semicarbazon s. S. 973.



VIII



IX

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[β . β -diäthoxy-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{44}O_3$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)- β . β -diäthoxy-isopropyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21.21-Diäthoxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-ol-(3 β), 3 β -Hydroxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-al-(21)-diäthylacetal, 22.22-Diäthoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-ol-(3 β), 21.21-diäthoxy-20 β_F -methylpregn-5-en-3 β -ol $C_{26}H_{44}O_3$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22) mit Ortho-ameisensäure-triäthylester und geringen Mengen Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (Heyl, Centolella, Herr, Am. Soc. **69** [1947] 1957, 1960).

Krystalle (aus Hexan); F: ca. 175°.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{37}N_3O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-semicarbazono-isopropyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-20 β_F -methyl-pregnen-(5)-al-(21)-semicarbazon, 3 β -Hydroxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22)-semicarbazon, 3 β -hydroxy-20 β_F -methylpregn-5-en-21-al semicarbazone $C_{23}H_{37}N_3O_2$, Formel X (R = H).

B. Neben anderen Substanzen beim Erhitzen von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22)-semicarbazon mit wss.-äthanol. H₂SO₄ (Heyl, Centolella, Herr, Am. Soc. **69** [1947] 1957, 1960).

Krystalle (aus A.); F: 241–242° [Zers.].

Krystalle (aus Acn. oder Me.); F: 205—207° [korr.] (*We.*), 198—200° [unkorr.] (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico 4 [1952] 125, 134). $[\alpha]_D^{20}$: -13° [Dioxan] (*Romo, Lepe, Ro.*); $[\alpha]_D^{20}$: -14° [A.; c = 1] (*We.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol entsteht 16 β -Methyl-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*We.*).

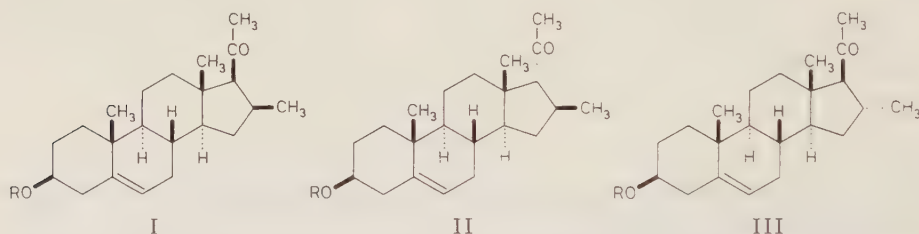
b) (10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*t*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradeca-*hydro-1H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.16 β -trimethyl-17 α -acetyl-gon-*en*-(5), 3 β -Hydroxy-16 β -methyl-17 β H-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-16 β -methyl-17 β H-pregn-5-en-20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit K_2CO_3 und wss. Äthanol (*Wettstein*, Helv. 27 [1944] 1803, 1809; *Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico 4 [1952] 125, 134).

Krystalle (aus Me.) (*Romo, Lepe, Ro.*). F: 230—232° [korr.] (*We.*), 226—228° [unkorr.] (*Romo, Lepe, Ro.*). $[\alpha]_D^{20}$: -117° [$CHCl_3$] (*Romo, Lepe, Ro.*); $[\alpha]_D^{20}$: -113° [A.] (*We.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht 16 β -Methyl-17 β H-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*Romo, Lepe, Ro.*).

Oxim s. S. 975.



c) (10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*.16*t*-trimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradeca-*hydro-1H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.16 α -trimethyl-17 β -acetyl-gon-*en*-(5), 3 β -Hydroxy-16 α -methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-16 α -methylpregn-5-en-20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) in Toluol mit Methylmagnesiumjodid in Äther unter Abdestillieren des Äthers (*Marker, Crooks*, Am. Soc. 64 [1942] 1280).

Krystalle (aus Acn.); F: 191—192°.

Beim Erhitzen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht 16 α -Methyl-pregnen-(4)-dion-(3.20).

Semicarbazon s. S. 975.

3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{36}O_3$.

a) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradeca-*hydro-1H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-16 β -methylpregn-5-en-20-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Hydrierung von 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) in Äthanol an einem Nickel-Katalysator (*Wettstein*, Helv. 27 [1944] 1803, 1813) oder in Äthylacetat an Raney-Nickel (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico 4 [1952] 125, 133).

Krystalle (aus Hexan oder Me.); F: 155—155,5° [korr.] (*We.*), 150—153° [unkorr.] (*Romo, Lepe, Ro.*). $[\alpha]_D^{20}$: -24° [$CHCl_3$] (*Romo, Lepe, Ro.*); $[\alpha]_D^{20}$: -20° [A.; c = 1] (*We.*).

Beim Erhitzen mit $KHCO_3$ und wss. Methanol entsteht 3 β -Hydroxy-16 β -methyl-pregnen-(5)-on-(20); beim Erhitzen mit K_2CO_3 und wss. Äthanol bildet sich 3 β -Hydroxy-16 β -methyl-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) (*We.*, l.c. S. 1809, 1813; *Romo, Lepe, Ro.*).

Oxim s. S. 975.

b) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*t*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradeca-*hydro-1H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-17 β H-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-16 β -methyl-17 β H-pregn-5-en-20-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-16 β -methyl-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) mit Acet-

anhydrid auf Siedetemperatur (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico **4** [1952] 125, 134).

Nadeln (aus Me.); F: 178—180° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: —115° [CHCl₃].

Oxim s. u.

c) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16*t*-trimethyl-17*c*-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵-tetradeca-[±]hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3β-Acetoxy-16α-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3β-acetoxy-16α-methylpregn-5-en-20-one C₂₄H₃₈O₃, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3β-Hydroxy-16α-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Marker, Crooks*, Am. Soc. **64** [1942] 1280).

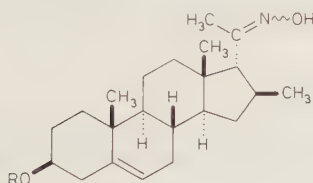
Krystalle (aus Me.); F: 177,5—178,5°.

3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-acetohydroximoyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₂H₃₅NO₂.

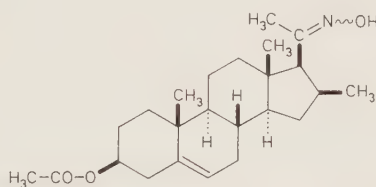
(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*t*-acetohydroximoyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3β-Hydroxy-16β-methyl-17β*H*-pregn-[±]en-(5)-on-(20)-oxim, 3β-hydroxy-16β-methyl-17β*H*-pregn-5-en-20-one oxime C₂₂H₃₅NO₂, Formel IV (R = H).

B. Aus 3β-Hydroxy-16β-methyl-17β*H*-pregnen-(5)-on-(20) (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico **4** [1952] 125, 134).

Krystalle (aus Me.); F: 177—180° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: —67° [Dioxan].



IV



V

3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-acetohydroximoyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₄H₃₇NO₃.

a) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*c*-acetohydroximoyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3β-Acetoxy-16β-methyl-pregnen-(5)-on-(20)-oxim, 3β-acetoxy-16β-methylpregn-5-en-20-one oxime C₂₄H₃₇NO₃, Formel V.

B. Aus 3β-Acetoxy-16β-methyl-pregnen-(5)-on-(20) (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico **4** [1952] 125, 133).

Krystalle (aus Me.); F: 205° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: —12° [CHCl₃].

b) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16*c*-trimethyl-17*t*-acetohydroximoyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3β-Acetoxy-16β-methyl-17β*H*-pregn-[±]en-(5)-on-(20)-oxim, 3β-acetoxy-16β-methyl-17β*H*-pregn-5-en-20-one oxime C₂₄H₃₇NO₃, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Aus 3β-Acetoxy-16β-methyl-17β*H*-pregnen-(5)-on-(20) (*Romo, Lepe, Romero*, Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico **4** [1952] 125, 135).

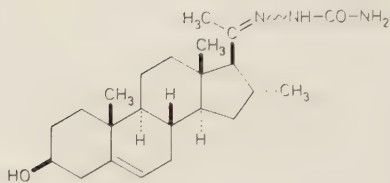
Krystalle (aus Me.); F: 175—178° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: —54° [CHCl₃].

3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₃H₃₇N₃O₂.

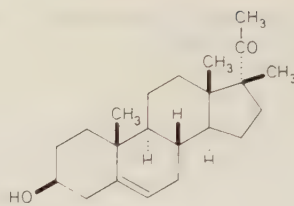
(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*.16*t*-trimethyl-17*c*-[1-semicarbazono-äthyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3β-Hydroxy-16α-methyl-pregn-[±]en-(5)-on-(20)-semicarbazon, 3β-hydroxy-16α-methylpregn-5-en-20-one semicarbazone C₂₃H₃₇N₃O₂, Formel VI.

B. Aus 3β-Hydroxy-16α-methyl-pregnen-(5)-on-(20) (*Marker, Crooks*, Am. Soc. **64** [1942] 1280).

F: 245° [Zers.].



VI



VII

3-Hydroxy-10.13.17-trimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradeca-
hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13.17-trimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetra-
decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{34}O_2$.

a) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c.17c-trimethyl-17t-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradeca-
 hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.17 β -trimethyl-17 α -acetyl-
 gonon-(5), 3 β -Hydroxy-17-methyl-17 β H-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-17-methyl-
 17 β H-pregn-5-en-20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel VII.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Acn.]; F: 181°; $[\alpha]_D^{21}$: -78° [CHCl₃]) s. Heusser,
 Engel, Plattner, Helv. 33 [1950] 2237, 2242.

b) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c.17t-trimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradeca-
 hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.17 α -trimethyl-17 β -acetyl-
 gonon-(5), 3 β -Hydroxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-17-methylpregn-5-en-
 20-one $C_{22}H_{34}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit methanol.
 KOH (Plattner, Heusser, Herzig, Helv. 32 [1949] 270, 273).

Blättchen (aus Ae. + PAe.); F: 185–187 [korr.]. $[\alpha]_D^{18}$: -37,3° [CHCl₃; c = 0,7].

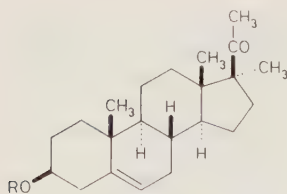
Beim Erhitzen einer Lösung in Benzol und Toluol mit Cyclohexanon und Aluminium-
 tert-butylat entsteht 17-Methyl-pregnen-(4)-dion-(3.20).

3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{24}H_{36}O_3$.

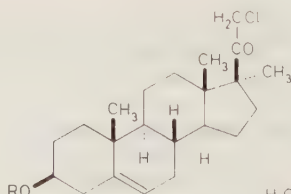
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c.17t-trimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradeca-
 hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20),
 3 β -acetoxy-17-methylpregn-5-en-20-one $C_{24}H_{36}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 21-Chlor-3 β -acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit Essig-
 säure und Zink-Pulver auf 120° (Plattner, Heusser, Herzig, Helv. 32 [1949] 270, 273).

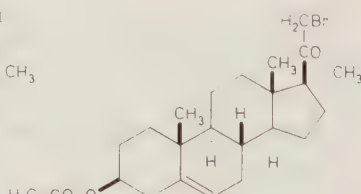
Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 185–187° [korr.]. $[\alpha]_D^{18}$: -31,6° [CHCl₃; c = 0,7].



VIII



IX



X

3-Hydroxy-10.13.17-trimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phen-
anthren $C_{22}H_{33}ClO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c.17t-trimethyl-17c-chloracetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetra-
 decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.17 α -trimethyl-17 β -chlor-
 acetyl-gonon-(5), 21-Chlor-3 β -hydroxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 21-chloro-
 3 β -hydroxy-17-methylpregn-5-en-20-one $C_{22}H_{33}ClO_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Behandeln von 21-Chlor-3 β -acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit
 methanol. KOH (Plattner, Heusser, Herzig, Helv. 32 [1949] 270, 274).

Blättchen (aus Me.); F: 170–172° [korr.]. $[\alpha]_D^{21}$: -48,3° [CHCl₃; c = 1].

3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{35}ClO_2$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c.17t-trimethyl-17c-chloracetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 21-Chlor-3 β -acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-chloro-17-methylpregn-5-en-20-one $C_{24}H_{35}ClO_3$, Formel IX
(R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-21-diazo-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit HCl in Äther (Plattner, Heusser, Herzig, Helv. 32 [1949] 270, 273).

Blättchen (aus Ae. + PAe.); F: 192–193° [korrr.]. $[\alpha]_D^{18}$: –39,2° [CHCl₃; c = 0,6].

3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-17-bromacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{35}BrO_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c.17t-trimethyl-17c-bromacetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 21-Brom-3 β -acetoxy-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-bromo-17-methylpregn-5-en-20-one $C_{24}H_{35}BrO_3$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-21-diazo-17-methyl-pregnen-(5)-on-(20) mit HBr in Äther (Plattner, Heusser, Herzig, Helv. 32 [1949] 270, 273).

Blättchen (aus Acn. + PAe.); F: 174–175° [korrr.]. $[\alpha]_D^{18}$: –37,5° [CHCl₃; c = 1].

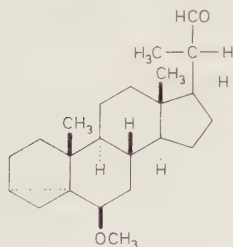
6-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{34}O_2$.

6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{36}O_2$.

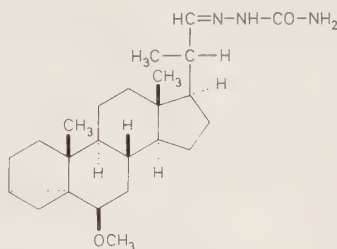
(10R)-6c-Methoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-oxo-isopropyl]-(8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-3t.5t-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Methoxy-10.13-dimethyl-17 β -[(S)-oxo-isopropyl]-3 α .5 α -cyclo-gonan, 6 β -Methoxy-20 β_F -methyl-3 α .5 α -cyclo-pregnanal-(21), (20S)-6 β -Methoxy-20-methyl-3 α .5 α -cyclo-pregnanal-(21), 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-23.24-dinor-cholanal-(22), 6 β -methoxy-20 β_F -methyl-3 α .5 α -cyclo-pregn-21-al $C_{23}H_{36}O_2$, Formel XI.

B. Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-stigmaster-(22t) in Äthylacetat bei 0° und anschliessende Hydrierung an Palladium/Calciumcarbonat (Heyl, Centolella, Herr, Am. Soc. 69 [1947] 1957, 1959).

Als Semicarbazon (s. u.) isoliert.



XI



XII

6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{39}N_3O_2$.

(10R)-6c-Methoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-semicarbazono-isopropyl]-(8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-3t.5t-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Methoxy-20 β_F -methyl-3 α .5 α -cyclo-pregnanal-(21)-semicarbazon, 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-23.24-dinor-cholanal-(22)-semicarbazon, 6 β -methoxy-20 β_F -methyl-3 α .5 α -cyclo-pregn-21-al semicarbazone $C_{24}H_{39}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-23.24-dinor-cholanal-(22) (Heyl, Centolella, Herr, Am. Soc. 69 [1947] 1957, 1960).

Krystalle (aus wss. A.); F: 188–190°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,3° [CHCl₃; c = 3].

Beim Erhitzen einer methanol. Lösung mit wss. HCl entsteht 3 β -Methoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-al-(22)-semicarbazon.

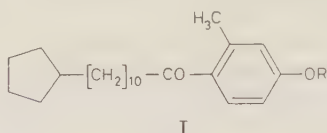
16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{36}O_2$

11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-undecanon-(11) $C_{23}H_{36}O_2$, Formel I ($R = H$).

11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-undecanon-(11), *11-cyclopentyl-4'-methoxy-2'-methyl-undecanophenone* $C_{24}H_{38}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Methyl-anisol mit 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11)-chlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, Cagniant, R. 67* [1948] 53, 59).

Blättchen (aus A.); F: ca. 32° .



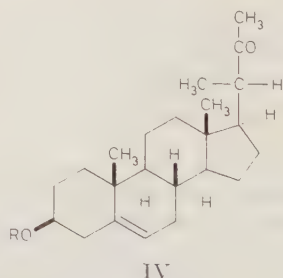
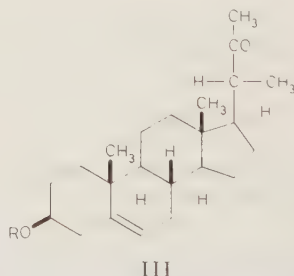
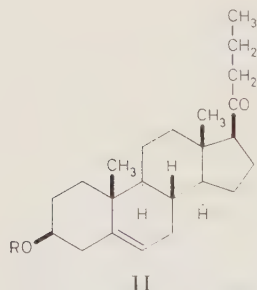
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-butyryl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-butyryl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{36}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-butyryl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -butyryl-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-21-nor-cholen-(5)-on-(20), 3 β -Hydroxy-21-äthyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-21-norchol-5-en-20-one $C_{23}H_{36}O_2$, Formel II ($R = H$).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17 β) mit 1-Diazo-propan in Äther (*CIBA, D.R.P. 739083* [1938]; *D.R.P. Org. Chem. 3* 603; *U.S.P. 2310150* [1940]). Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit dem Natrium-Salz des Äthylmalonsäure-diäthylesters in Xylol unter Stickstoff auf 150° oder mit Äthoxymagnesio-äthyl-malonsäure-diäthylester in Benzol auf Siedetemperatur und Erhitzen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH und anschliessend mit wss. H_2SO_4 (*Wettstein, Helv. 23* [1940] 1371, 1377). Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid in Benzol mit Propylzinkjodid in Toluol und Erhitzen des erhaltenen 3 β -Acetoxy-21-nor-cholen-(5)-ons-(20) mit K_2CO_3 und wss. Methanol (*We., l. c. S. 1378*).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: $125-127^\circ$ [korr.] (*We.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol entsteht 21-Nor-cholen-(4)-dion-(3.20)(21-Äthyl-pregnen-(4)-dion-(3.20)) (*We.*).



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-butyryl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{38}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-butyryl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-nor-cholen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-norchol-5-en-20-one $C_{25}H_{38}O_3$, Formel II ($R = CO-CH_3$).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Hexan); F: $114-115^\circ$ [korr.] (*Wettstein, Helv. 23* [1940] 1371, 1378).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{36}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren am C-Atom 20 (Cholan-Bezifferung) s. *Cole, Julian*, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1370; *Wieland, Miescher*, Helv. **32** [1949] 1922, 1927.

a) **(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-2-oxo-1-methyl-propyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-24-nor-20 β_F H-cholen-(5)-on-(22), (20R)-3 β -Hydroxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy-24-nor-20 β_F H-chol-5-en-22-one** $C_{23}H_{36}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22) mit methanol. KOH (*Cole, Julian*, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1373; *Julian et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1375, 1378).

Krystalle (aus Acn.); F: 188,5—189,5° (*Ju. et al.*). $[\alpha]_D^{25}$: -51° [$CHCl_3$; c = 2] (*Cole, Ju.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht 24-Nor-20 β_F H-cholen-(4)-dion-(3.22) (*Cole, Ju.*).

b) **(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(S)-2-oxo-1-methyl-propyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy-24-norchol-5-en-22-one** $C_{23}H_{36}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22) mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 und wss. Methanol (*Wettstein*, Helv. **24** [1941] 311, 314; *Cole, Julian*, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1373).

Tafeln (aus Acn.); F: 179—181° [korrr.] (*We.*), 176—177° (*Cole, Ju.*). $[\alpha]_D^{25}$: -70° [$CHCl_3$; c = 2] (*Cole, Ju.*).

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat oder Aluminium-*tert*-butylat in Toluol wird 24-Nor-cholen-(4)-dion-(3.22) erhalten (*We.*, l. c. S. 315; *Cole, Ju.*, l. c. S. 1373).

3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{38}O_2$.

(10R)-3c-Methoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Methoxy-24-nor-20 β_F H-cholen-(5)-on-(22), 3 β -methoxy-24-nor-20 β_F H-chol-5-en-22-one $C_{24}H_{38}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-24-nor-20 β_F H-cholen-(5)-on-(22) mit Toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Pyridin und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methanol (*Julian et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1375, 1380). Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von 6 β -Methoxy-22-methyl-3 α .5 α -cyclo-24-nor-20 β_F H-cholen-(22) in Tetrachlormethan und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. H_2SO_4 (*Ju. et al.*).

Tafeln (aus Hexan); F: 152—153°. $[\alpha]_D^{20}$: -52° [$CHCl_3$; c = 2].

Semicarbazon s. S. 980.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{38}O_3$.

a) **(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-nor-20 β_F H-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-24-nor-20 β_F H-chol-5-en-22-one** $C_{25}H_{38}O_3$, Formel III (R = CO- CH_3).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-24-nor-20 β_F H-cholen-(5)-on-(22) mit Acetanhydrid (*Cole, Julian*, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1373; *Julian et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1375, 1378).

Krystalle (aus Eg.); F: 205—206° (*Cole, Ju.*). $[\alpha]_D^{20}$: -50° [$CHCl_3$; c = 2,6] (*Cole, Ju.*).

Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit geringen Mengen methanol. Natrium-methylat erfolgt teilweise Isomerisierung zu 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22) (*Cole*,

Ju.). Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom in Tetrachlormethan, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und anschliessend mit einem Gemisch von wss. H_2SO_4 und Essigsäure, Erwärmen des danach isolierten Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver und Erhitzen des erhaltenen $3\beta,20\beta_F$ -Diacetoxy-pregnens-(5) (nicht näher beschrieben) mit K_2CO_3 und wss. Methanol entsteht $20\beta_F$ -Acetoxy-pregnens-(5)-ol-(3β) (*Wieland, Miescher, Helv. 32* [1949] 1922, 1930).

b) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-24-norchol-5-en-22-one $C_{25}H_{38}O_3$, Formel IV ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von Lösungen von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-säure-(22)-chlorid in Benzol mit Methylzinkjodid in Toluol (*Wettstein, Helv. 24* [1941] 311, 314) oder mit Dimethylcadmium in Äther (*Cole, Julian, Am. Soc. 67* [1945] 1369, 1373).

Krystalle (aus Hexan oder Acn.); F: 177—178° [korr.] (*We.*), 175—176° (*Cole, Ju.*). $[\alpha]_D^{20}$: -80° [$CHCl_3$; $c = 2$] (*Cole, Ju.*).

Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit geringen Mengen methanol. Natrium-methylat sowie beim Erhitzen mit Toluol-sulfonsäure-(4) und Acetanhydrid erfolgt teilweise Isomerisierung zu 3 β -Acetoxy-24-nor- $20\beta_FH$ -cholen-(5)-on-(22) (*Cole, Ju.*; *Wieland, Miescher, Helv. 32* [1949] 1922, 1930). Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom in Tetrachlormethan, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und anschliessend mit einem Gemisch von wss. H_2SO_4 und Essigsäure und Erwärmen des danach isolierten Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver wird 3 $\beta,20\alpha_F$ -Diacetoxy-pregnens-(5) erhalten (*Wie., Mie., l. c. S. 1927*). Beim Erhitzen mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 und wss. Methanol entsteht 3 β -Hydroxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22); beim Erhitzen mit methanol. KOH bildet sich 3 β -Hydroxy-24-nor- $20\beta_FH$ -cholen-(5)-on-(22) (*We.*; *Cole, Ju.*).

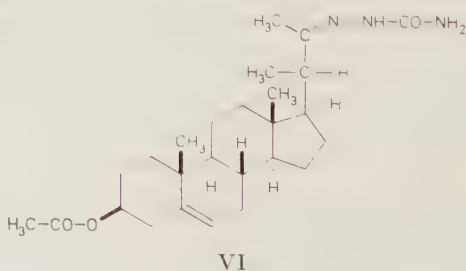
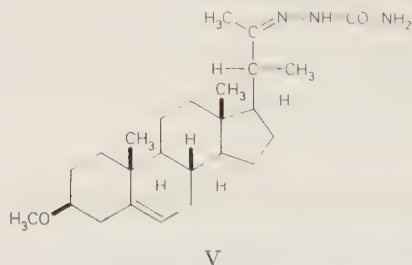
Semicarbazon s. u.

3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{41}N_3O_2$.

(10*R*)-3*c*-Methoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-2-semicarbazono-1-methyl-propyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Methoxy-24-nor- $20\beta_FH$ -cholen-(5)-on-(22)-semicarbazon, 3 β -methoxy-24-nor- $20\beta_FH$ -chol-5-en-22-one semicarbazone $C_{25}H_{41}N_3O_2$, Formel V.

B. Aus 3 β -Methoxy-24-nor- $20\beta_FH$ -cholen-(5)-on-(22) (*Julian et al., Am. Soc. 67* [1945] 1375, 1380).

Krystalle (aus Me.); F: 208—210° [Zers.].



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{41}N_3O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-semicarbazono-1-methyl-propyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-24-norchol-5-en-22-one semicarbazone $C_{26}H_{41}N_3O_3$, Formel VI.

B. Aus 3 β -Acetoxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22) (*Cole, Julian, Am. Soc. 67* [1945] 1369, 1373).

Krystalle; F: 236—237° [Zers.].

17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{38}O_2$

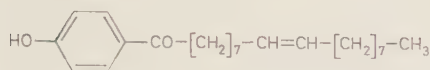
1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-octadecen-(9), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-octadecen-(9)-on-(1) $C_{24}H_{38}O_2$, Formel VII.

1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-octadecen-(9), 1-[4-Methoxy-phenyl]-octadecen-(9)-on-(1) $C_{25}H_{40}O_2$.

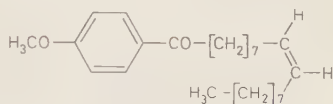
1-[4-Methoxy-phenyl]-octadecen-(9c)-on-(1), 4-Methoxy-1-oleoyl-benzol, 4'-methoxyoctadec-9c-enophenone $C_{25}H_{40}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Erhitzen von Anisol mit Ölsäure und Chloressigsäure-anhydrid auf 170° bis 180° (Unger, A. 504 [1933] 267, 282).

Krystalle (aus A.); F: 43° .



VII



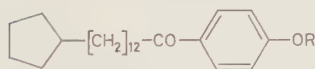
VIII

13-Oxo-1-cyclopentyl-13-[4-hydroxy-phenyl]-tridecan, 1-Cyclopentyl-13-[4-hydroxy-phenyl]-tridecanon-(13) $C_{24}H_{38}O_2$, Formel IX (R = H).

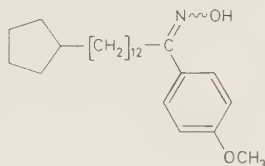
13-Oxo-1-cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecan, 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13), 13-cyclopentyl-4'-methoxytridecanophenone $C_{25}H_{40}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von Anisol mit 1-Cyclopentyl-tridecansäure-(13)-chlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0° (Buu-Hoi, Cagniant, R. 67 [1948] 53, 59).

Blättchen (aus A.); F: ca. 55° .



IX



X

13-Hydroxyimino-1-cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecan, 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13)-oxim, 13-cyclopentyl-4'-methoxytridecanophenone oxime $C_{25}H_{41}NO_2$, Formel X.

B. Aus 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13) (Buu-Hoi, Cagniant, R. 67 [1948] 53, 60).

Nadeln (aus A.); F: $63-64^\circ$.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-butyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{38}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren am C-Atom 20 (Cholan-Bezeichnung) s. Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369, 1371; Wieland, Miescher, Helv. 32 [1949] 1922, 1927.

a) **(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-butyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-2-oxo-1-methyl-butyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-20 β FH-cholen-(5)-on-(22), (20R)-3 β -Hydroxy-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy-20 β FH-chol-5-en-22-one** $C_{24}H_{38}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22) mit KOH und wss. Methanol; Isolierung über das Acetyl-Derivat (S. 982) (Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369,

1374).

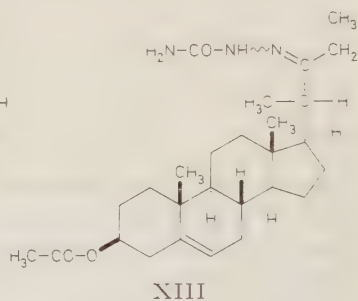
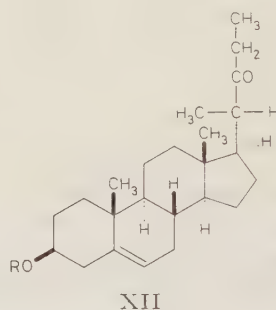
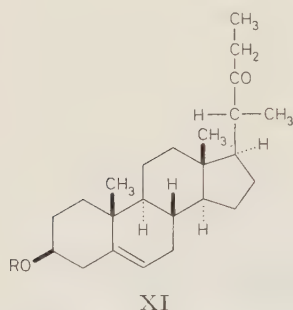
Tafeln (aus Me.); F: 158–160°.

b) (10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-butyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(*S*)-2-oxo-1-methyl-butyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy²-chol-5-en-22-one $C_{24}H_{38}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22) mit Na_2CO_3 und wss. Methanol (Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369, 1374).

Nadeln (aus Acn.); F: 175–176°. $[\alpha]_D^{20}$: –66° [$CHCl_3$; c = 1,6].

Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht Cholen-(4)-dion-(3.22).



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{40}O_3$.

a) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-2-oxo-1-methyl-butyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-20 β_F -H-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-20 β_F -H-chol-5-en-22-one $C_{26}H_{40}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-20 β_F -H-cholen-(5)-on-(22) mit Acetanhydrid (Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369, 1374).

Tafeln (aus A.); F: 176–177°. $[\alpha]_D^{20}$: –53° [$CHCl_3$; c = 1,2].

Bei 12-stdg. Erhitzen mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol wird 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22)-semicarbazon erhalten.

b) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-butyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxychol-5-en-22-one $C_{26}H_{40}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-säure-(22)-chlorid in Benzol mit Diäthylcadmium in Äther (Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369, 1374).

Prismen (aus Acn.); F: 171–172°. $[\alpha]_D^{20}$: –67° [$CHCl_3$; c = 1,8].

Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 und wss. Methanol entsteht 3 β -Hydroxy-cholen-(5)-on-(22); beim Erhitzen mit KOH in wss. Methanol wird 3 β -Hydroxy-20 β_F -H-cholen-(5)-on-(22) erhalten.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{43}N_3O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-semicarbazono-1-methyl-butyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22)-semicarbazon, 3 β -acetoxychol-5-en-22-one semicarbazone $C_{27}H_{43}N_3O_3$, Formel XIII.

B. Aus 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-on-(22) oder aus 3 β -Acetoxy-20 β_F -H-cholen-(5)-on-(22) (s. o.) (Cole, Julian, Am. Soc. 67 [1945] 1369, 1374).

F: 253–256°.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren. 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{38}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-(8cH.9tH.≡ 14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-cholen-(5)-al-(24), 3 β -hydroxy≡ chol-5-en-24-al $C_{24}H_{38}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-cholen-(5)-thiosäure-(24)-S-äthylester mit Raney-Nickel (partiell inaktiviert) in wss. Aceton (McIntosh, Meinzer, Levin, Am. Soc. 70 [1948] 2955, 2956).

Als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 189—192°; $[\alpha]_D^{25}$: -39° [CHCl₃]) isoliert.

3-Formyloxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{38}O_3$.

(10R)-3c-Formyloxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-(8cH.9tH.≡ 14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Formyloxy-cholen-(5)-al-(24), 3 β -(formyloxy)chol-5-en-24-al $C_{25}H_{38}O_3$, Formel I (R = CHO).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Formyloxy-cholen-(5)-thiosäure-(24)-S-äthylester mit Raney-Nickel (partiell inaktiviert) in wss. Aceton (McIntosh, Meinzer, Levin, Am. Soc. 70 [1948] 2955, 2956; McIntosh et al., Am. Soc. 71 [1949] 3317, 3319).

Krystalle; F: 130—134° [korr.]. $[\alpha]_D^{25}$: -76° [CHCl₃; c = 0,7] (McI. et al.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 232—233,5°; $[\alpha]_D^{25}$: -43° [CHCl₃]): McI., Mei., Le.

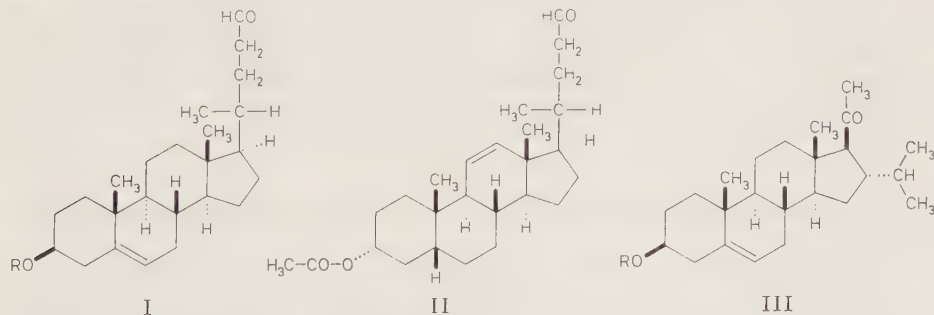
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{40}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-(8cH.9tH.≡ 14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-al-(24), 3 β -acetoxychol-5-en-24-al $C_{26}H_{40}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-thiosäure-(24)-S-äthylester, von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-thiosäure-(24)-S-benzylester oder von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-thio-säure-(24)-S-phenylester mit Raney-Nickel (partiell inaktiviert) in wss. Aceton (McIntosh, Meinzer, Levin, Am. Soc. 70 [1948] 2955, 2956).

Krystalle (aus Hexan); F: 148—152°. $[\alpha]_D^{25}$: -52,0° [CHCl₃; c = 1].

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 172,5—173,5° [Kapillare] bzw. F: 189—193° [Block]; $[\alpha]_D^{25}$: -37° [CHCl₃]): McI., Mei., Le.



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]-2.3.4.5.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren. 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{38}O_2$.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{40}O_3$.

(10S)-3t-Acetoxy-10s.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-(5cH.8cH.9tH.≡ 14tH)- Δ^{11} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1-methyl-butyl]-5 β -gonen-(11), 3 α -Acetoxy-5 β -cholen-(11)-al-(24), 3 α -acetoxy-5 β -chol-11-en-24-al $C_{26}H_{40}O_3$, Formel II.

IV

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-pentyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16- Δ^5 -17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{25}H_{40}O_2$.

(**10R**)-**3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-pentyl]-(8cH.9H.14H)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1-methyl-pentyl]-gonen-(5)**, **3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)**, **3 β -Hydroxy-26.27-dinor-cholesten-(5)-on-(24)**, **3 β -hydroxy-24-methylchol-5-en-24-one** $C_{25}H_{40}O_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Erhitzen von **3 β -Acetoxy-24-chlormethyl-cholen-(5)-on-(24)** mit Zink-Pulver und Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 673; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

F: 116–129° [unkorr.] (nicht rein erhalten).

Beim Behandeln mit Aceton und Aluminium-phenolat in Benzol entsteht **24-Methyl-cholen-(4)-dion-(3.24)**.

Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 986.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{42}O_3$.

(**10R**)-**3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-pentyl]-(8cH.9H.14H)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Acetoxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)**, **3 β -acetoxy-24-methylchol-5-en-24-one** $C_{27}H_{42}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von **3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)** mit Acetanhydrid (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 674; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 145–151° [unkorr.].

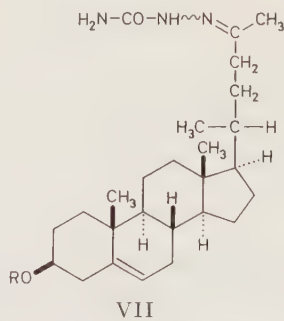
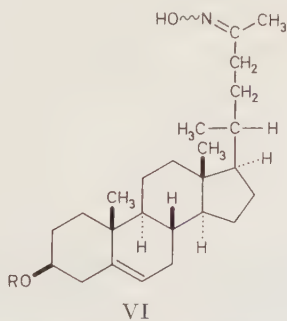
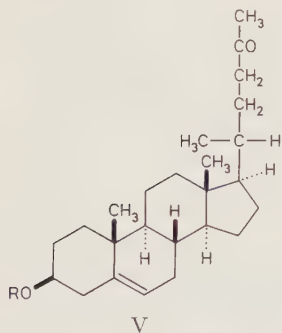
Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 986.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{41}NO_2$.

(**10R**)-**3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]-(8cH.9H.14H)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)-oxim**, **3 β -hydroxy-24-methylchol-5-en-24-one oxime** $C_{25}H_{41}NO_2$, Formel VI (R = H).

B. Aus **3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)** (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 673; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

Krystalle (aus Bzl.); Zers. bei 173–179° [unkorr.].



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{43}NO_3$.

(**10R**)-**3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]-(8cH.9H.14H)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Acetoxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)-oxim**, **3 β -acetoxy-24-methylchol-5-en-24-one oxime** $C_{27}H_{43}NO_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Aus **3 β -Acetoxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)** (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc.

Japan **58** [1938] 669, 674; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

Krystalle (aus Me.); F: 152–155° [unkorr.].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{43}N_3O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-semicarbazono-1-methyl-pentyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)-semicarbazon, 3 β -hydroxy-24-methylchol-5-en-24-one semicarbazone $C_{26}H_{43}N_3O_2$, Formel VII (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24) (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 674; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

Krystalle (aus A.) mit 1 Mol H_2O ; Zers. bei 194° [unkorr.].

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{45}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-semicarbazono-1-methyl-pentyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-24-methylchol-5-en-24-one semicarbazone $C_{28}H_{45}N_3O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Acetoxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24) (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 674; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

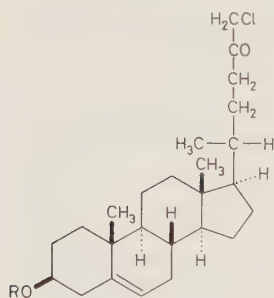
Krystalle (aus A.); Zers. bei 211° [unkorr.].

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-chlor-4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{41}ClO_3$.

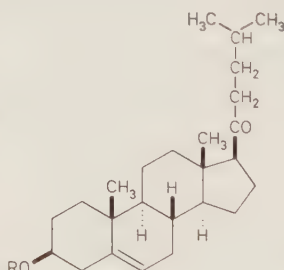
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-chlor-4-oxo-1-methyl-pentyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-chlormethyl-cholen-(5)-on-(24), 25-Chlor-3 β -acetoxy-26.27-dinor-cholesten-(5)-on-(24), 3 β -acetoxy-24-(chloromethyl)chol-5-en-24-one $C_{27}H_{41}ClO_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von Lösungen von 3 β -Acetoxy-24-diazomethyl-cholen-(5)-on-(24) in Äthanol oder Chloroform mit HCl (Kuwada, Yoshiki, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 669, 673; dtsch. Ref. S. 187; C. **1939** I 1372).

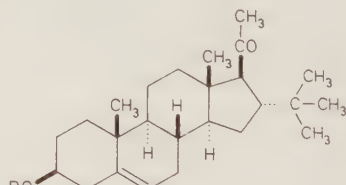
Nadeln (aus A.); F: 187° [unkorr.].



VIII



IX



X

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-methyl-valeryl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-methyl-valeryl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{40}O_2$.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-methyl-valeryl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{42}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[4-methyl-valeryl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-10.13-dimethyl-17 β -[4-methyl-valeryl]-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-24.24-dimethyl-21-nor-cholen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-24.24-dimethyl-21-norchol-5-en-20-one $C_{27}H_{42}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-

chlorid in Benzol mit Diisopentyl-cadmium in Äther unter Stickstoff (*Billeter, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 564, 570).

Krystalle (aus Me.); F: 124° [korr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +8° [CHCl_3 ; c = 0,8].

Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht 24.24-Dimethyl-20 β _FH-cholen-(5)-diol-(3 β .20).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-16-tert-butyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-16-tert-butyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-16t-tert-butyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-16 α -tert-butyl-17 β -acetyl-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-16 α -tert-butyl-pregnen-(5)-on-(20), 16 α -tert-butyl-3 β -hydroxypregn-5-en-20-one $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$, Formel X (R = H).

Bezüglich der Konfiguration an den C-Atomen 16 und 17 vgl. *Romo, Lepe, Romero*, *Bol. Inst. Quim. Univ. Mexico* **4** [1952] 125, 129.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) in Toluol mit tert-Butylmagnesiumchlorid in Äther und Erwärmen der vom Äther befreiten Reaktionslösung (*Marker, Crooks*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1280).

Krystalle (aus Acn.); F: 189–192° (*Ma., Cr.*).

Beim Erhitzen mit Aceton und Aluminium-tert-butylat in Toluol entsteht 16 α -tert-Butyl-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*Ma., Cr.*).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-16-tert-butyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-16t-tert-butyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16 α -tert-butyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-16 α -tert-butylpregn-5-en-20-one $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-16 α -tert-butyl-pregnen-(5)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Marker, Crooks*, *Am. Soc.* **64** [1942] 1280).

Krystalle (aus Me.); F: 156–158°.

19. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1-methyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(24), 3 β -hydroxy-27-norcholest-5-en-24-one $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-säure-(24)-amid mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und Erwärmen der Reaktionslösung mit Benzol unter Abdestillieren des Äthers; Isolierung über das Acetyl-Derivat (s. u.) (*Mitsui*, *J. agric. chem. Soc. Japan* **16** [1940] 917, 923; *Bl. agric. chem. Soc. Japan* **16** [1940] 145). Neben anderen Verbindungen beim aufeinanderfolgenden Behandeln von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -stigmasteran mit CrO₃ in Essigsäure und mit Zink-Pulver und Essigsäure und Erwärmen des erhaltenen 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-ons-(24) mit methanol. KOH (*Mitsui*, *J. agric. chem. Soc. Japan* **14** [1938] 342, 345, **16** 920; *Bl. agric. chem. Soc. Japan* **14** [1938] 24, **16** 145).

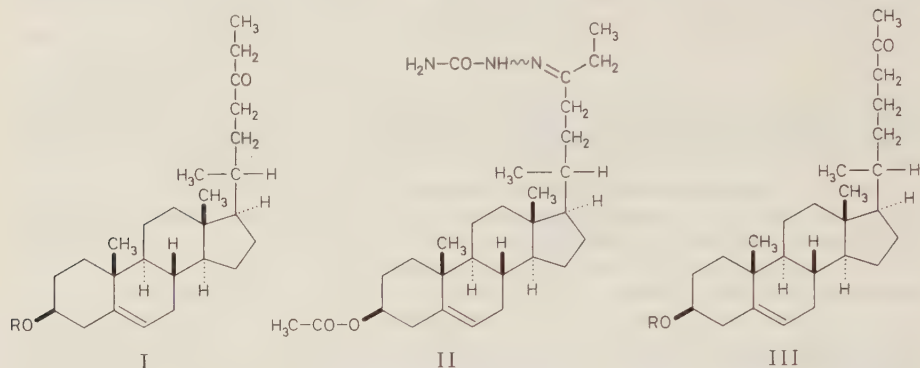
Prismen (aus Me.); F: 114,5° [nach Sintern von 93° an] (*Mi.*, *J. agric. chem. Soc. Japan* **16** 921).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(24), 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-24-one $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me. oder aus A.); F: 167—168° (*Mitsui*, J. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 917, 924; Bl. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 145).



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{47}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-semicarbazono-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(24)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-24-one semicarbazone $C_{29}H_{47}N_3O_3$, Formel II.

B. Aus 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(24) (*Mitsui*, J. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 917, 920; C. A. **1941** 6263).

Prismen (aus Me.); F: 210—211° [Zers.].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.-17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{42}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-oxo-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-5-oxo-1-methyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), 3 β -hydroxy-27-norcholest-5-en-25-one $C_{26}H_{42}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Behandeln von 26-Chlor-3 β -acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) mit Zink-Pulver und Essigsäure und Behandeln des erhaltenen 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-ons-(25) mit methanol. KOH (*Hattori*, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 548, 564; dtsh. Ref. S. 150; C. **1939** I 1182). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestan mit CrO_3 in wss. Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Zink-Pulver und Erhitzen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 und wss. Methanol (*Ruzicka, Fischer*, Helv. **20** [1937] 1291, 1294; CIBA, Schweiz. P. 199449 [1937]; U.S.P. 2172590 [1938]; *Ha.*, l. c. S. 556).

Blättchen (aus Me.) mit 1 Mol H_2O (*Ha.*); F: 127—129° [korr.; nach Sintern bei 111°] (*Ha.*), 126—127° [korr.; nach Sintern bei 114°] (*Ru., Fi.*). In Chloroform leicht löslich, in Äther und warmem Äthanol löslich (*Ha.*).

Beim Erwärmen mit Benzaldehyd und $KHCO_3$ in wss. Methanol entsteht 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(seqtrans?)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) (F: 154—155°) (*Velluz, Petit*, Bl. [5] **12** [1945] 949). Bildung von 27-Nor-cholesten-(4)-dion-(3.25) bei der Einwirkung von *Micrococcus dehydrogenans*: *Ercoli*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **1** [1940] 279, 281.

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 114—115°); *Ru., Fi.* 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon (F: 159—160°); *Ha.*, l. c. S. 558; Oxim s. S. 989.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{44}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-oxo-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-25-one $C_{28}H_{44}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Fischer, Helv.* **20** [1937] 1291, 1295). Weitere Bildungsweise s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Me., A. oder Eg.); F: 141,5–142° [korrr.] (*Ru., Fi.*), 139,5–141° [korrr.] (*Hershberg, J. org. Chem.* **13** [1948] 542, 545), 137,5–138,5° [korrr.] (*Hattori, J. pharm. Soc. Japan* **58** [1938] 548, 564; dtsch. Ref. S. 150; C. **1939** I 1182). In Äther, Chloroform und warmem Aceton leicht löslich, in Petroläther schwer löslich (*Ha., l. c. S.* 556).

Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 990.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₆H₄₃NO₂.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-oxim, 3 β -hydroxy-27-norcholest-5-en-25-one oxime C₂₆H₄₃NO₂, Formel IV.

B. Aus 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) (*Hattori, J. pharm. Soc. Japan* **58** [1938] 548, 558; dtsch. Ref. S. 150; C. **1939** I 1182).

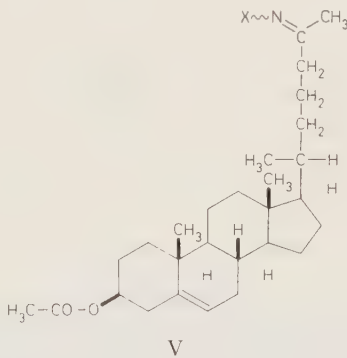
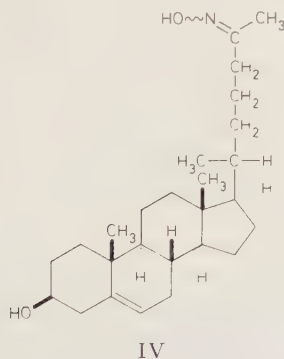
Tafeln (aus wss. Me.); F: 176–177°. In Äther und Chloroform leicht löslich, in Methanol und Äthanol löslich, in Petroläther schwer löslich.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₈H₄₅NO₃.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-oxim, 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-25-one oxime C₂₈H₄₅NO₃, Formel V (X = OH).

B. Aus 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) (*Hattori, J. pharm. Soc. Japan* **58** [1938] 548, 557, 564; dtsch. Ref. S. 150; C. **1939** I 1182).

Nadeln (aus Me.); F: ca. 185° [korrr.]. In Äther, Chloroform und warmem Äthanol leicht löslich, in warmem Petroläther löslich.



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-diacetylhydrazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₃₂H₅₀N₂O₄.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-5-diacetylhydrazono-1-methyl-hexyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-diacetylhydrazon, 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-25-one diacetylhydrazon C₃₂H₅₀N₂O₄, Formel V (X = N(CO-CH₃)₂).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-semicarbazon mit Acetanhydrid und Pyridin (*Turner, Am. Soc.* **69** [1947] 875).

F: 121–122°.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-semicarbazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{47}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-semicarbazono-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-27-norcholest-5-en-25-one semicarbazone $C_{29}H_{47}N_3O_3$, Formel V (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) (Ruzicka, Fischer, Helv. **20** [1937] 1291, 1295; Hattori, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 548, 557, 564; dtsh. Ref. S. 150; C. **1939 I** 1182).

Nadeln (aus A.); F: 237,5–239° [korrr.; Zers.] (Ha.), 237–238° [korrr.; Zers.] (Ru., Fi.). In Chloroform leicht löslich, in warmem Methanol löslich, in Äther schwer löslich (Ha., l. c. S. 557).

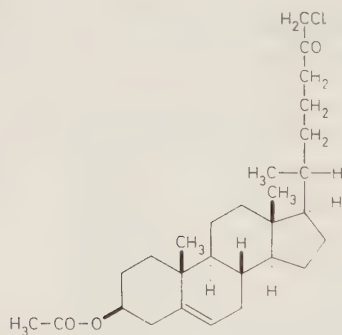
Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 3 β -Acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-diacetylhydrazon (Turner, Am. Soc. **69** [1947] 875).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[6-chlor-5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{43}ClO_3$.

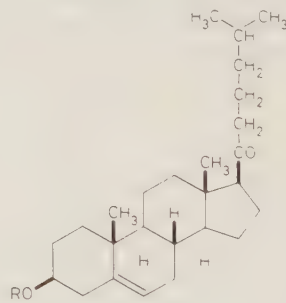
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-6-chlor-5-oxo-1-methyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 26-Chlor-3 β -acetoxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), 3 β -acetoxy-26-chloro-27-norcholest-5-en-25-one $C_{28}H_{43}ClO_3$, Formel VI.

B. Durch Behandeln des aus 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-carbonsäure-(24) mit Hilfe von SOCl₂ hergestellten Säurechlorids mit Diazomethan in Äther und anschliessend mit HCl in Äther (Hattori, J. pharm. Soc. Japan **58** [1938] 548, 564; dtsh. Ref. S. 150; C. **1939 I** 1182).

Tafeln (aus Acn.); F: 182–184°. In Chloroform leicht löslich, in warmem Methanol und warmem Äthanol löslich, in Hexan fast unlöslich.



VI



VII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-methyl-hexanoyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-methyl-hexanoyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{42}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[5-methyl-hexanoyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[5-methyl-hexanoyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-21-nor-cholesten-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-21-norcholest-5-en-20-one $C_{26}H_{42}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β)-chlorid mit dem Natrium-Salz des Isopentylmalonsäure-diäthylesters in Xylol unter Stickstoff auf 150° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH und anschliessend mit wss. H₂SO₄ (Wettstein, Helv. **23** [1940] 1371, 1379).

Krystalle (aus Acn.); F: 136–138° [korrr.].

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-methyl-hexanoyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]-phenanthren $C_{28}H_{44}O_3$.

(**10R**)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[5-methyl-hexanoyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-nor-cholesten-(5)-on-(**20**), 3 β -acetoxy-21-norcholest-5-en-20-one $C_{28}H_{44}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-21-nor-cholesten-(5)-on-(**20**) mit Acetanhydrid und Pyridin (Wettstein, Helv. **23** [1940] 1371, 1379).

Nadeln (aus Hexan); F: 142–143° [korrt.].

20. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{44}O_2$

2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$
s. E III 7 3579.

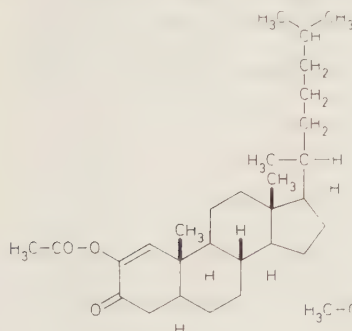
2-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

(**10S**)-2-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(**1**), 2-Acetoxy-5 α -cholesten-(**1**)-on-(**3**), 2-acetoxy-5 α -cholest-1-en-3-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel VIII.

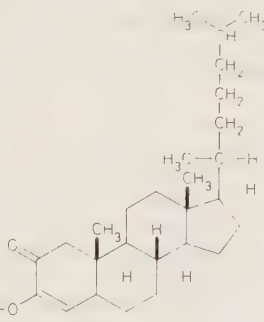
Konstitution: Ruzicka, Plattner, Furrer, Helv. **27** [1944] 524.

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-5 α -cholesten-(**1**)-on-(**3**) (E III 7 3579) mit Acetanhydrid und Pyridin (Inhoffen, B. **70** [1937] 1695, 1700; s. a. Stiller, Rosenheim, Soc. **1938** 353, 356).

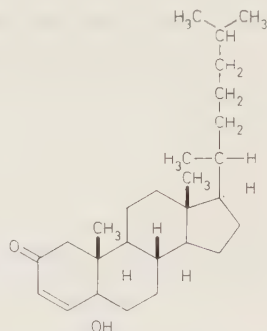
Nadeln (aus Me.); F: 142° (*In.*), 140–144° (*St.*, *Ro.*). UV-Absorptionsmaximum (*A.*): 237 m μ (*St.*, *Ro.*).



VIII



IX



X

3-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$
s. E III 7 3580.

3-Acetoxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

(**10R**)-3-Acetoxy-2-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(**3**), 3-Acetoxy-5 α -cholesten-(**3**)-on-(**2**), 3-acetoxy-5 α -cholest-3-en-2-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-5 α -cholesten-(**3**)-on-(**2**) (E III 7 3580) mit Acetanhydrid (Stiller, Rosenheim, Soc. **1938** 353, 356) oder mit Acetanhydrid und Pyridin (Ruzicka, Plattner, Furrer, Helv. **27** [1944] 524, 528).

Krystalle (aus Me., wss. A. oder Eg.); F: 138–139° [korrr.] (*Ru., Pl., Fu.*, l. c. S. 528), 137–138° (*St., Ro.*). $[\alpha]_D^{25}$: +96° [$CHCl_3$; c = 1] (*Ru., Pl., Fu.*, l. c. S. 528); $[\alpha]_D^{18}$: +91,8°; $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +109,8° [jeweils in $CHCl_3$; c = 1] (*St., Ro.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 238 m μ (*St., Ro.*).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 50° entsteht 3 β -Acetoxy-5 α -cholestanon-(2) (*Ruzicka, Plattner, Furrer*, *Helv.* **27** [1944] 727, 736).

Beim Behandeln mit 1,3-Dinitro-benzol und äthanol. KOH tritt eine purpurrote Färbung auf (*St., Ro.*).

5-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 5-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

(10*R*)-5*t*-Hydroxy-2-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*H*)- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 5-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(3), 5-Hydroxy-5 α -cholesten-(3)-on-(2), 5-hydroxy-5 α -cholest-3-en-2-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel X.

Über Konstitution und Konfiguration s. *Conca, Bergmann*, *J. org. Chem.* **18** [1953] 1104.

B. Durch Erhitzen von 5-Hydroxy-4 β -methoxy-5 α -cholestanon-(2) oder von 4 α .5-Epoxy-5 α -cholestanon-(2) unter 1 Torr auf 210–230° (*Bergmann, Hirschmann, Skau*, *J. org. Chem.* **4** [1939] 29, 37).

Krystalle (aus A. oder Ae.); F: 173,5–174° [korrr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +36° [Ae.; c = 0,6] (*Be., Hi., Skau*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 223 m μ (*Co., Be.*).

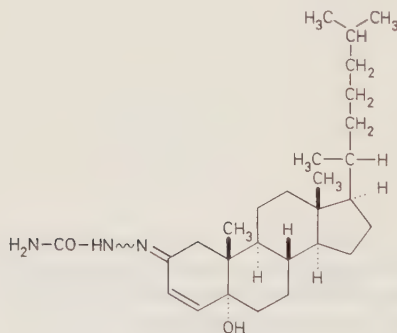
Beim Erwärmen mit methanol. KOH wird 5-Hydroxy-4 β -methoxy-5 α -cholestanon-(2) erhalten (*Be., Hi., Skau*).

5-Hydroxy-2-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{47}N_3O_2$.

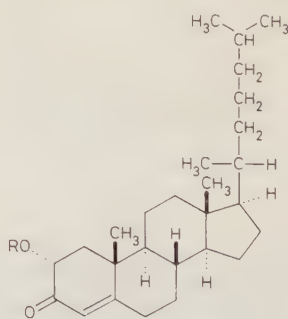
(10*R*)-5*t*-Hydroxy-2-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*H*)- Δ^3 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 5-Hydroxy-5 α -cholesten-(3)-on-(2)-semicarbazono, 5-hydroxy-5 α -cholest-3-en-2-one semicarbazono $C_{28}H_{47}N_3O_2$, Formel XI.

B. Aus 5-Hydroxy-5 α -cholesten-(3)-on-(2) (*Bergmann, Hirschmann, Skau*, *J. org. Chem.* **4** [1939] 29, 38).

Krystalle (aus A.); F: 234° [korrr.; Zers.].



XI



XII

2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

(10*R*)-2*t*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*H*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 2 α -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 2 α -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3), 2 α -hydroxycholest-4-en-3-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel XII (R = H).

Über Konstitution und Konfiguration s. *Sondheimer et al.*, *Am. Soc.* **75** [1953] 4712; *Fieser, Romero*, *Am. Soc.* **75** [1953] 4716.

B. Durch Behandeln von 2 α -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3) mit äthanol. NaOH bei Raumtemperatur (*Rivett, Wallis, J. org. Chem.* **15** [1950] 35, 40).

Nadeln (aus Ae. + Me.); F: 116–118° (*Ri., Wa.*).

Beim Behandeln mit FeCl₃ in äthanol. Lösung tritt eine rote Färbung auf (*Ri., Wa.*).

2-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₉H₄₆O₃.

(10R)-2-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.=14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2 α -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3), 2 α -acetoxycholest-4-en-3-one C₂₉H₄₆O₃, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von Cholesten-(4)-on-(3) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure und Acetanhydrid auf 70° (*Seebeck, Reichstein, Helv.* **27** [1944] 948; s. a. *Fieser, Romero, Am. Soc.* **75** [1953] 4716, 4718). Bildung beim Erhitzen von 6 β -Brom-cholesten-(4)-on-(3) mit Kaliumacetat in Essigsäure unter Stickstoff: *Fie., Ro.*; s. a. *Rivett, Wallis, J. org. Chem.* **15** [1950] 35, 40.

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Acn. + Me.); F: 141–142° [korr.] (*See., Rei.*), 139–140° (*Fie., Ro.*), 139–139,5° (*Ri., Wa.*). [α]_D²⁵: +65,5° [CHCl₃; c = 2] (*See., Rei.*); [α]_D²⁶: +62° [CHCl₃] (*Ri., Wa.*); [α]_D: +62° [CHCl₃] (*Fie., Ro.*).

Beim Hydrieren an Platin in Essigsäure, Erwärmen des erhaltenen Hydrierungsprodukts mit methanol. KOH und Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure ist 2.3-Seco-5 α -cholestandisäure-(2.3) erhalten worden (*See., Rei.*).

4-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.=16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 4-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₇H₄₄O₂
s. E III 7 3580.

4-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₉H₄₆O₃.

(10R)-4-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.=14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 4-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 4-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3), 4-acetoxycholest-4-en-3-one C₂₉H₄₆O₃, Formel I.

B. Aus 4-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) (E III 7 3580) durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin bei Raumtemperatur (*A. Wolff, Diss.* [Danzig 1937] S. 15; *Fieser, Stevenson, Am. Soc.* **76** [1954] 1728, 1733) oder durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Petrow, Starling, Soc.* **1940** 60, 65).

Nadeln (aus A., wss. A. oder wss. Me.); F: 102–103° (*Pe., Sta.*), 100–101° (*Wo.; Butenandt, Schramm, Kudzusz, B.* **69** [1936] 2779; *Fie., Ste.*). [α]_D: +95,3° [CHCl₃; c = 1] (*Fie., Ste.*); [α]_D¹⁸: +92,5°; [α]_D¹⁸_{646,1}: +100,5° [jeweils in CHCl₃; c = 1] (*Pe., Sta.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 247 m μ (*Fie., Ste.*; vgl. *Bu., Sch., Ku.*).

6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.=16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₇H₄₄O₂.

a) (10R)-6c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 6 β -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3), 6 β -hydroxycholest-4-en-3-one C₂₇H₄₄O₂, Formel II (R = H).

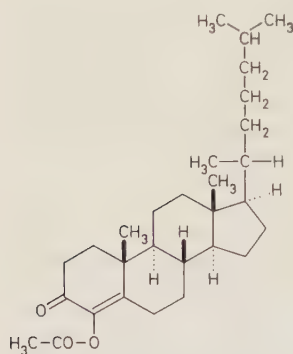
Über die Konstitution dieser früher auch als α -Oxycholestenol bezeichneten Verbindung sowie über die Konfiguration am C-Atom 6 s. *Ellis, Petrow, Soc.* **1939** 1078; *Fieser, Am. Soc.* **75** [1953] 4377.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln einer Lösung von Cholesterin in Benzol und Essigsäure mit Na₂Cr₂O₇ und Essigsäure (*Fie., l. c.* S. 4381; vgl. *Mauthner, Suida, M.* **17** [1896] 579, 581). Durch Behandeln von 6 β -Brom-cholesten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (0,1n) (*Dane, Wang, Schulte, Z. physiol. Chem.* **245** [1937] 80, 88). Durch Behandeln von 6 β -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3) mit methanol. KOH (*Ellis, Pe., l. c.* S. 1081) oder mit äthanol. KOH (*Fie.*).

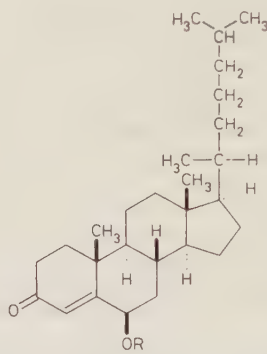
Nadeln (aus Bzn. oder wss. Acn.); F: 193–194° (*Fie.*), 192° (*Ellis, Pe.*). $[\alpha]_D^{23}$: +26,7° [$CHCl_3$] (*Fie.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 236 m μ (*Fie.*).

Beim Erwärmen mit CrO_3 und Essigsäure (*Mau., Suida*, l. c. S. 587) sowie beim Behandeln einer Lösung in Benzol und Essigsäure mit CrO_3 und wss. H_2SO_4 (*Ellis, Pe.*) entsteht Cholesten-(4)-dion-(3.6). Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. HCl bildet sich 5 α -Cholestandion-(3.6) (*Ellis, Pe.*). Überführung in 6 β -Hydroxy-5 β -cholestanon-(3) durch Hydrierung in Äthanol an Palladium: *Moffatt*, Soc. 1947 812, 814.

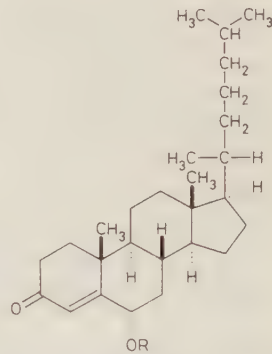
Semicarbazon s. S. 995.



I



II



III

b) (10*R*)-6*t*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 α -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 6 α -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3), 6 α -hydroxycholest-4-en-3-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel III (R = H).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Bzn.]; F: 155–156,5°; $[\alpha]_D^{23}$: +81,3° [$CHCl_3$] bzw. Krystalle [aus Acn. + Hexan]; F: 159–160°; $[\alpha]_D^{20}$: +82° [$CHCl_3$] bzw. Krystalle [aus wss. A.]; F: 160–161°) s. *Fieser*, Am. Soc. 75 [1953] 4377, 4383; *Sondheimer et al.*, Am. Soc. 75 [1953] 4713, 4715; *Morita*, Bl. chem. Soc. Japan 32 [1959] 227, 232.

6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{48}O_2$.

(10*R*)-6*c*-Äthoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Äthoxy-cholesten-(4)-on-(3), 6 β -äthoxycholest-4-en-3-one $C_{29}H_{48}O_2$, Formel II (R = C_2H_5).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 109–111,5°; $[\alpha]_D$: +32,4° [$CHCl_3$]) s. *Collins, Hobbs, Sternhell*, Austral. J. Chem. 16 [1963] 1030, 1040.

6 β -Äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) hat vermutlich auch in einem von *Butenandt, Schramm, Kudszus* (A. 531 [1937] 176, 200) beim Erwärmen einer vermutlich als 2 ξ -Brom-6 ξ -äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) zu formulierenden Verbindung (F: 111° [S. 995]) mit Zink-Pulver, Methanol und Benzol erhaltenen Präparat (Nadeln [aus A. + Acn. + W.]; F: 109°) vorgelegen.

6-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

a) (10*R*)-6*c*-Acetoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^1 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3), 6 β -acetoxycholest-4-en-3-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel II (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 6 β -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) mit Acetanhydrid (*Mauthner, Suida*, M. 17 [1896] 579, 584) oder mit Acetanhydrid und Pyridin (*Fieser*, Am. Soc. 75 [1953] 4377, 4381). Aus 5-Hydroxy-6 β -acetoxy-5 α -cholestanon-(3) durch Erhitzen mit Acetanhydrid sowie durch kurzes Erhitzen mit $SOCl_2$ und Pyridin (*Ellis, Petrow*, Soc. 1939 1078, 1081).

Krystalle (aus Me., aus Acn. + Me. oder aus wss. A.); F: 102–103° (*Fie.*), 101–102°

(*Mau., Suida*), 101,5° [kor.] (*Ellis, Pe.*). $[\alpha]_D^{19}$: +36° [CHCl_3 ; $c = 3$] (*Ellis, Pe.*).

Beim Erhitzen mit Amylalkohol und Natrium und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid und Pyridin entsteht 3 β .6 α -Dibenzoyloxy-5 α -cholestan (*Paige, Soc.* **1943** 437, 440).

b) (10*R*)-6*t*-Acetoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 α -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3), 6 α -acetoxycholest-4-en-3-one $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

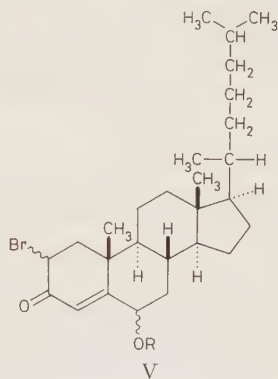
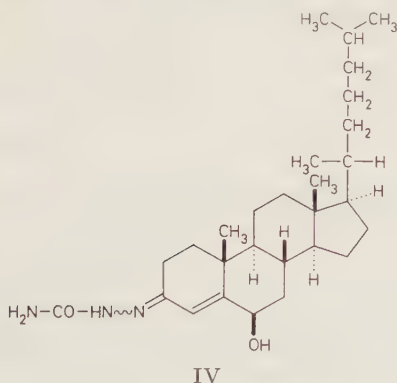
Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me. + W.]; F: 103–104°; $[\alpha]_D^{22}$: +76,2° [CHCl_3] bzw. Krystalle [aus Me.]; F: 106–107°; $[\alpha]_D^{20}$: +82° [CHCl_3]) s. *Fieser, Am. Soc.* **75** [1953] 4377, 4383; *Sondheimer et al., Am. Soc.* **75** [1953] 4713, 4715.

6-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2$.

(10*R*)-6*c*-Hydroxy-3-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6 β -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3)-semicarbazon, 6 β -hydroxycholest-4-en-3-one semicarbazone $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel IV.

B. Aus 6 β -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) (*Dane, Wang, Schulte, Z. physiol. Chem.* **245** [1937] 80, 88; *Ellis, Petrow, Soc.* **1939** 1078, 1081).

Prismen (aus A.) (*Dane, Wang, Sch.*). F: 222° [Zers.] (*Dane, Wang, Sch.*), 221° (*Ellis, Pe.*).



2-Brom-6-methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BrO}_2$.

(10*R*)-2 ξ -Brom-6 ξ -methoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2 ξ -Brom-6 ξ -methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 2 ξ -Brom-6 ξ -methoxy-cholesten-(4)-on-(3), 2 ξ -bromo-6 ξ -methoxycholest-4-en-3-one $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BrO}_2$, Formel V (R = CH₃).

Ein ursprünglich als 4-Brom-6-methoxy-cholesten-(4)-on-(3) angesehenes Präparat (Krystalle; F: 101° [Zers.]; λ_{max} : 235 m μ), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von 2.2.6 β -Tribrom-cholesten-(4)-on-(3) (E III 7 1606; ursprünglich als 4.6.6-Tribrom-cholesten-(4)-on-(3) angesehen) mit Methanol, Benzol und NaI erhalten worden (*Butenandt, Schramm, Kudzusz, A.* **531** [1937] 176, 199).

2-Brom-6-äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BrO}_2$.

(10*R*)-2 ξ -Brom-6 ξ -äthoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2 ξ -Brom-6 ξ -äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 2 ξ -Brom-6 ξ -äthoxy-cholesten-(4)-on-(3), 2 ξ -bromo-6 ξ -äthoxycholest-4-en-3-one $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BrO}_2$, Formel V (R = C₂H₅).

Diese Konstitution kommt vermutlich der nachstehend beschriebenen, ursprünglich

als 4-Brom-6-äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) angesehenen Verbindung zu.

B. Durch Erwärmen von 2.2.5.6β-Tetrabrom-5α-cholestanon-(3) (E III 7 1343; ursprünglich als 4.4.5.6-Tetrabrom-cholestanon-(3) angesehen) oder von 2.2.6β-Tribrom-cholesten-(4)-on-(3) (E III 7 1606; ursprünglich als 4.6.6-Tribrom-cholesten-(4)-on-(3) angesehen) mit Äthanol, Benzol und NaI (*Butenandt, Schramm*, B. **69** [1936] 2289, 2297; *Butenandt, Schramm, Kudsus*, A. **531** [1937] 176, 199).

Nadeln (aus wss. Acn.) (*Bu., Sch.*). F: 111° (*Bu., Sch., Ku.*), 110–111° [Zers.] (*Bu., Sch.*). UV-Spektrum (Ae.): *Bu., Sch.*, l. c. S. 2294.

Beim Erhitzen einer Lösung in Benzol und Äthanol mit HBr enthaltender Essigsäure (*Bu., Sch., Ku.*) sowie beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Butanol-(1) (*Bu., Sch.*) bildet sich 6-Äthoxy-cholestadien-(4.6)-on-(3). Beim Erwärmen mit Zink-Pulver in Methanol und Benzol ist eine vermutlich als 6β-Äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) zu formulierende Verbindung (F: 109° [S. 994]) erhalten worden (*Bu., Sch., Ku.*).

7-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 7-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₇H₄₄O₂.

7-Methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₄₆O₂.

(10R)-7t-Methoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 7α-Methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17β-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 7α-Methoxy-cholesten-(4)-on-(3), 7α-methoxycholest-4-en-3-one C₂₈H₄₆O₂, Formel VI.

B. Neben Cholestadien-(4.6)-on-(3) beim Erwärmen von 7α-Methoxy-cholesten-(5)-ol-(3β) mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Henbest, Jones*, Soc. **1948** 1798, 1803).

Prismen (aus Acn. + Me.); F: 143°. $[\alpha]_D^{20}$: +38,3° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 242 mμ.

Beim Behandeln mit HCl in Äther entsteht Cholestadien-(4.6)-on-(3). Bei der Hydrierung in Äthylacetat an Palladium bildet sich 7α-Methoxy-5β-cholestanon-(3) (*He., Jo.*, l. c. S. 1803).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 196°): *He., Jo.*

3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₇H₄₄O₂.

(10R)-3c-Hydroxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17β-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 3β-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(6), 3β-hydroxycholest-4-en-6-one C₂₇H₄₄O₂, Formel VII (R = H).

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 3β-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(6) mit methanol. KOH (1 %) bei Raumtemperatur (*Heilbron, Jones, Spring*, Soc. **1937** 801, 804).

Nadeln (aus Me.); F: 150–151°. $[\alpha]_D^{20}$: –13° [CHCl₃; c = 3]. UV-Absorptionsmaxima (A.): 239 mμ und 319 mμ. In Petroläther fast unlöslich.

Beim Erwärmen mit methanol. KOH entsteht 5α-Cholestandion-(3.6).

3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₉H₄₆O₃.

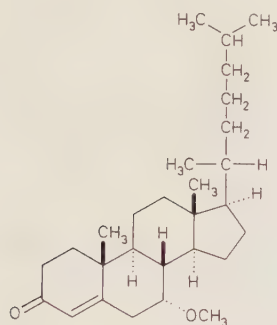
(10R)-3c-Acetoxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁴-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(6), 3β-acetoxycholest-4-en-6-one C₂₉H₄₆O₃, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 5-Brom-3β-acetoxy-5α-cholestanon-(6) mit Pyridin (*Heilbron, Jones, Spring*, Soc. **1937** 801, 803). Aus 4ξ.5-Dibrom-3β-acetoxy-5ξ-cholestanon-(6) (F: 81–82° [S. 663]) durch Erwärmen mit KI in Aceton sowie durch Erhitzen mit Pyridin (*Jackson, Jones*, Soc. **1938** 1406, 1407). Durch Erhitzen von 5-Hydroxy-3β-acetoxy-5α-cholestanon-(6) mit SOCl₂ in Pyridin (*Ellis, Petrow*, Soc. **1939** 1078, 1083).

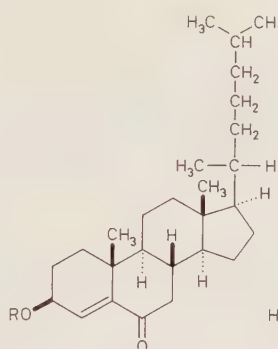
Tafeln (aus Me.); F: 110° (*Hei., Jo., Sp.*; *Ellis, Pe.*). $[\alpha]_D^{22}$: –50,5° [CHCl₃; c = 1] (*Hei., Jo., Sp.*). UV-Absorptionsmaxima (A.): 236 mμ und 320 mμ (*Hei., Jo., Sp.*, l. c.

S. 804).

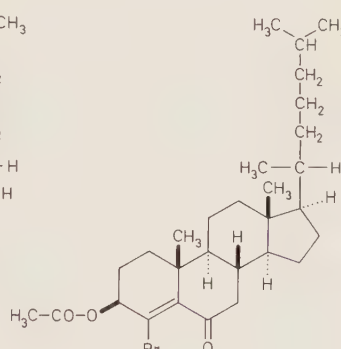
Beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Essigsäure wird 4 ξ ,5-Dibrom-3 β -acetoxy-5 ξ -cholestanon-(6) (F: 81–82°) erhalten; beim Behandeln einer äther. Lösung mit 1 Mol Brom in Essigsäure entsteht 4-Brom-3 β -acetoxy-cholesten-(4)-on-(6) (*Ja., Jo.*). Bei der Hydrierung in Äther an Palladium bildet sich 5 α -Cholestanon-(6) (*Ja., Jo.*). Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und Essigsäure ist 6,6'-Dioxo-(3 ξ H,3' ξ H)-[3,3']bi[cholesten-(4)-yl] (F: 258° [E III 7 4244]) erhalten worden (*Ja., Jo.*). Bei Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH bildet sich Cholesten-(4)-diol-(3 β ,6 α) (*Hei., Jo., Sp.*). Beim Behandeln mit methanol. KOH (1%ig) bei Raumtemperatur entsteht 3 β -Hydroxy-cholesten-(4)-on-(6); beim Behandeln mit methanol. KOH (4%ig) bei Siedetemperatur wird 5 α -Cholestanion-(3,6) erhalten (*Hei., Jo., Sp.*).



VI



VII



VIII

4-Brom-3-acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{45}BrO_3$.

(10*R*)-4-Brom-3*c*-acetoxy-6-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*c*H,9*t*H,14*t*H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 4-Brom-3 β -acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 4-Brom-3 β -acetoxy-cholesten-(4)-on-(6), 3 β -acetoxy-4-bromocholest-4-en-6-one $C_{29}H_{45}BrO_3$, Formel VIII.

B. Aus 4 ξ ,5-Dibrom-3 β -acetoxy-5 ξ -cholestanon-(6) (F: 81–82° [S. 663]) durch kurzes Erwärmen in Äther sowie durch Erhitzen mit Kaliumacetat in Essigsäure (*Jackson, Jones, Soc. 1938 1406, 1407*). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-cholesten-(4)-on-(6) in Äther mit Brom in Essigsäure (*Ja., Jo.*).

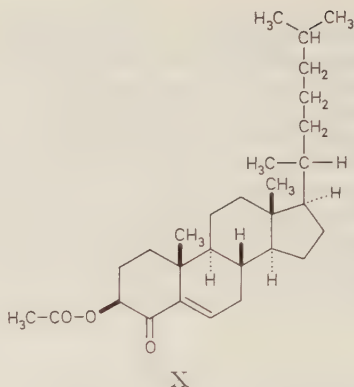
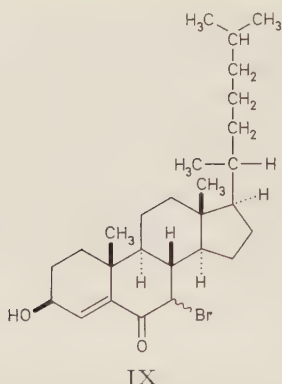
Tafeln (aus Me.); F: 115–116°. UV-Absorptionsmaxima (A.): 245 m μ und 335 m μ .

Beim Erhitzen mit Pyridin wird 3-Acetoxy-cholestadien-(2,4)-on-(6) erhalten. Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und Essigsäure oder mit Zink-Pulver und Äthanol entsteht 6,6'-Dioxo-(3 ξ H,3' ξ H)-[3,3']bi[cholesten-(4)-yl] (F: 258° [E III 7 4244]). Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bildet sich eine als 3 β -Hydroxy-4 ξ ,5-dimethoxy-5 ξ -cholestanon-(6) angesehene Verbindung (F: 149–150°).

7-Brom-3-hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{43}BrO_2$.

(10*R*)-7 ξ -Brom-3*c*-hydroxy-6-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*c*H,9*t*H,14*t*H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 7 ξ -Brom-3 β -hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(4), 7 ξ -Brom-3 β -hydroxy-cholesten-(4)-on-(6), 7 ξ -bromo-3 β -hydroxycholest-4-en-6-one $C_{27}H_{43}BrO_2$, Formel IX.

Eine Verbindung (Nadeln [aus Bzl.]; F: 158–159° [unkorr.; Zers.]; [α]_D²⁵: –33,3° [Dioxan]; $\lambda_{\max}$ [A.]: 238–243 m μ), für die diese Konstitution in Betracht gezogen wird, ist beim Erwärmen von 5,6 α -Epoxy-5 α -cholestanol-(3 β) in Aceton und wss. Essigsäure mit *N*-Brom-succinimid erhalten (*Fieser, Rajagopalan, Am. Soc. 71 [1949] 3938, 3940*).



**3-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-
16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{27}H_{44}O_2$.

**3-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclo-
penta[a]phenanthren** $C_{29}H_{46}O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-4-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.-
14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-4-oxo-10.13-di-
methyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(4),
3 β -acetoxycholest-5-en-4-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel X.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 5.6 ξ -Dibrom-3 β -acetoxy-5 ξ -cholestanol-(4 β)
(F: 115°) in Benzol mit CrO_3 in wss. Essigsäure und anschließendes Erwärmen mit
NaI in Äthanol (Petrow, Starling, Soc. 1940 60, 64).

Nadeln (aus A.); F: 123–124° [korr.] (Pe., St.). $[\alpha]_D^{20}$: –76,7°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: –93,8° [jeweils
in $CHCl_3$; c = 1] (Pe., St.). UV-Absorptionsmaximum ($CHCl_3$): 240 m μ (Petrow, Rosen-
heim, Starling, Soc. 1943 135, 136).

Beim Erwärmen einer Lösung in Äthanol mit konz. wss. Salzsäure sowie beim Be-
handeln einer Lösung in Benzol mit äthanol. Natriumäthylat entsteht 4-Hydroxy-
cholesten-(4)-on-(3) [E III 7 3580] (Pe., St.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und
Natriumacetat bildet sich 3.4-Diacetoxy-cholestadien-(3.5) (Pe., St.).

**3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.-
16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{27}H_{44}O_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.-
14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-7-oxo-10.13-di-
methyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7),
3 β -hydroxycholest-5-en-7-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel XI (R = H).

Über die Konstitution dieser ursprünglich als β -Oxycholestenol bezeichneten Ver-
bindung s. Windaus, Kirchner, B. 53 [1920] 614; Windaus, Deppe, B. 66 [1933] 1563,
1565.

Isolierung aus Testes von Schweinen: Prelog et al., Helv. 30 [1947] 1080, 1083; aus
Testes von Stieren: Steinmann, zit. bei Prelog, Ruzicka, Stein, Helv. 26 [1943] 2222, 2225;
aus Wollfett: Daniel, Lederer, Velluz, Bl. Soc. Chim. biol. 27 [1945] 218, 221.

B. Als Hauptprodukt beim Einleiten von Sauerstoff oder Luft in eine mit Natrium-
stearat stabilisierte kolloide wss. Lösung von Cholesterin vom pH 8,5 bei 85° (Winter-
steiner, Bergström, J. biol. Chem. 137 [1941] 785; Bergström, Wintersteiner, J. biol. Chem.
141 [1941] 597, 601, 145 [1942] 309; Bergström, Ark. Kemi 16 A Nr. 10 [1943] 19). Aus
3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7) durch Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol
(Mauthner, Suida, M. 17 [1896] 579, 595) sowie durch Schütteln mit K_2CO_3 und
wss. Methanol (Barnett, Ryman, Smith, Soc. 1946 526, 528).

Krystalle (aus Pentan oder Me.); F: 170–172° [korr.] (Be., Wint.; Be.), 170° (Barton,
Cox, Soc. 1948 783, 792). $[\alpha]_D^{25}$: –104° [$CHCl_3$] (Be., Wint.; Be.); $[\alpha]_D^{15-25}$: –104° [$CHCl_3$];

$c = 1$] (*Ba., Cox*). UV-Absorptionsmaximum (λ): 238 m μ (*Be., Wint.; Be.*). Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 3,79 D (*Kumler, Fohlen, Am. Soc. 67 [1945] 437*).

Bei 2-tägigem Behandeln einer Lösung in Chloroform mit HCl sowie bei 2-tägigem Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit konz. Schwefelsäure wird Cholestadien-(3.5)-on-(7) erhalten (*Ogata, Kawakami, J. pharm. Soc. Japan 58 [1938] 738, 741; C. A. 1939 640*). Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht 5.6 ξ -Dibrom-3 β -hydroxy-5 ξ -cholestanon-(7) (F: 124–125°) (*Ba., Ry., Sm.*).

Oxim s. S. 1002.

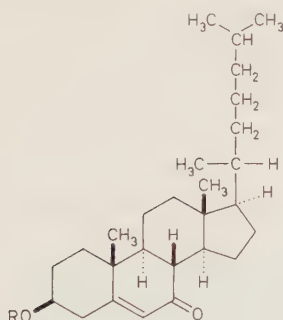
Absorptionsspektrum einer beim Behandeln mit SbCl₃ und wenig Acetylchlorid in Chloroform erhaltenen Lösung: *Mueller, Am. Soc. 71 [1949] 924, 926*.

3-Methoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₈H₄₆O₂.

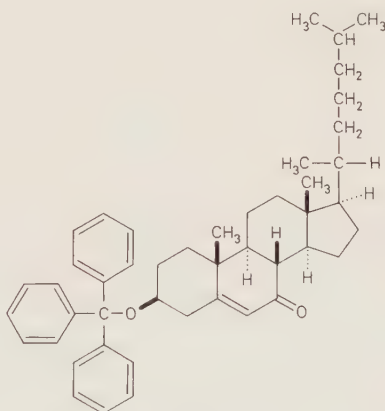
(10*R*)-3*c*-Methoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Methoxy-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -methoxycholest-5-en-7-one C₂₈H₄₆O₂, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Methoxy-cholesten-(5) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure auf 55° (*du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2386636 [1943]*).

Krystalle (aus Acn.); F: 121–123°.



XI



XII

3-Triphenylmethoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₄₆H₅₈O₂.

(10*R*)-3*c*-Triphenylmethoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Triphenylmethoxy-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -Trityloxy-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -(trityloxy)cholest-5-en-7-one C₄₆H₅₈O₂, Formel XII.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7) mit Triphenylmethylchlorid und Pyridin (*du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2386636 [1943]*).

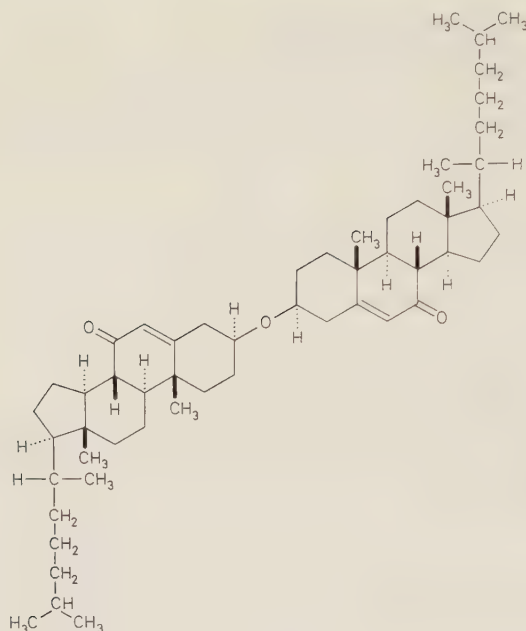
Krystalle (aus E.); F: 186–188,5°.

Bis-[7-oxo-10.13-dimethyl-17-(1.5-dimethyl-hexyl)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)]-äther C₅₄H₈₆O₃.

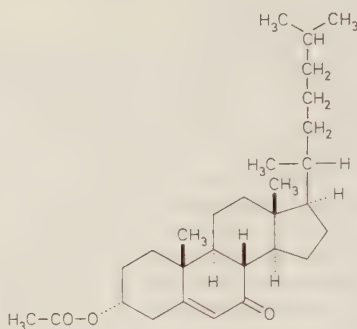
Bis-[(10*R*)-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3*c*)]-äther, Bis-[7-oxo-cholesten-(5)-yl-(3 β)]-äther, 3 β ,3' β -oxydi(cholest-5-en-7-one) C₅₄H₈₆O₃, Formel XIII.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7) mit Kalium in Toluol und anschliessend mit Methyljodid (*du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2386636 [1943]*).

Krystalle (aus Bzl. + A.); F: 245–249°.



XIII



XIV

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

a) **(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -acetoxycholest-5-en-7-one** $C_{29}H_{46}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7) mit Acetanhydrid und Pyridin (Prelog *et al.*, *Helv.* **30** [1947] 1080, 1087). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5) mit Di-*tert*-butyl-chromat in Tetrachlormethan (Oppenauer, Oberrauch, *An. Asoc. quim. arg.* **37** [1949] 246, 261) sowie mit CrO₃ in Essigsäure (Mauthner, Suida, *M.* **17** [1896] 579, 593; Windaus, Deppe, *B.* **66** [1933] 1563, 1565; Windaus, Lettré, Schenck, *A.* **520** [1935] 98, 102). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(6) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure bei Raumtemperatur (Wintersteiner, Moore, *Am. Soc.* **72** [1950] 1923, 1928). Durch Erwärmen von 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-cholestan mit CrO₃ in wss. Essigsäure auf 97° (Heilbron, Hodges, Spring, *Soc.* **1938** 759). Durch Behandeln von 7 α -Methoxy-3 β -acetoxy-cholesten-(5) mit CrO₃ in Essigsäure bei Raumtemperatur (Henbest, Jones, *Soc.* **1948** 1798, 1802). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-ol-(7 β) oder von 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(6)-ol-(5) mit CrO₃ in Essigsäure (Henbest, Jones, *Soc.* **1948** 1792, 1796). Neben Cholestadien-(3.5)-on-(7) beim Erhitzen von 6 β -Brom-3 β -acetoxy-5 α -cholestanon-(7) oder von 6 α -Brom-3 β -acetoxy-5 α -cholestanon-(7) mit Pyridin (Barr *et al.*, *Soc.* **1938** 334, 336).

Krystalle (aus wss. A., Me. oder Acn.) (Mauthner, Suida, *M.* **17** [1896] 579, 593; Prelog *et al.*, *Helv.* **30** [1947] 1080, 1087; Barton, Cox, *Soc.* **1948** 783, 792). F: 159° (Ba., Cox), 158–159° [korr.] (Buser, *Helv.* **30** [1947] 1379, 1385), 157–159° [korr.] (Bergström, Wintersteiner, *J. biol. Chem.* **141** [1941] 597, 603; Bergström, *Ark. Kemi* **16** A Nr. 10 [1943] 19), 158° (Henbest, Jones, *Soc.* **1948** 1792, 1796, 1797), 157–158° (Fieser, Fieser, Chakravarti, *Am. Soc.* **71** [1949] 2226, 2229). $[\alpha]_D^{25}$: –103° [CHCl₃; c = 1–6] (Ba., Cox); $[\alpha]_D^{25}$: –97° [CHCl₃] (Be., Wi.; Be.). UV-Spektren (Hexan bzw. Ae.): Kuwada, Tsuchihashi, *J. pharm. Soc. Japan* **59** [1939] 352, 355; dtsch. Ref. S. 115; Eckhardt, B. **71** [1938] 461, 464; UV-Absorptionsmaximum (A.): 236 m μ (He., Jo., l.c. S. 1796). In 75%ig. wss. Methanol schwer löslich (Mau., Suida, l.c. S. 594). Druck-Fläche-Beziehung und Oberflächenpotential monomolekularer Schichten auf Wasser und wss. HCl (0,02n):

Adam, Rosenheim, Pr. roy. Soc. [A] **126** [1930] 25, 27; *Adam, Askew, Danielli*, Biochem. J. **29** [1935] 1786, 1798.

Beim Erwärmen mit äthanol. KOH (*Mauthner, Suida*, M. **17** [1896] 579, 596), mit methanol. NaOH (*Barnett, Ryman, Smith*, Soc. **1946** 526, 528) oder mit wss.-äthanol. HCl (*Stavely, Bergmann*, J. org. Chem. **1** [1936] 567, 573) sowie beim Behandeln mit HBr in Essigsäure (*Jackson, Jones*, Soc. **1940** 659, 663) entsteht Cholestadien-(3.5)-on-(7).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Brom (Überschuss) in wasserhaltiger Essigsäure bei 60° bildet sich 5.6ξ-Dibrom-3β-acetoxy-5ξ-cholestanon-(7) (F: 146–147°); bei mehrtägigem Behandeln einer Lösung in HBr enthaltender Essigsäure mit Brom (3 Mol) in Essigsäure bei 30° wird 3ξ.4.4-Tribrom-cholesten-(5)-on-(7) (F: 147° [E III 7 1611]) erhalten (*Ja., Jo.*).

Bei der Hydrierung in einem Essigsäure-Äther-Gemisch bzw. in Essigsäure an Palladium (*Windaus, Kirchner*, B. **53** [1920] 614, 620; *Barr et al.*, Soc. **1938** 334) sowie in Äther bzw. in Äthylacetat an Platin (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 3022; *Wintersteiner, Moore*, Am. Soc. **65** [1943] 1503, 1505; *Buser*, Helv. **30** [1947] 1379, 1387) entsteht 3β-Acetoxy-5α-cholestanon-(7); bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin sind 3β-Acetoxy-5α-cholestanol-(7β) (*Ma., Ro.; Wint., Moore*), 3β-Acetoxy-5α-cholestanol-(7α), 3β-Acetoxy-5α-cholestan und 3β-Acetoxy-5α-cholestanon-(7) (*Wint., Moore*) erhalten worden. Beim Erwärmen mit LiAlH₄ in Äther bilden sich Cholesten-(5)-diol-(3β.7β) und Cholesten-(5)-diol-(3β.7α) (*Fieser, Fieser, Chakravarti*, Am. Soc. **71** [1949] 2226, 2229). Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol und anschließenden Behandeln mit wss. KOH (2%ig.) sind Cholesten-(5)-diol-(3β.7β) und Cholesten-(5)-diol-(3β.7α) (*Bu., l.c. S. 1385; Windaus, Lettré, Schenck*, A. **520** [1935] 98, 103; *E. Merck und I.G. Farbenind.*, D.R.P. 701601 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 374; *Winthrop Chem. Co.*, U.S.P. 2098984 [1936], 2098985 [1937]; *du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2376817 [1942]) sowie in geringen Mengen Cholestadien-(4.6)-on-(3) und eine als Di-[cholestadien-(3.5)-yl-(7ξ)]-äther oder Di-[cholestadien-(4.6)-yl-(3β)]-äther zu formulierende Verbindung (F: 158–160° [E III 6 2817]) (*Wintersteiner, Ruigh*, Am. Soc. **64** [1942] 2453, 2455) erhalten worden.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol (*Mauthner, Suida*, M. **17** [1896] 579, 595) sowie beim Schütteln mit K₂CO₃ und wss. Methanol (*Barnett, Ryman, Smith*, Soc. **1946** 526, 528) entsteht 3β-Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7). Bildung von Cholestadien-(3.5)-on-(7) beim Behandeln mit äthanol. KOH oder methanol. NaOH s. o.

Beim Behandeln mit Äthanthiol in einem Gemisch von Essigsäure und konz. wss. Salzsäure bildet sich 3β-Äthylmercapto-cholesten-(5)-on-(7) (*Ralls, Dodson, Riegel*, Am. Soc. **71** [1949] 3320, 3323).

Beim Erwärmen einer Lösung in Anisol mit Methylmagnesiumjodid (3 Mol) in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und NH₄Cl entsteht 7ξ-Methyl-cholesten-(5)-diol-(3β.7ξ) (F: 165°); bei langem Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Anisol und Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl ist 7-Methylen-cholesten-(5)-ol-(3β) erhalten worden (*Bann, Heilbron, Spring*, Soc. **1936** 1274; s.a. *Weinhouse, Kharasch*, J. org. Chem. **1** [1936] 490, 493). Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther bildet sich 7ξ-Phenyl-cholesten-(5)-diol-(3β.7ξ) (F: 151–152°) (*Wei., Kh.; Urushibara et al.*, Bl. chem. Soc. Japan **12** [1937] 353). Beim Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Benzol, anschließenden Behandeln mit wss. H₂SO₄ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH entsteht [3β.7ξ-Dihydroxy-cholesten-(5)-yl-(7ξ)]-essigsäure (F: 161°) (*Jones, Spring*, Soc. **1937** 302).

Oxim und Semicarbazon s. S. 1002.

Beim Behandeln mit Anilin-hydrochlorid in Anilin tritt eine rote Färbung auf (*Sexton*, Biochem. J. **22** [1928] 1133). Absorptionsmaxima einer beim Behandeln mit SbCl₃ und wenig Acetylchlorid in Chloroform erhaltenen Lösung: *Mueller*, Am. Soc. **71** [1949] 924, 925.

b) (10R)-3I-Acetoxy-7-oxo-10R.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]- (8cH.9tH.14tH)-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7), 3α-acetoxycholest-5-en-7-one C₂₉H₄₆O₃, Formel XIV.

B. Durch Behandeln von 3α-Acetoxy-cholesten-(5) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure bei 50° (*Windaus, Nagatz*, A. **542** [1939] 204, 209, 211).

Blättchen (aus Me.); F: 119° [nicht rein erhalten] (*Wi., Na.*). UV-Spektrum (Ae.; λ_{max}: 234 mμ); *Wi., Na.*

Beim Behandeln mit geglühtem Aluminiumoxyd entsteht Cholestadien-(3.5)-on-(7) (*Wi., Na.*). Bildung von Cholesten-(5)-diol-(3 α .7 β) (E III 6 5131) und Cholesten-(5)-diol-(3 α .7 α) (E III 6 5132) beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH: *Wi., Na.*; s. dagegen *Mills, Soc.* 1952 4976, 4983.

3-Hydroxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{45}NO_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-7-hydroxyimino-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7)-oxim, 3 β -hydroxycholest-5-en-7-one oxime $C_{27}H_{45}NO_2$, Formel I (R = H, X = OH).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7)-oxim mit methanol. KOH (*Eckhardt, B.* 71 [1938] 461, 464).

Krystalle; F: 235° [Zers.].

3-Acetoxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{47}NO_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-7-hydroxyimino-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7)-oxim, 3 β -acetoxycholest-5-en-7-one oxime $C_{29}H_{47}NO_3$, Formel I (R = CO-CH₃, X = OH).

B. Aus 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7) (*Windaus, B.* 39 [1906] 2249, 2260; *Eckhardt, B.* 71 [1938] 461, 464).

Krystalle (aus PAe. oder aus E. + Me.); F: 185–186° (*Wi.*), 184° (*Eck.*). [α]_D²¹: –196° [CHCl₃; c = 1,7] (*Eck.*). UV-Absorptionsmaximum (Ae.): 238 m μ (*Eck.*). In Äther, Chloroform und heissem Äthylacetat leicht löslich, in Äthanol und Methanol schwer löslich (*Eck.*).

Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol sind 7 α -Amino-cholesten-(5)-ol-(3 β) und 7 β -Amino-cholesten-(5)-ol-(3 β) erhalten worden (*Eck.*; *Barnett, Ryman, Smith, Soc.* 1946 524).

3-Acetoxy-7-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{30}H_{49}N_3O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-7-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7)-semicarbazono, 3 β -acetoxycholest-5-en-7-one semicarbazone $C_{30}H_{49}N_3O_3$, Formel I (R = CO-CH₃, X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7) (*Hattori, J. pharm. Soc. Japan* 58 [1938] 548, 559).

Prismen (aus Me.); Zers. bei 220°.

3-Äthylmercapto-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{48}OS$.

(10*R*)-3*c*-Äthylmercapto-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Äthylmercapto-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Äthylmercapto-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -(ethylthio)cholest-5-en-7-one $C_{29}H_{48}OS$, Formel II.

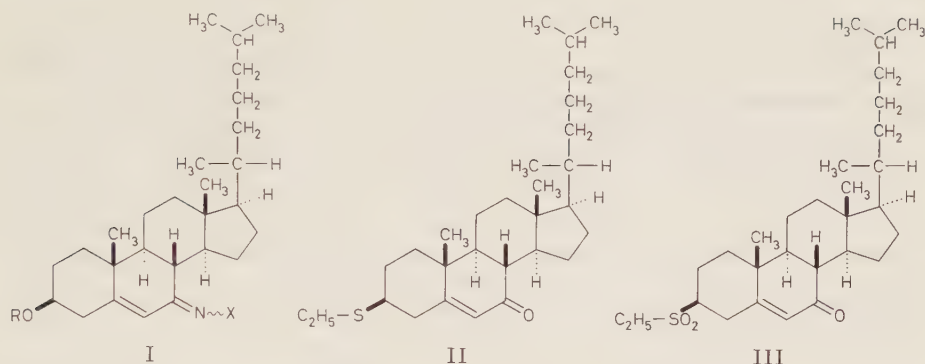
B. Durch Behandeln von Lösungen von 3 β -Chlor-cholesten-(5)-on-(7), von Cholestadien-(3.5)-on-(7) oder von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(7) in Essigsäure und konz. wss. Salzsäure mit Äthanthiol sowie durch Behandeln einer Lösung von Cholestadien-(3.5)-on-(7) in Pyridin mit Äthanthiol (*Ralls, Dodson, Riegel, Am. Soc.* 71 [1949] 3320, 3323).

Nadeln (aus Acn. + Me.); F: 152,2–152,8° [unkorr.]. [α]_D^{25.4}: –105,8° [CHCl₃; c = 2]. UV-Absorptionsmaximum (Ae.): 234 m μ .

Beim Erwärmen mit wss.-äthanol. HCl erfolgt keine Veränderung; beim Erwärmen mit methanol. KOH bilden sich Cholestadien-(3.5)-on-(7) und Äthanthiol. Beim Erhitzen mit der 10-fachen Gewichtsmenge Raney-Nickel in wss. Dioxan auf 120° ist 5 α -Chole-

stanol-(7 β) erhalten worden.

Oxim s. u.



3-Äthylsulfon-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{50}O_3S$.

(10R)-3c-Äthylsulfon-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Äthylsulfon-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -((R)-1.5-dimethyl-hexyl)-gonen-(5), 3 β -Äthylsulfon-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -(ethylsulfonyl)cholest-5-en-7-one $C_{29}H_{50}O_3S$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Äthylsulfon-cholesten-(5) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure auf 55° (Ralls, Dodson, Riegel, Am. Soc. **71** [1949] 3320, 3325). Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Äthylmercapto-cholesten-(5)-on-(7) in Dioxan mit wss. H_2O_2 (30 %ig), zuletzt bei Siedetemperatur (Ra., Do., Rie.).

Krystalle (aus Acn. + Me.); F: 190–192° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{27}$: –64,2° [$CHCl_3$; c = 0,7]. UV-Absorptionsmaximum (Ae.): 229 m μ .

3-Äthylmercapto-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{48}NOS$.

(10R)-3c-Äthylmercapto-7-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Äthylmercapto-cholesten-(5)-on-(7)-oxim, 3 β -(ethylthio)cholest-5-en-7-one oxime $C_{29}H_{48}NOS$, Formel IV.

B. Aus 3 β -Äthylmercapto-cholesten-(5)-on-(7) (Ralls, Dodson, Riegel, Am. Soc. **71** [1949] 3320, 3324).

Nadeln (aus Isopropylalkohol); F: 147,2–148° [unkorr.].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -((S)-2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl)-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(22), 3 β -hydroxycholest-5-en-22-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel V (R = H).

Über die Konfiguration am C-Atom 20 (Cholestan-Bezeichnung) s. Cole, Julian, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1371; Wieland, Miescher, Helv. **32** [1949] 1922.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(22) mit Na_2CO_3 und wss. Methanol (Cole, Julian, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1374).

Nadeln (aus Acn.), F: 142–143° (Cole, Ju.); aus wss. Aceton und aus wss. Äthanol krystallisieren wasserhaltige Tafeln vom F: 123–125° (Cole, Ju.). $[\alpha]_D^{30}$: –55° [$CHCl_3$; c = 3] (Cole, Ju.; vgl. diesbezüglich Barton, Soc. **1946** 1116, 1117).

Überführung in Cholesten-(4)-dion-(3.22) durch Erwärmen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol: Cole, Ju.

3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(22) ist aus Lösungen mit Digitonin fällbar (Cole, *Ju.*, l. c. S. 1374).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

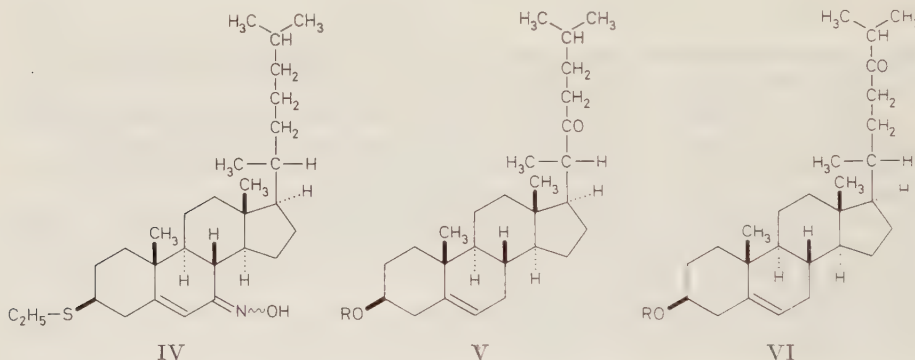
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(22), 3 β -acetoxycholest-5-en-22-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-säure-(22)-chlorid in Benzol mit Diisopentylcadmium in Äther (Cole, Julian, *Am. Soc.* **67** [1945] 1369, 1374).

Nadeln (aus A.); F: 152°. $[\alpha]_D^{20}$: -63° [CHCl₃; c = 2,7]. In Aceton, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Alkoholen und Essigsäure schwer löslich.

Ein Oxim und ein Semicarbazon sind nicht erhalten worden.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure tritt eine rote, beim Behandeln mit Schwefelsäure und Acetanhydrid tritt eine violette Färbung auf.



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(24), 3 β -hydroxycholest-5-en-24-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel VI (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(24) mit methanol. KOH (Riegel, Kaye, *Am. Soc.* **66** [1944] 723).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 137–138,5° [korr.]. $[\alpha]_D^{26}$: -37° [CHCl₃; c = 1,5].

Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° entsteht Cholesterin.

Semicarbazon s. S. 1005.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(24), 3 β -acetoxycholest-5-en-24-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-cholen-(5)-säure-(24)-chlorid in Benzol mit Diisopropylcadmium in Äther (Riegel, Kaye, *Am. Soc.* **66** [1944] 723).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 127,5–128° [korr.]; die Schmelze trübt sich bei 129–130° und wird bei 131° klar (Rie., Kaye); Krystalle (aus A.), F: 126–127° [korr.], sowie Krystalle (aus A.), F: 115–116° [korr.], die sich in die bei 126–127° schmelzenden Krystalle umwandeln lassen (Bergman, Dusza, *A.* **603** [1957] 36, 38, 40). $[\alpha]_D^{26}$: -41° [CHCl₃; c = 2] (Rie., Kaye).

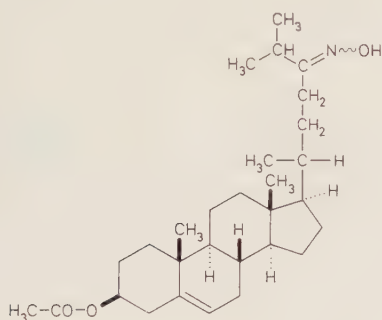
Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol bilden sich Cholesten-(5)-diol-(3 β .24 α _F) und Cholesten-(5)-diol-(3 β .24 β _F) (Rie., Kaye; Ercoli, de Ruggieri, Am. Soc. **75** [1953] 3284; G. **83** [1953] 720, 732).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₉H₄₇NO₃.

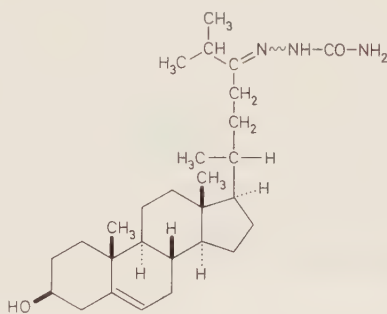
(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-4-hydroxyimino-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(24)-oxim, 3 β -acetoxycholest-5-en-24-one oxime C₂₉H₄₇NO₃, Formel VII.

B. Aus 3 β -Acetoxy-cholesten-(5)-on-(24) (Riegel, Kaye, Am. Soc. **66** [1944] 723; Idler, Fagerlund, Am. Soc. **77** [1955] 4142, 4144).

Krystalle (aus wss. A. oder Me.); F: 169° [unkorr.] (*Id.*, *Fa.*), 156–158,5° [korr.] (*Rie.*, *Kaye*).



VII



VIII

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₄₇N₃O₂.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-4-semicarbazono-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(24)-semicarbazon, 3 β -hydroxycholest-5-en-24-one semicarbazone C₂₈H₄₇N₃O₂, Formel VIII.

B. Aus 3 β -Hydroxy-cholesten-(5)-on-(24) (Riegel, Kaye, Am. Soc. **66** [1944] 723).

Krystalle (aus wss. A.); F: 166–168° [korr.].

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₇H₄₁O₂.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₉H₄₆O₃.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*tH*.9*tH*)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(8(14)), 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -cholest-8(14)-en-7-one C₂₉H₄₆O₃, Formel IX.

Konstitution: Wintersteiner, Moore, Am. Soc. **65** [1943] 1507, 1509; Fieser, Am. Soc. **75** [1953] 4395, 4402.

B. Durch partielle Hydrierung von 3 β -Acetoxy-5 α -cholestadien-(8.14)-on-(7) in Äthanol an Palladium (*Wi.*, *Moore*, l. c. S. 1512).

Krystalle (aus Me.); F: 141,5–142,5° (*Wi.*, *Moore*). [α]_D²¹: –62,2° [CHCl₃; c = 1] (*Wi.*, *Moore*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 262,5 m μ (*Wi.*, *Moore*).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium bilden sich 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14)) und 3 β -Acetoxy-5 α -cholestanon-(7) (*Wi.*, *Moore*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 210–211°): *Wi.*, *Moore*.

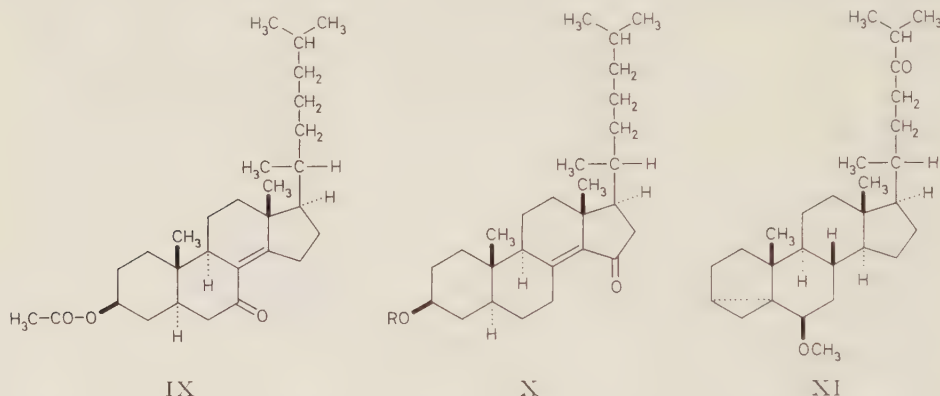
3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13.15.-16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-15-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5tH.9tH)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(8(14)), 3 β -Hydroxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15), 3 β -hydroxy-5 α -cholest-8(14)-en-15-one $C_{27}H_{44}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15) mit methanol. KOH (Wintersteiner, Moore, Am. Soc. **65** [1943] 1513, 1515).

Nadeln (aus wss. A.); F: 145–146°.

3 β -Hydroxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15) ist aus Lösungen mit Digitonin fällbar.



3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-15-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5tH.9tH)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15), 3 β -acetoxy-5 α -cholest-8(14)-en-15-one $C_{29}H_{46}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14)) in Essigsäure und Benzol mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure bei Raumtemperatur (Wintersteiner, Moore, Am. Soc. **65** [1943] 1513, 1515).

Tafeln (aus Me.); F: 134–135°. $[\alpha]_D^{25}$: +118° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 259 m μ .

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium wird 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14)) erhalten.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 208–209°): Wi., Moore.

6-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{44}O_2$.

6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{46}O_2$.

(10R)-6c-Methoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-3t.5t-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, 6 β -Methoxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-3 α .5 α -cyclo-gonan, 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-cholestanon-(24), 6 β -methoxy-3 α .5 α -cyclocholestan-24-one $C_{28}H_{46}O_2$, Formel XI.

Die Zuordnung der Konfiguration an den C-Atomen 3 und 5 ist im Hinblick auf die Konfiguration des analog hergestellten 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-cholestans (E III 6 2678) erfolgt.

B. Durch Erwärmen von 3 β -[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-cholesten-(5)-on-(24) mit Methanol und Kaliumacetat (Riegel, Kaye, Am. Soc. **66** [1944] 723).

Kristalle (aus Acn.); F: 90,5–91,5°. $[\alpha]_D^{25}$: +52° [CHCl₃; c = 1].

Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol und Behandeln des

Reaktionsprodukts mit wss. HCl ist 6 β -Methoxy-3 α .5 α -cyclo-cholestanol-(24 ξ) (?) (C₂₈H₄₈O₂) (nicht krystallin; $[\alpha]_D^{25}$: +31° [CHCl₃]; Gemisch der Epimeren) erhalten worden.

21. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₂₈H₄₆O₂

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₄₆O₂.

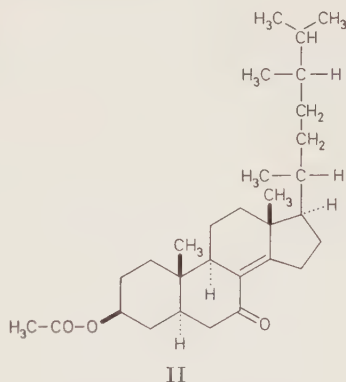
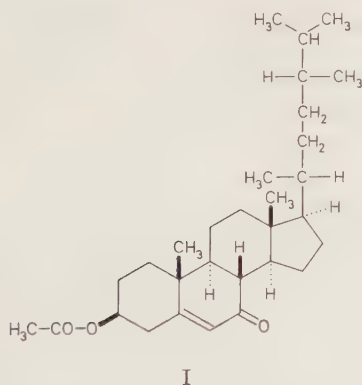
3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₃₀H₄₈O₃.

(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-24 α -methyl-cholesten-(5)-on-(7), 3 β -Acetoxy-24 β -H-ergosten-(5)-on-(7), 3 β -acetoxy-24 β -H-ergost-5-en-7-one C₃₀H₄₈O₃, Formel I.

B. Durch Einleiten von Luft in eine mit Natrium-stearat stabilisierte kolloide wss. Lösung von Campesterol (24 β -H-Ergosten-(5)-ol-(3 β)) vom pH 9 bei 85° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Bergström, Wintersteiner, J. biol. Chem. **145** [1942] 327, 332; Bergström, Ark. Kemi **16A** Nr. 10 [1943] 1, 59). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-24 β -H-ergosten-(5) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure bei 55° (Ruigh, Am. Soc. **64** [1942] 1900).

Nadeln (aus A.); F: 177—178°; $[\alpha]_D^{24}$: -88,6° [CHCl₃; c = 1] (Ruigh).

Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol entsteht 24 β -H-Ergosten-(5)-diol-(3 β .7 β) [als Dibenzoyl-Derivat isoliert] (Ruigh).



3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₄₆O₂.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₃₀H₄₈O₃.

(10S)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(5tH.9tH)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(8(14)), 3 β -Acetoxy-24 β -methyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -ergost-8(14)-en-7-one C₃₀H₄₈O₃, Formel II.

B. Durch Hydrierung von 3 β -Acetoxy-5 α -ergostadien-(8.14)-on-(7) (S. 1083) oder von 3 β -Acetoxy-5 α -ergostatrien-(8.14.22t)-on-(7) in Äthanol an Palladium (Stavely, Bollenback, Am. Soc. **65** [1943] 1285, 1289, 1290, 1293).

Krystalle (aus wss. A.); F: 155° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{22}$: -62° [CHCl₃; c = 0,6]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 262 m μ .

3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{46}O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-15-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(5H.9H)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-5 α -gonen-(8(14)), 3 β -Hydroxy-24 β_F -methyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15), (24S)-3 β -Hydroxy-24-methyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15), 3 β -Hydroxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(15), 3 β -hydroxy-5 α -ergost-8(14)-en-15-one $C_{28}H_{46}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(15) mit methanol. NaOH (Heilbron, Simpson, Wilkinson, Soc. 1932 1699, 1703).

Nadeln (aus A.); F: 155–156°.

Überführung in 5 α -Ergosten-(8(14))-dion-(3.15) mit Hilfe von Chromsäure: Hei., Si., Wi.

3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{48}O_3$.

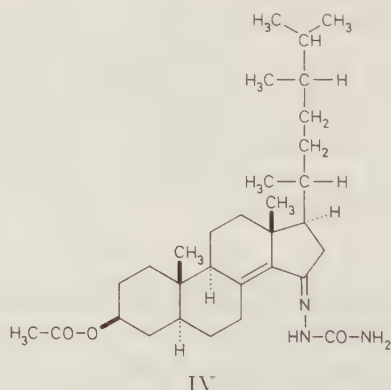
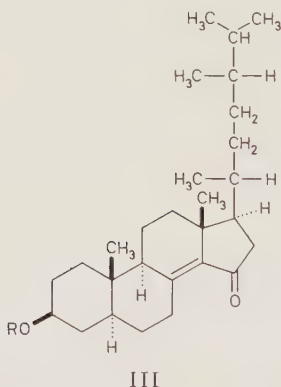
(10S)-3c-Acetoxy-15-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(5H.9H)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 β_F -methyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15), 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(15), 3 β -acetoxy-5 α -ergost-8(14)-en-15-one $C_{30}H_{48}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Lösungen von 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14)) in Essigsäure bzw. in Essigsäure und Benzol mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (Heilbron, Simpson, Wilkinson, Soc. 1932 1699, 1703; Stavely, Bollenback, Am. Soc. 65 [1943] 1285, 1288).

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 170–171° (Hei., Si., Wi.), 170° [unkorr.] (St., Bo.). $[\alpha]_D^{25}$: +110° [CHCl₃; c = 1] (St., Bo.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 259 m μ (St., Bo.).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium wird 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14)) erhalten (St., Bo.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 220° [Zers.]): St., Bo.; Semicarbazon s. u.



3 β -Acetoxy-15-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{31}H_{51}N_3O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-15-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(5H.9H)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 β_F -methyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(15)-semicarbazon, 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(15)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-5 α -ergost-8(14)-en-15-one semicarbazone $C_{31}H_{51}N_3O_3$, Formel IV.

B. Aus 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(15) (Heilbron, Simpson, Wilkinson, Soc. 1932 1699, 1703; Stavely, Bollenback, Am. Soc. 65 [1943] 1285, 1288).

Nadeln (aus A.); F: 199–200° [unkorr.] (Hei., Si., Wi.; St., Bo.).

22. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{48}O_2$

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.≡13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{48}O_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{31}H_{50}O_3$.

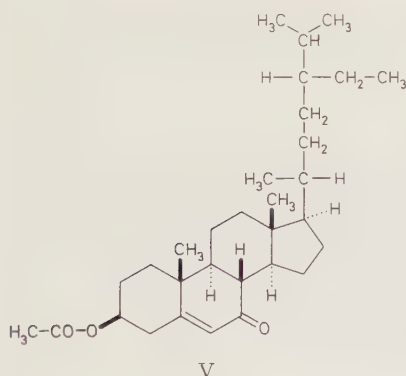
a) **(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4R)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4R)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-gonen-(5)**, **3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-cholesten-(5)-on-(7)**, **3 β -Acetoxy-stigmasten-(5)-on-(7)**, **3 β -acetoxy-stigmast-5-en-7-one** $C_{31}H_{50}O_3$, Formel V.

B. Durch Behandeln von O-Acetyl-(β)-sitosterin (3 β -Acetoxy-stigmasten-(5)) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure bei 55–60° (*Wunderlich*, Z. physiol. Chem. **241** [1936] 116, 120; *Mitsui*, J. agric. chem. Soc. Japan **15** [1939] 795, 803; C. A. **1940** 384; s. a. *E. Merck* und *I.G. Farbenind.*, D.R.P. 701 601 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 374).

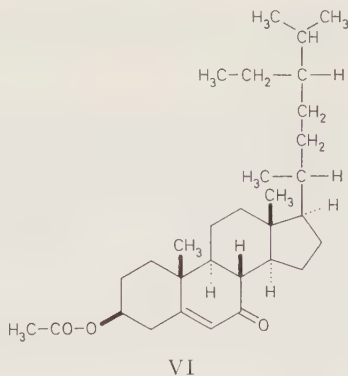
Krystalle (aus A. oder Acn.); F: 176° (*Wu.*), 170° (*Mi.*). $[\alpha]_D^{25}$: –94° [$CHCl_3$; c = 1] (*Wu.*). In Äther und Aceton leicht löslich, in Methanol schwer löslich (*E. Merck* und *I.G. Farbenind.*).

Bei der Hydrierung in Essigsäure und Äther an Platin ist 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastan-on-(7) erhalten worden (*Mi.*). Bildung von Stigmasten-(5)-diol-(3 β .7 β) und Stigmasten-(5)-diol-(3 β .7 α) beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol: *Wu.*; *E. Merck* und *I.G. Farbenind.* Beim Erhitzen mit Toluol-sulfonsäure-(4) in Toluol entsteht Stigmastadien-(3.5)-on-(7) (*Abramovitch*, *Micetich*, Canad. J. Chem. **40** [1962] 2017, 2022).

Semicarbazon s. S. 1010.



V



VI

b) **(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4S)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-gonen-(5)**, **3 β -Acetoxy-24 β_F -äthyl-cholesten-(5)-on-(7)**, **3 β -Acetoxy-24 α_F -H-stigmasten-(5)-on-(7)**, **3 β -acetoxy-24 α_F -H-stigmast-5-en-7-one** $C_{31}H_{50}O_3$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von O-Acetyl-clionasterol (3 β -Acetoxy-24 α_F -H-stigmasten-(5)) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure bei 60–65° (*Bergmann*, *Lyon*, *McLean*, J. org. Chem. **9** [1944] 290).

Krystalle (aus A.); F: 172–173° [korr.]. $[\alpha]_D^{27}$: –99,4° [$CHCl_3$; c = 0,2].

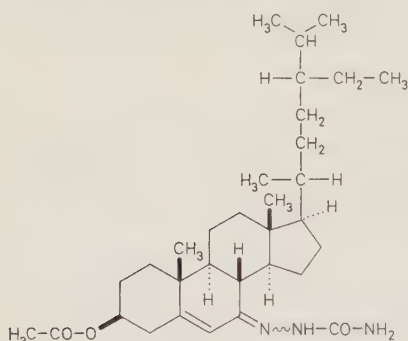
Bildung von 24 α_F -H-Stigmasten-(5)-diol-(3 β .7 β) und 24 α_F -H-Stigmasten-(5)-diol-(3 β .7 α) beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol: *Be.*, *Lyon*, *McL.*, l. c. S. 291.

3-Acetoxy-7-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- Δ^5 -tetra $\equiv$ decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{53}N_3O_3$.

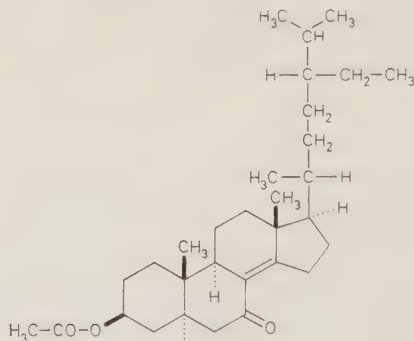
(**10*R***)-3*c*-Acetoxy-7-semicarbazono-**10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*R*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-(8*cH*.9*H*.14*H*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-cholesten-(5)-on-(7)-semicarbazon**, **3 β -Acetoxy-stigmasten-(5)-on-(7)-semicarbazon**, *3 β -acetoxy*stigmast-5-en-7-one semicarbazone $C_{32}H_{53}N_3O_3$, Formel VII.**

B. Aus **3 β -Acetoxy-stigmasten-(5)-on-(7)** (Wunderlich, Z. physiol. Chem. **241** [1936] 116, 120).

Krystalle (aus Me.); F: 250—252° [geringfügige Zers.]. $[\alpha]_D^{21}$: -265° [CHCl₃; c = 1].



VII



VIII

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.9.10.11.12. $\equiv$ 13.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{29}H_{48}O_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{50}O_3$.

(**10*S***)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-**10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*R*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-(5*H*.9*H*)- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1*R*:4*R*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]-5 α -gonen-(8(14))**, **3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-5 α -cholesten-(8(14))-on-(7)**, **3 β -Acetoxy-5 α -stigmasten-(8(14))-on-(7)**, *3 β -acetoxy-5 α -stigmast-8(14)-en-7-one* $C_{31}H_{50}O_3$, Formel VIII.**

B. Durch Hydrierung von **3 β -Acetoxy-5 α -stigmastatrien-(8.14.22*t*)-on-(7)** in Äthanol an Palladium (Stavely, Bollenback, Am. Soc. **65** [1943] 1600, 1602).

Krystalle (aus wss. A.); F: 140—141° [unkorr.]. $[\alpha]_D$: -53° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 260 m μ .

3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{48}O_2$.

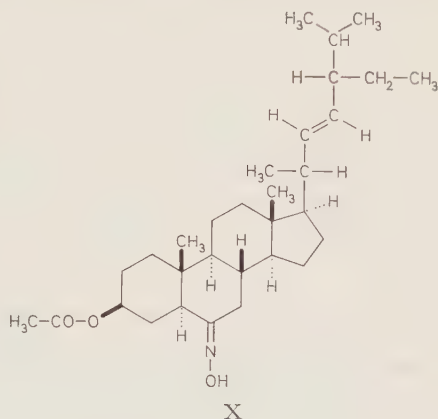
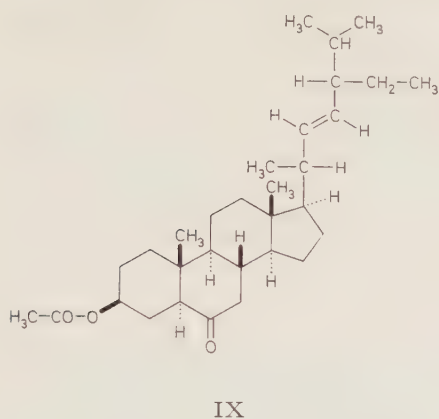
3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{50}O_3$.

(**10*R***)-3*c*-Acetoxy-6-oxo-**10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-(5*H*.8*cH*.9*H*.14*H*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3 β -Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-5 α -gonan**, **3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-5 α -cholesten-(22*t*)-on-(6)**, **3 β -Acetoxy-5 α -stigmasten-(22*t*)-on-(6)**, *3 β -acetoxy-5 α -stigmast-22*t*-en-6-one* $C_{31}H_{50}O_3$, Formel IX.**

B. Durch Behandeln von **6-Nitro-3 β -acetoxy-stigmastadien-(5.22*t*)** mit Zink-Pulver und Essigsäure, Versetzen mit Wasser und anschliessendes Erhitzen (Mitsui, J. agric. chem. Soc. Japan **15** [1939] 795, 802; C. A. **1940** 384).

Prismen (aus Me.); F: 140°.

Beim Behandeln mit Natrium und Propanol-(1) wird 5 α -Stigmasten-(22*t*)-diol-(3 β ,6 α) erhalten.



3-Acetoxy-6-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-hexadeca-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{51}NO_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-6-hydroxyimino-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-(5*H*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-5 α -cholesten-(22*t*)-on-(6)-oxim, 3 β -Acetoxy-5 α -stigmasten-(22*t*)-on-(6)-oxim, 3 β -acetoxy-5 α -stigmast-22*t*-en-6-one oxime $C_{31}H_{51}NO_3$, Formel X.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 6-Nitro-3 β -acetoxy-stigmastadien-(5.22*t*) in Äther und Essigsäure mit Zink-Pulver (Mitsui, J. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 910, 914; Bl. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 144).

Krystalle (aus Acn.); F: 170–172°.

10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-docosahydro-picen $C_{29}H_{48}O_2$.

a) (4*aR*)-10*c*-Hydroxy-14-oxo-1*c*.2*t*.4*a**r*.6*a**t*.6*b**c*.9*t*.12*a**c*-heptamethyl-(8*a**tH*.12*b**tH*.14*a**zH*.14*b**cH*)-docosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-24-nor-13 ξ -ursanon-(12)¹⁾, 3 β -hydroxy-24-nor-13 ξ -ursan-12-one $C_{29}H_{48}O_2$, Formel XI (R = H).

Eine Verbindung dieser Konstitution und Konfiguration hat vermutlich in dem nachstehend beschriebenen Hydroxy-nor- β -boswellanon vom F: 183 vorgelegen (Klyne, Stokes, Soc. **1954** 1979, 1984; Beton *et al.*, Soc. **1957** 753, 757).

B. Durch 18-stdg. Behandeln von Acetoxy-nor- β -boswellanon vom F: 233° (S. 1012) mit methanol. NaOH bei 10° (Simpson, Williams, Soc. **1938** 1712, 1718).

Nadeln (aus Me.); F: 182–183° [unkorr.] (Si., Wi.). $[\alpha]_D^{20}$: +159° [CHCl₃; c = 1] (Si., Wi.).

Beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure bei Raumtemperatur entsteht Nor- β -boswellandion (24-Nor-13 ξ -ursandion-(3.12) (?); F: 217–218° [E III 7 3680]) (Si., Wi.).

b) (4*aR*)-10*t*-Hydroxy-14-oxo-1*c*.2*t*.4*a**r*.6*a**t*.6*b**c*.9*t*.12*a**c*-heptamethyl-(8*a**tH*.12*b**tH*.14*a**zH*.14*b**cH*)-docosahydro-picen, 3 α -Hydroxy-24-nor-13 ξ -ursanon-(12)¹⁾, 3 α -hydroxy-24-nor-13 ξ -ursan-12-one $C_{29}H_{48}O_2$, Formel XII (R = H).

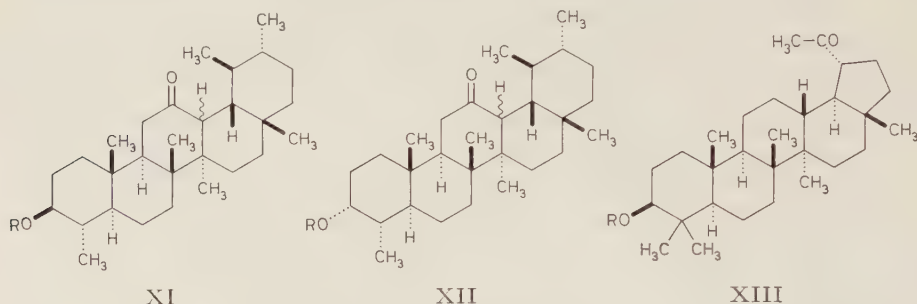
Eine Verbindung dieser Konstitution und Konfiguration hat vermutlich in dem nachstehend beschriebenen Hydroxy-nor- β -boswellanon vom F: 232° vorgelegen (Klyne, Stokes, Soc. **1954** 1979, 1984; Beton *et al.*, Soc. **1957** 753, 757).

B. Durch Erwärmen von Nor- β -boswellandion (24-Nor-13 ξ -ursandion-(3.12) (?); F: 217° bis 218° [E III 7 3680]) mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol (Simpson, Williams, Soc. **1938** 1712, 1717).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 231–232° [unkorr.] (Si., Wi.). $[\alpha]_D^{19}$: +137° [CHCl₃; c = 1] (Si., Wi.).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340, 1341.

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid tritt eine purpurrote Färbung auf (*Si.*, *Wi.*).



XI

XII

XIII

10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-docosahydro-picen $C_{31}H_{50}O_3$.

a) (4a *R*)-10c-Acetoxy-14-oxo-1c.2t.4ar.6a f.6b c.9t.12a c-heptamethyl-(8a tH.12b tH.≡ 14a ξH.14b cH)-docosahydro-picen, 3β-Acetoxy-24-nor-13ξ-ursanon-(12), 3β-acetoxy-24-nor-13ξ-ursan-12-one $C_{31}H_{50}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

Eine Verbindung dieser Konstitution und Konfiguration hat vermutlich in dem nachstehend beschriebenen Acetoxy-nor-β-boswellanon vom F: 233° vorgelegen.

B. Durch Behandeln von O-Acetyl-nor-β-boswellenol (3β-Acetoxy-24-nor-ursen-(12) [E III 6 2871; s. a. E III 7 4894]) mit $KMnO_4$ und Essigsäure bei 45° (Simpson, Williams, Soc. 1938 1712, 1717).

Tafeln (aus wss. Me.); F: 233–233,5° [unkorr.], $[\alpha]_D^{18}$: +163° [$CHCl_3$; c = 0,7].

b) (4a *R*)-10t-Acetoxy-14-oxo-1c.2t.4ar.6a f.6b c.9t.12a c-heptamethyl-(8a tH.12b tH.≡ 14a ξH.14b cH)-docosahydro-picen, 3α-Acetoxy-24-nor-13ξ-ursanon-(12), 3α-acetoxy-24-nor-13ξ-ursan-12-one $C_{31}H_{50}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

Eine Verbindung dieser Konstitution und Konfiguration hat vermutlich in dem nachstehend beschriebenen Acetoxy-nor-β-boswellanon vom F: 238° vorgelegen.

B. Durch Erwärmen von Hydroxy-nor-β-boswellanon vom F: 232° (S. 1011) mit Acetanhydrid und Pyridin (Simpson, Williams, Soc. 1938 1712, 1717).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 236,5–238° [unkorr.], $[\alpha]_D^{18}$: +111° [$CHCl_3$; c = 1].

9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-acetyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{29}H_{48}O_2$.

(3a *R*)-9c-Hydroxy-3ar.5a f.5b c.8.8.11a c-hexamethyl-1t-acetyl-(7a tH.11b tH.13a cH.≡ 13b tH)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Hydroxy-30-nor-lupanon-(20)¹⁾, 3β-hydroxy-30-norlupan-20-one $C_{29}H_{48}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3β-Acetoxy-30-nor-lupanon-(20) mit äthanol. KOH (Heilbron, Kennedy, Spring, Soc. 1938 329, 333) oder mit methanol. KOH (Ruzicka, Rosenkranz, Helv. 23 [1940] 1311, 1324). Durch Behandeln von (20E)-Lupantriol-(3β.20.29) (F: 284° [E III 6 6483]) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure bei 10° (Jones, Meakins, Soc. 1940 456, 457).

Nadeln (aus Me., A. oder Acn.); F: 234–236° [korr.] (*Ru.*, *Ro.*), 232° (*Hei.*, *Ke.*, *Sp.*), 230° (*Jo.*, *Mea.*). $[\alpha]_D^{20}$: –15° [$CHCl_3$; c = 1,5] (*Jo.*, *Mea.*); $[\alpha]_D^{20}$: –13,2° [$CHCl_3$; c = 2,3] (*Hei.*, *Ke.*, *Sp.*); $[\alpha]_D$: –14,6° [$CHCl_3$; c = 1,6] (*Ru.*, *Ro.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 275 mμ (*Hei.*, *Ke.*, *Sp.*), ca. 284 mμ (*Jo.*, *Mea.*).

Überführung in 30-Nor-lupandion-(3.20) durch Behandlung mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure: Biedebach, Ar. 277 [1939] 163, 170.

Ein von Ruzicka, Rosenkranz (l. c.) beschriebenes Oxim $C_{29}H_{49}NO_2$ (Nadeln [aus Me.]; F: 243–244°) ist nicht wieder erhalten worden (*Jo.*, *Mea.*; Ruzicka, Rey, Helv. 26 [1943] 2143, 2145 Anm. 4).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Lupan abgeleiteten Namen s. E III 5 1342.

9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-acetyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen
 $C_{31}H_{50}O_3$.

(**3a R**)-**9c-Acetoxy-3ar.5at.5bc.8.8.11ac-hexamethyl-1t-acetyl-(7a tH.11b tH.13ac H.13b tH)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen**, **3β-Acetoxy-30-nor-lupanon-(20)**, **3β-acetoxy-30-norlupan-20-one** $C_{31}H_{50}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von **3β-Hydroxy-30-nor-lupanon-(20)** mit Acetanhydrid und Pyridin (Jones, Meakins, Soc. 1940 456). Durch Behandeln von **3β-Acetoxy-lupen-(20(29))** in Chloroform mit Ozon und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (Heilbron, Kennedy, Spring, Soc. 1938 329, 333). Durch Erhitzen von **3β-Acetoxy-lupen-(20(29))** mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (Hei., Ke., Sp.; Biedebach, Ar. 277 [1939] 163, 168; vgl. Ruzicka, Schellenberg, Rosenkranz, Helv. 21 [1938] 1391, 1392). Bildung beim Behandeln einer Lösung von (20E)-**3β-Acetoxy-20.29-epoxy-lupan** (F: 223–226°) in Essigsäure und wenig Schwefelsäure mit CrO₃ in Essigsäure: Ruzicka, Rosenkranz, Helv. 22 [1939] 778, 785.

Krystalle (aus CHCl₃ + Me., aus E. oder aus A.); F: 267–268° [kor.] (Ru., Ro.), 265° [unkorr.] (Bie.), 260–262° (Hei., Ke., Sp.; Jo., Mea.). $[\alpha]_D^{20}$: +7,4° [CHCl₃; c = 1] (Hei., Ke., Sp.); $[\alpha]_D^{20}$: +3,7° [CHCl₃; c = 1,6] (Jo., Mea.); $[\alpha]_D^{20}$: +1,2° [CHCl₃; c = 2,5] (Ru., Ro.). UV-Absorptionsmaximum [A.]: ca. 280 mμ (Hei., Ke., Sp.).

Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol ist **30-Nor-lupandiol-(3β.20ξ)** (F: 258°) erhalten worden (Hei., Ke., Sp., l. c. S. 334).

23. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{50}O_2$

3-Oxo-4.4.8.10.14-pentamethyl-17-[1-hydroxy-1.5-dimethyl-hexen-(4)-yl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{50}O_2$.

Über die Konstitution und Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. Mills, Soc. 1956 2196; Crabbé, Ourisson, Takahashi, Tetrahedron 3 [1958] 279, 4 [1958] 204; Biellmann, Crabbé, Ourisson, Tetrahedron 3 [1958] 303, 306; Biellmann, Bl. 1967 3459.

a) (**10R**)-**3-Oxo-4.4.8c.10r.14t-pentamethyl-17c-[(R)-1-hydroxy-1.5-dimethyl-hexen-(4)-yl]-(5tH.9tH.13cH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3-Oxo-4.4.8.10.14-pentamethyl-17β-[(R)-1-hydroxy-1.5-dimethyl-hexen-(4)-yl]-5α-gonan**, **20-Hydroxy-4.4.8.14-tetramethyl-18-nor-5α.20β_FH-cholesten-(24)-on-(3)**, **20-Hydroxy-18(13→8)-abeo-20β_FH-lanosten-(24)-on-(3)¹**, **20-Hydroxy-20β_FH-dammaren-(24)-on-(3)²**, **Hydroxydammarenon-I**, **20-hydroxy-20β_FH-dammar-24-en-3-one** $C_{30}H_{50}O_2$, Formel I.

Über diese Verbindung (F: 145–147°; $[\alpha]_D$: +60° [CHCl₃; c = 1]) s. Mills, Werner, Soc. 1955 3132, 3133; Mills, Soc. 1956 2196.

b) (**10R**)-**3-Oxo-4.4.8c.10r.14t-pentamethyl-17c-[(S)-1-hydroxy-1.5-dimethyl-hexen-(4)-yl]-(5tH.9tH.13cH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3-Oxo-4.4.8.10.14-pentamethyl-17β-[(S)-1-hydroxy-1.5-dimethyl-hexen-(4)-yl]-5α-gonan**, **20-Hydroxy-4.4.8.14-tetramethyl-18-nor-5α-cholesten-(24)-on-(3)**, **20-Hydroxy-18(13→8)-abeo-lanosten-(24)-on-(3)¹**, **20-Hydroxy-dammaren-(24)-on-(3)²**, **Hydroxydammarenon-II**, **Dipterocarpol**, **20-hydroxydammar-24-en-3-one** $C_{30}H_{50}O_2$, Formel II.

Isolierung aus Dammar-Harz (von Dipterocarpus-Arten): van Itallie, Pharm. Weekb. 49 [1912] 314; Ar. 250 [1912] 204; Mills, Werner, Soc. 1955 3132, 3137; Crabbé, Ourisson, Takahashi, Tetrahedron 3 [1958] 279, 289; Fischer, Seiler, A. 644 [1961] 146, 159.

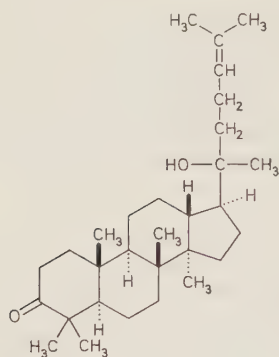
Krystalle (aus A. oder Me.) (v. It.; Mi., We.). F: 135–136° (Cr., Ou., Ta.), 134–136° (Mi., We.), 134–135° (v. It.). $[\alpha]_D^{20}$: +66° [CHCl₃; c = 1] (Mi., We.); $[\alpha]_D$: +64,6° [CHCl₃; c = 1] (v. It.). In Äther leicht löslich, in Wasser fast unlöslich (v. It.).

Beim Behandeln von Lösungen in Benzol mit Na₂Cr₂O₇ und wss. H₂SO₄ (v. It.) oder mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (Mi., We., l. c. S. 3139) entsteht **20-Hydroxy-**

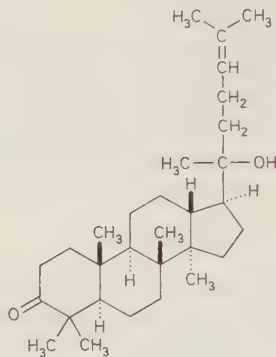
¹) Stellungenbezeichnung bei von Lanostan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 1.

²) Stellungenbezeichnung bei von Dammaran abgeleiteten Namen s. E III 6 2717.

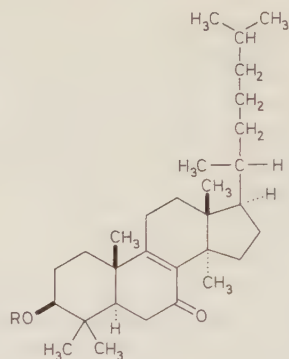
3-oxo-25.26.27-trinor-dammaransäure-(24)-lacton („Dipterocarpon“). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° bildet sich Dammaradien-(20.24)-on-(3) (*v. It.*); beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin sind Dammaradien-(20.24)-on-(3) und Dammaradien-(20(22)ξ.24)-on-(3) (F: 96°) erhalten worden (*Cr., Ou., Ta., l. c. S. 290*).



I



II



III

3-Hydroxy-7-oxo-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁸-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{50}O_2$.

(10*S*)-3*c*-Hydroxy-7-oxo-4.4.10*r*.13*c*.14*t*-pentamethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*H*)-Δ⁸-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-7-oxo-4.4.10.13.14-pentamethyl-17β-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-5α-gonen-(8), 3β-Hydroxy-4.4.14-trimethyl-5α-cholesten-(8)-on-(7), 3β-Hydroxy-lanosten-(8)-on-(7)¹⁾, 3β-hydroxylanost-8-en-7-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3β-Acetoxy-lanosten-(8)-on-(7) mit äthanol. KOH (*Marker, Wittle, Mixon, Am. Soc. 59 [1937] 1368, 1372*).

Krystalle (aus E. + Me.); F: 135° (*Ma., Wi., Mi.*).

Beim Erwärmen mit Natrium und Isopropylalkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid sind 3β-Acetoxy-lanostadien-(7.9(11)) (*Ma., Wi., Mi.; Cavalla, McGhie, Soc. 1951 744, 746; vgl. Horn, Ilse, Soc. 1957 2280*) und eine als ein Acetoxy-lanostenol angesehene Verbindung $C_{32}H_{54}O_3$ (Nadeln [aus wss. Me.]; F: 130°) (*Ma., Wi., Mi.*) erhalten worden.

3-Acetoxy-7-oxo-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-Δ⁸-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{32}H_{52}O_3$.

a) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-4.4.10*r*.13*c*.14*t*-pentamethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*H*)-Δ⁸-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-4.4.14-trimethyl-5α-cholesten-(8)-on-(7), 3β-Acetoxy-lanosten-(8)-on-(7), 3β-acetoxylanost-8-en-7-one $C_{32}H_{52}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von 3β-Acetoxy-lanosten-(8) in Tetrachlormethan und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (*Ruzicka, Rev. Muhr. Helv. 27 [1944] 472, 486*). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen (10 min) von 3β-Acetoxy-lanosten-(8) mit CrO₃ (1.4 Mol) in wasserhaltiger Essigsäure auf 80° (*Marker, Wittle, Mixon, Am. Soc. 59 [1937] 1368, 1372; Birchenough, McGhie, Soc. 1950 1249, 1251; s. a. Ru., Rey, Muhr.*).

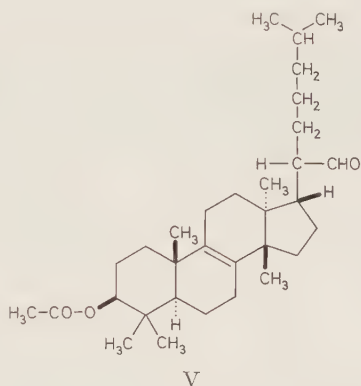
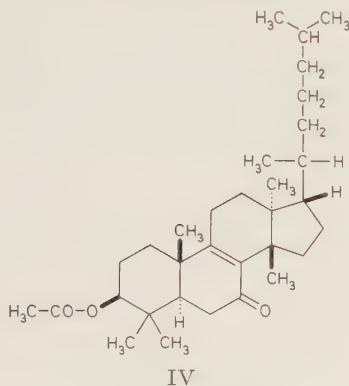
Krystalle (aus A.) (*Ru., Rey, Muhr.*). F: 151,5–152,5° [kor.] (*Ru., Rey, Muhr.*), 151–152° [unkorr.] (*Bi., McGhie*), 150° (*Ma., Wi., Mi.*). $[\alpha]_D^{10}$: +21,3° [CHCl₃; c = 1] (*Ru., Rey, Muhr, l. c. S. 486*); $[\alpha]_D^{18}$: +22,9° [CHCl₃; c = 0,05] (*Bi., McGhie*). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 255 mμ): *Ru., Rey, Muhr, l. c. S. 477, 486*.

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Lanostan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 1.

b) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-4.4.14-trimethyl-5 α .13 α .14 β .17 β *H*-cholesten-(8)-on-(7), 3 β -Acetoxy-13 α .14 β .17 β *H*-lanosten-(8)-on-(7), 3 β -Acetoxy-euphen-(8)-on-(7)¹, 3 β -acetoxyeuph-8-en-7-one C₃₂H₅₂O₃, Formel IV.

B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 3 β -Acetoxy-euphen-(8) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure auf 40° (McDonald, Warren, Williams, Soc. 1949 Spl. 155, 157; Dawson *et al.*, Soc. 1956 3172, 3178).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 168–171° [Kofler-App.] (Da. *et al.*, l. c. S. 3177), 163–164° [korr.] (McD., Wa., Wi.). [α]_D²⁰: +35° [CHCl₃; c = 0,5] (Da. *et al.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 255 m μ (Da. *et al.*).



3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.-13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₃₀H₅₀O₂.

3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₃₂H₅₂O₃.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(*S*)-5-methyl-1-formyl-hexyl]-(5*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3 α -Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17 β -[(*R*)-5-methyl-1-formyl-hexyl]-5 β .10 α -gonen-(8), *ent*-3 α -Acetoxy-4.4.14-trimethyl-5 β .10 α -cholesten-(8)-al-(21), 3 β -Acetoxy-tirucallen-(8)-al-(21)², 3 β -acetoxytirucall-8-en-21-al C₃₂H₅₂O₃, Formel V (ursprünglich als Acetyl-dihydro- β -elemolaldehyd bezeichnet).

B. Durch Hydrierung von 3 β -Acetoxy-tirucallen-(8)-säure-(21)-chlorid („Acetyl-dihydro- β -elemolsäure-chlorid“) in Toluol an Palladium/Bariumsulfat bei 80° (Ruzicka, Häusermann, Helv. 25 [1942] 439, 452).

Nadeln (aus Me.); F: 167–168° [korr.]. [α]_D: +11,5° [CHCl₃; c = 0,8].

Beim Erwärmen mit Semicarbazid-acetat in Äthanol und Erhitzen des erhaltenen Semicarbazons (Rohprodukt) mit Hydrazin-hydrat und Natriumamylat in Amylalkohol auf 180–200° ist Tirucallen-(8)-ol-(3 β) erhalten worden (Ru., Häu.; vgl. Ménard *et al.*, Helv. 38 [1955] 1517, 1525).

3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formohydroximoyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₃₂H₅₃NO₃.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(*S*)-5-methyl-1-formohydroximoyl-hexyl]-(5*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3 α -Acetoxy-4.4.14-trimethyl-5 β .10 α -cholesten-(8)-al-(21)-oxim, 3 β -Acetoxy-tirucallen-(8)-al-(21)-oxim, 3 β -acetoxytirucall-8-en-21-al oxime C₃₂H₅₃NO₃, Formel VI.

B. Aus 3 β -Acetoxy-tirucallen-(8)-al-(21) (Ruzicka, Häusermann, Helv. 25 [1942] 439, 452).

Nadeln (aus wss. A.); F: 93–95°.

¹) Stellungenbezeichnung bei von Euphan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 2.

²) Stellungenbezeichnung der von Tirucallen abgeleiteten Namen s. S. 1222.

10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen $C_{30}H_{50}O_2$.

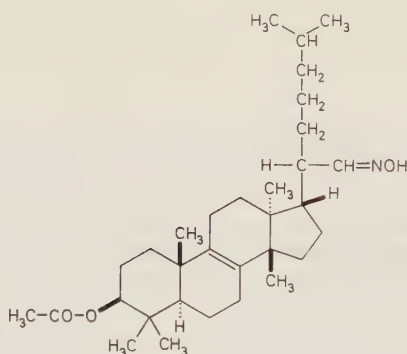
Über Konstitution und Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. *Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **32** [1949] 1075; *Allan, Spring, Stevenson*, *Soc.* **1955** 3072, 3074; *Allan et al.*, *Chem. and Ind.* **1955** 281; *Kaye, Fieser, Fieser*, *Am. Soc.* **77** [1955] 5936, 5937; *Djerassi, Osiecki, Closson*, *Am. Soc.* **81** [1959] 4587, 4591.

a) (4a *R*)-10c-Hydroxy-14-oxo-1c.2t.4ar.6a t.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.≠ 14a cH.14b cH)-docosahydro-picen, 3β-Hydroxy-ursanon-(12)¹⁾, α-Myranonol, 3β-hydroxyursan-12-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel VII (R = H).

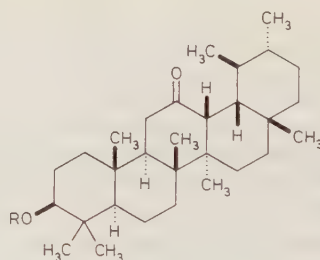
Über diese Verbindung (Nadeln [aus PAe.]; F: 218–220°; $[\alpha]_D$: –5° [CHCl₃]; Benzoyl-Derivat, F: 227–229°; $[\alpha]_D^{25}$: +24,7° [CHCl₃]) s. *McLean, Silverstone, Spring*, *Soc.* **1951** 935, 937.

b) (4a *R*)-10c-Hydroxy-14-oxo-1c.2t.4ar.6a t.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.≠ 14a tH.14b cH)-docosahydro-picen, 3β-Hydroxy-13α-ursanon-(12)¹⁾, 3β-hydroxy-13α-ursan-12-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel VIII (R = H).

Über diese Verbindung ($[\alpha]_D$: +123° [Dioxan]) s. *Djerassi, Osiecki, Closson*, *Am. Soc.* **81** [1959] 4587, 4599.



VI



VII

10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen $C_{32}H_{52}O_3$.

a) (4a *R*)-10c-Acetoxy-14-oxo-1c.2t.4ar.6a t.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.≠ 14a cH.14b cH)-docosahydro-picen, 3β-Acetoxy-ursanon-(12), 3β-acetoxyursan-12-one $C_{32}H_{52}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 3β-Acetoxy-13α-ursanon-(12) in Chloroform und Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure auf 40° (*Ruzicka et al.*, *Helv.* **28** [1945] 199, 205; *McLean, Silverstone, Spring*, *Soc.* **1951** 935, 937; *Allan, Spring, Stevenson*, *Soc.* **1955** 3072, 3074).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.) (*Ru. et al.*; *McL., Si., Sp.*). F: 290–292° [korr.; evakuierte Kapillare] (*Ru. et al.*), 280–282° (*McL., Si., Sp.*; *Allan, Sp., St.*), 259–260° [korr.; offene Kapillare] (*Ru. et al.*). Im Hochvakuum sublimierbar (*Ru. et al.*). $[\alpha]_D$: +15,6° [CHCl₃; c = 1] (*Ru. et al.*); $[\alpha]_D$: +12° [CHCl₃; c = 1] (*Allan, Sp., St.*); $[\alpha]_D$: +11,4° [CHCl₃; c = 1,6] (*McL., Si., Sp.*). UV-Spektrum (A.: λ_{max} : 260 mμ): *Ru. et al.*, l. c. S. 201.

Beim Erhitzen mit CrO₃ in wss. Essigsäure entsteht 3β-Acetoxy-ursandion-(11.12) (*Ru. et al.*). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Essigsäure, anfangs bei 0°, zuletzt bei 50°, und Erwärmen der sauren Anteile des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid bildet sich 3β-Acetoxy-11.12-seco-ursandisäure-(11.12)-anhydrid (*Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **32** [1949] 1075, 1079). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat wird 3β.12-Diacetoxy-ursen-(12) erhalten (*Ru. et al.*; *McL., Si., Sp.*; vgl. *Kaye, Fieser, Fieser*, *Am. Soc.* **77** [1955] 5936, 5938).

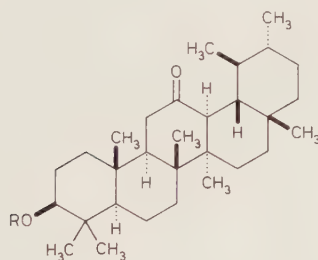
¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340, 1341.

b) (4a R)-10c-Acetoxy-14-oxo-1c.2f.4a r.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH. 14a tH.14b cH)-docosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-13 α -ursanon-(12), 3 β -acetoxy-13 α -ursan-12-one C₃₂H₅₂O₃, Formel VIII (R = CO-CH₃).

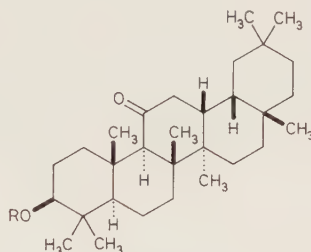
B. Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von O-Acetyl- α -amyrin (3 β -Acetoxy-ursen-(12)) in Tetrachlormethan und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (Ruzicka *et al.*, *Helv.* **28** [1945] 199, 204) oder Chromatographieren des in Benzol gelösten Reaktionsprodukts (3 β -Acetoxy-12 ξ .13-epoxy-13 ξ -ursan; F: 220–223°; $[\alpha]_D$: +63,9° [CHCl₃]) an mit Säure vorbehandeltem Aluminiumoxyd (Kaye, Fieser, Fieser, *Am. Soc.* **77** [1955] 5936, 5937; s. a. McLean, Silverstone, *Spring*, *Soc.* **1951** 935; Allan, *Spring*, *Stevenson*, *Soc.* **1955** 3072, 3074). Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-ursen-(12) in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30 %ig) (McL., Si., Sp.; Allan, Sp., St.; s. a. Seymour, Silverstone, *Spring*, *Soc.* **1939** 1075).

Krystalle (aus Acn. + Me.) (Ru. *et al.*). F: 210–211° (Allan, Sp., St.), 204–205° [korr.] (Ru. *et al.*), 201–203° (Kaye, Fie., Fie.). $[\alpha]_D$: +139° [CHCl₃; c = 1,2] (Ru. *et al.*); $[\alpha]_D$: +124,3° [CHCl₃; c = 1,8] (Kaye, Fie., Fie.); $[\alpha]_D$: +115° [CHCl₃] (Allan, Sp., St.). UV-Absorptionsmaximum (CHCl₃ und A.): 249,5–250 m μ (Kaye, Fie., Fie., l. c. S. 5937).

Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure und Chloroform mit konz. wss. Salzsäure bildet sich 3 β -Acetoxy-ursanon-(12) (Ru. *et al.*; McL., Si., Sp.; Allan, Sp., St.). Bei 40-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3 β .12-Diacetoxy-ursen-(12) (Allan, Sp., St.).



VIII



IX

10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen C₃₀H₅₀O₂.

(4a R)-10c-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a r.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH. 14a cH.14b cH)-docosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-oleananon-(11)¹⁾, 3 β -hydroxyoleanan-11-one C₃₀H₅₀O₂, Formel IX (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-oleananon-(11) mit methanol. KOH (Jeger, Ruzicka, *Helv.* **28** [1945] 209, 211).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 225–226° [korr.]. Im Hochvakuum bei 200° sublimierbar.

10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen C₃₂H₅₂O₃.

(4a R)-10c-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a r.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH. 14a cH.14b cH)-docosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleananon-(11), 3 β -acetoxyoleanan-11-one C₃₂H₅₂O₃, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-oleanen-(9(11)) in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30 %ig) (Jeger, Ruzicka, *Helv.* **28** [1945] 209, 211).

Blättchen (aus CHCl₃ + Me.); F: 341–342° [korr.; im Hochvakuum]. Im Hochvakuum bei 230° sublimierbar. $[\alpha]_D$: +7,3° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorption (A.): *Je.*, *Ru.*, l. c. S. 210.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3 β .11-Diacetoxy-oleanen-(9(11)).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen $C_{30}H_{50}O_2$.

a) (4*aR*)-10*c*-Hydroxy-14-oxo-2.2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*a*H.14*b*cH)-docosahydro-picen, 3*β*-Hydroxy-oleananon-(12)¹⁾, *β*-Amyranonol, 3*β*-hydroxyoleanan-12-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel X (R = H) (E II 6 570).

Über die Konfiguration am C-Atom 13 (Oleanan-Bezeichnung) s. J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 5 [Cambridge 1957] S. 437–440.

B. Durch Erwärmen von 3*β*-Acetoxy-oleananon-(12) mit äthanol. KOH (Spring, Soc. 1933 1345, 1346; Dieterle, Brass, Schaal, Ar. 275 [1937] 557, 568; Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. 22 [1939] 758, 764) oder mit KOH in Äthanol und Benzol (Spring, Vickerstaff, Soc. 1934 1859). Aus *β*-Amyrin (Oleanen-(12)-ol-(3*β*)) durch Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform (Ruzicka, Silbermann, Pieth, Helv. 15 [1932] 1285, 1287; Sp., Vi.) sowie mit Hilfe von Monoperoxyphthalsäure (Ruzicka, Jeger, Helv. 24 [1941] 1178, 1183).

Krystalle (aus wss. A., E., PAe. oder Acn.); F: 215° (Beynon, Sharples, Spring, Soc. 1938 1235), 207–208° (Ru., Mü., Sch.), 207° (Die., Br., Schaal), 206–207° [kor.] (Ru., Je.), 205–206° (Budziarek et al., Soc. 1951 3019, 3023). $[\alpha]_D^{25}$: –21,5° [CHCl₃; c = 1] (Ru., Mü., Sch.); $[\alpha]_D^{25}$: –22° [CHCl₃] (Ru., Je.); $[\alpha]_D^{25}$: –26° [CHCl₃; c = 2,7] (Bu. et al.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 280 mμ (Ru., Mü., Sch.).

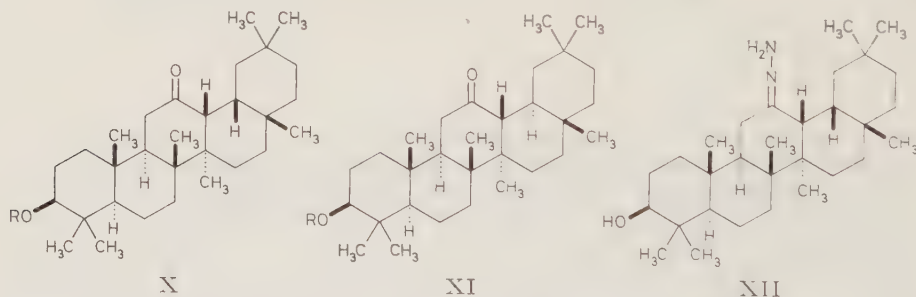
Beim Erhitzen mit CrO₃ in Essigsäure entsteht Oleanandion-(3.12) (Sp., Vi.). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin bildet sich Oleanen-(12)-ol-(3*β*) (Ru., Je.).

Benzoyl-Derivat (F: 260,5–261,5° [unkorr.]): Simpson, Soc. 1940 230, 235; Acetyl-Derivat s. u.; Hydrazon s. S. 1019.

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid tritt Rosafärbung auf (Sp.).

b) (4*aR*)-10*c*-Hydroxy-14-oxo-2.2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*a*H.14*b*tH)-docosahydro-picen, 3*β*-Hydroxy-18*α*-oleananon-(12)¹⁾, 3*β*-hydroxy-18*α*-oleanan-12-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel XI (R = H).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 305–307°; $[\alpha]_D^{25}$: +89° [CHCl₃]) s. Allan, Spring, Soc. 1955 2125, 2129.

**10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen** $C_{32}H_{52}O_3$.

a) (4*aR*)-10*c*-Acetoxy-14-oxo-2.2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*a*H.14*b*cH)-docosahydro-picen, 3*β*-Acetoxy-oleananon-(12), *O*-Acetyl-*β*-amyranonol, 3*β*-acetoxyoleanan-12-one $C_{32}H_{52}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃) (E II 6 570).

B. Durch Erhitzen von 3*β*-Hydroxy-oleananon-(12) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (Spring, Vickerstaff, Soc. 1934 1859). Aus *O*-Acetyl-*β*-amyrin (3*β*-Acetoxy-oleananon-(12)) durch 18tägiges Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bei 0° (Sp., Vi.), durch Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30%ig) (Spring, Soc. 1933 1345, 1346; Picard, Sharples, Spring, Soc. 1939 1045; Budziarek et al., Soc. 1951 3019, 3023) sowie durch Erhitzen mit CrO₃ in wss. Essigsäure (Dieterle, Brass, Schaal, Ar. 275 [1937] 557, 567; Beynon, Sharples, Spring, Soc. 1938 1233, 1235; s. a. Obata, Iwamoto, J. agric. chem. Soc. Japan 18 [1942] 125; C. A. 1951 3912).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me., aus Bzl. + E. oder aus A.); F: 300–301° [kor.; Kofler-App.] (Budziarek et al., Soc. 1951 3019, 3023), 293° (Spring, Vickerstaff, Soc. 1934 1859; Dieterle, Brass, Schaal, Ar. 275 [1937] 557, 567), 291–292° (Spring, Soc. 1933 1345, 1346). $[\alpha]_D^{25}$: –15° [CHCl₃; c = 3] (Bu. et al.); $[\alpha]_D^{25}$: –17° [Dioxan; c = 0,13] (Djerassi, Osiecki,

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

Closson, Am. Soc. **81** [1959] 4587, 4599). UV-Spektrum (CHCl_3): Obata, Iwamoto, J. agric. chem. Soc. Japan **18** [1942] 125, 127; UV-Absorptionsmaximum (CHCl_3): 290 m μ (Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. **22** [1939] 758, 764).

Beim Erhitzen mit SeO_2 in Dioxan auf 190–200° bildet sich 3 β -Acetoxy-oleanan-dion-(11.12) (12-Hydroxy-3 β -acetoxy-oleanen-(12)-on-(11)) (Ruzicka, Jeger, Helv. **24** [1941] 1178, 1186). Bei 20-stdg. Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Essigsäure bei 0° und anschließendem Erwärmen auf 50° entsteht 3 β -Acetoxy-11.12-seco-oleanandi-säure-(11.12) (Meyer et al., Helv. **34** [1951] 747, 754); die gleiche Verbindung hat möglicherweise auch in einem von Dieterle, Brass, Schaal (Ar. **275** [1937] 557, 568) beim Erhitzen mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure erhaltenen, als β -Amyranthensäure bezeichneten Präparat (F: 304–305°) vorgelegen (J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 4 [Cambridge 1957] S. 190).

Beim Behandeln einer Lösung in HBr enthaltender Essigsäure mit Brom in Essigsäure bei 40° entsteht 11 β -Brom-3 β -acetoxy-oleananon-(12) (s. u.) (Seymour, Spring, Soc. **1941** 319; vgl. Picard, Sharples, Spring, Soc. **1939** 1045, 1047). Eine von Dieterle, Brass, Schaal (l.c.) durch Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure auf 140° hergestellte Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}$ (Nadeln [aus Eg.]; F: 173,5–174°) ist nicht wieder erhalten worden (Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. **22** [1939] 758, 764).

Beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol bildet sich Oleanandiol-(3 β .12 ξ) (F: 216–217°) (Pi., Sh., Sp.; vgl. Barton, Holness, Soc. **1952** 78, 92). Beim Erhitzen mit Hydrazin und Natriumamylat in Amylalkohol auf 200° entsteht Oleananol-(3 β); beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und Äthanol auf 200° wird 3 β -Hydroxy-oleanon-(12)-hydrazon erhalten (Ru., Je.).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (oder Natriumacetat) entsteht 3 β .12-Diacetoxy-oleanen-(12) (Jones, Verrill, Soc. **1940** 1512; Ru., Je., l.c. S. 1188).

b) (4aR)-10c-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-(8aH.12bH.=14aH.14bH)-docosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-18 α -oleananon-(12), 3 β -acetoxy-18 α -oleanan-12-one $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_3$, Formel XI (R = CO-CH $_3$).

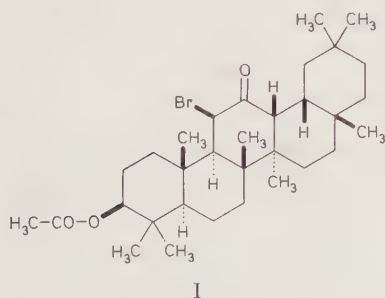
Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 286–287°; $[\alpha]_D^{20}$: +77° [CHCl_3]) s. Allan, Spring, Soc. **1955** 2125, 2129.

10-Hydroxy-14-hydrazono-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}$.

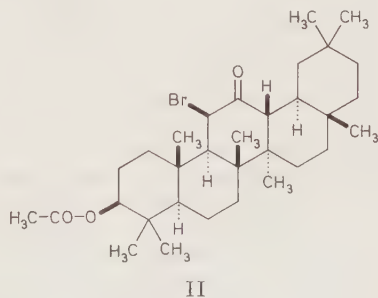
(4aR)-10c-Hydroxy-14-hydrazono-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-(8aH.12bH.=14aH.14bH)-docosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-oleananon-(12)-hydrazon, 3 β -hydroxy-oleanan-12-one hydrazone $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}$, Formel XII.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-oleananon-(12) mit Hydrazin-hydrat und Äthanol auf 200° (Ruzicka, Jeger, Helv. **24** [1941] 1178, 1184).

Nadeln (aus Me.) mit 1 Mol Methanol; F: 138,5–139,5° [korrr.].



I



II

13-Brom-10-acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{BrO}_3$.

a) (4aR)-13c-Brom-10c-acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-(8aH.12bH.14aH.14bH)-docosahydro-picen, 11 β -Brom-3 β -acetoxy-oleananon-(12), 3 β -acetoxy-11 β -bromooleanan-12-one $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{BrO}_3$, Formel I.

Über die Konfiguration am C-Atom 11 (Oleanan-Bezifferung) s. Allan, Spring, Soc. **1955** 2125, 2127.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-oleananon-(12) in HBr enthaltender Essigsäure mit Brom in Essigsäure bei 40° (*Seymour, Spring, Soc. 1941 319*; vgl. *Picard, Sharples, Spring, Soc. 1939 1045, 1047*).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 273–274° (*Sey., Sp.*). $[\alpha]_D^{27}$: ca. 0° [$CHCl_3$; c = 0,6] (*Sey., Sp.*).

Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-oleanen-(9(11))-on-(12) (*Sey., Sp.; Pi., Sh., Sp.*).

b) (4aR)-13c-Brom-10c-acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12ac-octamethyl-(8aH.12bH.14aH.14bH)-docosahydro-picen, 11 β -Brom-3 β -acetoxy-18 α -oleananon-(12), 3 β -acetoxy-11 β -bromo-18 α -oleanan-12-one $C_{30}H_{49}BrO_3$, Formel II.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus $CHCl_3$ + Me.]; F: 246–247°; $[\alpha]_D^{20}$: +19° [$CHCl_3$]) s. *Allan, Spring, Soc. 1955 2125, 2130*.

11-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen $C_{30}H_{50}O_2$.

(4aR)-11f-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9c.12bc.14aH-octamethyl-(6bH.12aH.=14bcH)-docosahydro-picen, 2 α -Hydroxy-friedelanon-(3)¹⁾, 2 α -Hydroxy-D:A-friedo-oleanon-(3), Cerin, 2 α -hydroxyfriedelan-3-one $C_{30}H_{50}O_2$, Formel III (R = H) (E II 234).

Über Konstitution und Konfiguration s. *Dutler, Jeger, Ruzicka, Helv. 38 [1955] 1268, 1271*; *Takahashi, Ourisson, Bl. 1956 353, 358*; *Brownlie et al., Soc. 1956 2419, 2425*; *Corey, Ursprung, Am. Soc. 78 [1956] 5041, 5045*; *Kikuchi, Toyoda, Tetrahedron Letters 1967 3181, 3184*; *Samson, Stevenson, Stevenson, Soc. [C] 1968 2342*.

Isolierung aus Kork (vgl. E II 234) durch Extraktion mit Benzol: *Sa., St., St., l. c. S. 2345*.

F: 251–254° (*Sa., St., St., l. c. S. 2345*). UV-Spektrum (A.): *Ruzicka, Jeger, Ringnes, Helv. 27 [1944] 972, 978*. UV-Absorptionsmaximum (Dioxan): 300 m μ (*Sa., St., St.*). Dipolmoment (ϵ ; Bzl.): 2,39 D (*Lander, Svirebely, Am. Soc. 66 [1944] 235, 237*). Druck-Fläche-Beziehung monomolekularer Filme auf Wasser: *Drake, Wolfe, Am. Soc. 62 [1940] 3018, 3020*.

Beim Schütteln einer Suspension in Tetrachlormethan und Essigsäure mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure bilden sich 2.3-Seco-friedelandisäure-(2.3) und Friedelandi-on-(2.3) (*Ruzicka, Jeger, Ringnes, Helv. 27 [1944] 972, 982*; s. a. *Corey, Ursprung, Am. Soc. 78 [1956] 5041, 5047*). Beim Erhitzen mit Natrium und Pentanol-(1) ist ein Friedelandiol-(2.3) vom F: 293–295° (E III 6 5150; dort als Friedelandiol-(2 β .3 ξ) bezeichnet; Diacetyl-Derivat, F: 267–269°), vermutlich Friedelandiol-(2 α .3 β)²⁾, erhalten worden (*Drake, Shrader, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1856*). Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 190° entsteht Friedelen (F: 251–252° [E III 5 1447]) (*Co., Ur.*). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol und anschliessend mit konz. wss. Kalilauge bis auf 200° unter Abdestillieren des entstehenden Wassers (*Bruun, Acta chem. scand. 8 [1954] 76, 78*; *Huang-Minlon, Am. Soc. 71 [1949] 3301*) sowie beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink, wss. HCl, Essigsäure und wenig Xylol (*Drake, Jacobsen, Am. Soc. 57 [1935] 1570, 1573*) bildet sich Friedelan.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 253–255° [Zers.]): *Drake, Shrader, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1855*; Oxim s. S. 1021.

11-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen $C_{31}H_{52}O_2$.

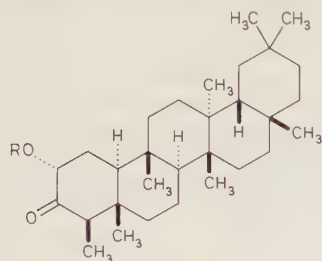
(4aR)-11f-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9c.12bc.14aH-octamethyl-(6bH.12aH.=14bcH)-docosahydro-picen, 2 α -Methoxy-friedelanon-(3), 2 α -Methoxy-D:A-friedo-oleanan-on-(3), O-Methyl-cerin, 2 α -methoxyfriedelan-3-one $C_{31}H_{52}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Neben anderen Substanzen beim Erhitzen von 2 α -Hydroxy-friedelanon-(3) mit Methyljodid und Ag_2O in Dioxan (*Drake, Shrader, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1855*).

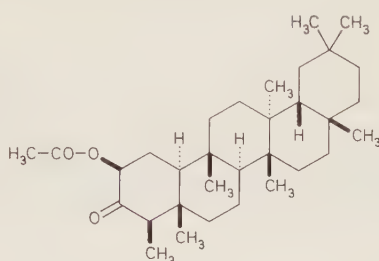
¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Friedelan (D:A-Friedo-oleanan) abgeleiteten Namen s. E III 5 1341, 1342.

²⁾ Über Friedelandiol-(2 α .3 α) (F: 281,5–283°; $[\alpha]_D$: –0,4° [$CHCl_3$]; Diacetyl-Derivat, F: 263–264°), Friedelandiol-(2 α .3 β) (F: 287–290°; $[\alpha]_D$: +17° [$CHCl_3$]; Diacetyl-Derivat, F: 263–264°) und Friedelandiol-(2 β .3 β) (F: 250–251°; $[\alpha]_D$: +1° [$CHCl_3$]; Diacetyl-Derivat, F: 266,5–267,5°) s. *Samson, Stevenson, Stevenson, Soc. [C] 1968 2342, 2345, 2346*.

Krystalle (aus Bzl. + Acn.); F: 265—270°. $[\alpha]_{546}^{25}$: -58,9° [CHCl₃; c = 3].
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 284—285° [Zers.]): *Dr.*, *Sh.*; Oxim s. u.



III



IV

11-Acetoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen C₃₂H₅₂O₃.

a) (4*aR*)-11*c*-Acetoxy-10-oxo-2.2.4*a*r.6*a*c.8*a*c.9*c*.12*bc*.14*a*t-octamethyl-(6*btH*.12*a*t*H*.≡14*bcH*)-docosahydro-picen, 2*β*-Acetoxy-friedelanon-(3), 2*β*-Acetoxy-D:A-friedo-oleanan-on-(3), 2*β*-acetoxyfriedelan-3-one C₃₂H₅₂O₃, Formel IV.

Über diese Verbindung (F: 226—228°; $[\alpha]_D$: -55° [CHCl₃] bzw. Krystalle [aus CHCl₃ + Me.]; F: 222—224°; $[\alpha]_D$: -54° [CHCl₃] s. *Kikuchi*, *Toyoda*, Tetrahedron Letters 1967 3181, 3184; *Samson*, *Stevenson*, *Stevenson*, Soc. [C] 1968 2342, 2346.

b) (4*aR*)-11*t*-Acetoxy-10-oxo-2.2.4*a*r.6*a*c.8*a*c.9*c*.12*bc*.14*a*t-octamethyl-(6*btH*.12*a*t*H*.≡14*bcH*)-docosahydro-picen, 2*α*-Acetoxy-friedelanon-(3), 2*α*-Acetoxy-D:A-friedo-oleanan-on-(3), *O*-Acetyl-cerin, 2*α*-acetoxyfriedelan-3-one C₃₂H₅₂O₃, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 2*α*-Hydroxy-friedelanon-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Drake*, *Shrader*, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1856).

Krystalle (aus Eg., E. oder Bzl.) (*Dr.*, *Sh.*). F: 262—263° (*Brownlie et al.*, Soc. 1956 2419, 2427), 259—261° (*Dr.*, *Sh.*). $[\alpha]_D$: -36° [CHCl₃] (*Br. et al.*).

11-Hydroxy-10-hydroxyimino-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen C₃₀H₅₁NO₂.

(4*aR*)-11*t*-Hydroxy-10-hydroxyimino-2.2.4*a*r.6*a*c.8*a*c.9*c*.12*bc*.14*a*t-octamethyl-(6*btH*.12*a*t*H*.14*bcH*)-docosahydro-picen, 2*α*-Hydroxy-friedelanon-(3)-oxim, 2*α*-Hydroxy-D:A-friedo-oleananon-(3)-oxim, Cerin-oxim, 2-hydroxyfriedelan-3-one oxime C₃₀H₅₁NO₂, Formel V (R = H).

B. Aus 2*α*-Hydroxy-friedelanon-(3) (*Drake*, *Shrader*, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1855).

Krystalle (aus A.): F: 266—272°.

11-Methoxy-10-hydroxyimino-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen C₃₁H₅₃NO₂.

(4*aR*)-11*t*-Methoxy-10-hydroxyimino-2.2.4*a*r.6*a*c.8*a*c.9*c*.12*bc*.14*a*t-octamethyl-(6*btH*.12*a*t*H*.14*bcH*)-docosahydro-picen, 2*α*-Methoxy-friedelanon-(3)-oxim, 2*α*-Methoxy-D:A-friedo-oleananon-(3)-oxim, *O*-Methyl-cerin-oxim, 2*α*-methoxyfriedelan-3-one oxime C₃₁H₅₃NO₂, Formel V (R = CH₃).

B. Aus 2*α*-Methoxy-friedelanon-(3) (*Drake*, *Shrader*, Am. Soc. 57 [1935] 1854, 1855).

Krystalle; F: 258—262°.

9-Oxo-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-hydroxymethyl-1-isopropyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen C₃₀H₅₀O₂.

9-Oxo-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-nitryloxymethyl-1-isopropyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen C₃₀H₄₉NO₄.

(3*aS*)-9-Oxo-5*a*t.5*bc*.8.8.11*ac*-pentamethyl-3*a*r-nitryloxymethyl-1*t*-isopropyl-(7*a*t*H*.≡11*btH*.13*acH*.13*btH*)-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen, 28-Nitryloxy-lupanon-(3)¹), 28-(nitryloxy)lupan-3-one C₃₀H₄₉NO₄, Formel VI.

Diese Formel wird für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht gezogen

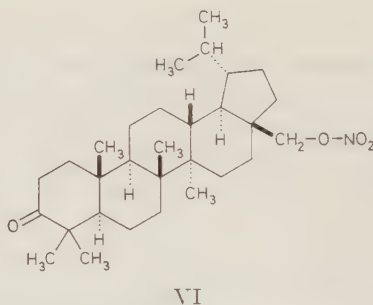
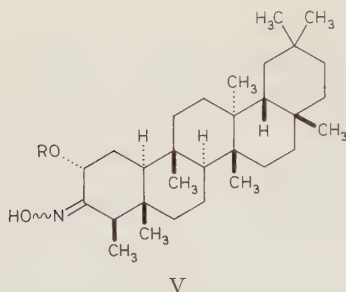
¹) Stellungsbezeichnung bei von Lupan abgeleiteten Namen s. E III 5 1342, 1343.

(*J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 4 [Cambridge 1957] S. 303*).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Lupandiol-(3 β ,28) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Essigsäure bei -5° bis 0° (*Ruzicka, Isler, Helv. 19 [1936] 506, 515, 517*).

Nadeln (aus A., Eg. oder Bzn.); F: 209° [korr.] (*Ru., Is.*).

Beim Erhitzen bis auf 300° ist neben Formaldehyd eine vermutlich als 28-Norlupen-(x)-on-(3) zu formulierende Verbindung $C_{29}H_{46}O$ (Krystalle [aus Me.]; F: ca. 200° bis 204° ; mit Tetranitromethan in Chloroform unter Gelbfärbung reagierend) erhalten worden (*Ru., Is.*). Beim Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Essigsäure sowie beim Erhitzen mit CrO_3 in wss. Essigsäure bildet sich eine Säure $C_{30}H_{49}NO_7$ (F: $166-168^\circ$; Dimethylester, F: 124°) (*Ru., Is.*), die vielleicht als 28-Nitryl-oxo-2.3-seco-lupandisäure-(2.3) zu formulieren ist (*Si., Ross*).



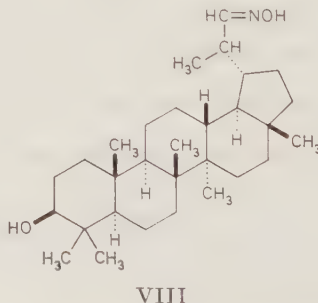
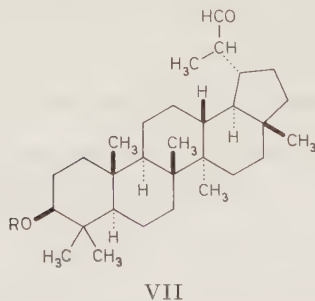
9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[oxo-isopropyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{30}H_{50}O_2$.

(3a*R*)-9*c*-Hydroxy-3a*r*.5a*f*.5b*c*.8.8.11a*c*-hexamethyl-1*f*-[(Ξ)-oxo-isopropyl]-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, (20 Ξ)-3 β -Hydroxy-lupanal-(29)¹, (20 Ξ)-3 β -hydroxylupan-29-al $C_{30}H_{50}O_2$, Formel VII (R = H), vom F: 173° .

B. Durch Erhitzen von (20 Ξ)-3 β -Acetoxy-20.29-epoxy-lupan (F: $226-230^\circ$) mit wss.-äthanol. H_2SO_4 (*Ruzicka, Rosenkranz, Helv. 22 [1939] 778, 783*).

Nadeln (aus Acn.); F: 173° [korr.], $[\alpha]_D: +4,2^\circ$ [$CHCl_3$; c = 2,4]. UV-Absorptionsmaximum (A.): ca. 280 m μ .

Oxim s. S. 1023.



9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[oxo-isopropyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{32}H_{52}O_3$.

(3a*R*)-9*c*-Acetoxy-3a*r*.5a*f*.5b*c*.8.8.11a*c*-hexamethyl-1*f*-[(Ξ)-oxo-isopropyl]-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, (20 Ξ)-3 β -Acetoxy-lupanal-(29), (20 Ξ)-3 β -acetoxy-lupan-29-al $C_{32}H_{52}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃), vom F: 226° .

B. Durch Behandeln von (20 Ξ)-3 β -Hydroxy-lupanal-(29) (F: 173°) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Rosenkranz, Helv. 22 [1939] 778, 783*).

¹ Stellungsbezeichnung bei von Lupan abgeleiteten Namen s. E III 5 1342, 1343.

Nadeln (aus Acn.); F: 223—226° [korr.]. $[\alpha]_D$: +14,4° [CHCl_3 ; c = 2,5]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 280 m μ .

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure und wenig Schwefelsäure mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure entsteht (20 Ξ)-3 β -Acetoxy-lupansäure-(29) (F: 290—291°).

9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[hydroxyimino-isopropyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{NO}_2$.

(3a*R*)-9*c*-Hydroxy-3*a*.5*a*.5*b*.8.8.11*a*-hexamethyl-1*t*-[(Ξ)-hydroxyimino-isopropyl]-(7*a**tH*.11*b**tH*.13*a**cH*.13*b**tH*)-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[a]chrysen, (20 Ξ)-3 β -Hydroxylupanal-(29)-oxim, (20 Ξ)-3 β -hydroxylupan-29-*al oxime* $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{NO}_2$, Formel VIII, vom F: 222°.

B. Aus (20 Ξ)-3 β -Hydroxy-lupanal-(29) (F: 173°) (*Ruzicka, Rosenkranz, Helv. 22* [1939] 778, 783).

Nadeln (aus Me.); F: 221—222° [korr.]. UV-Absorptionsspektrum (A.): *Ru.*, *Ro.*, l. c. S. 779.

[Lange]

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$

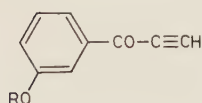
1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$

1-Oxo-1-[3-hydroxy-phenyl]-propin-(2), 3-Hydroxy-1-propioloyl-benzol, 1-[3-Hydroxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) $C_9H_8O_2$, Formel I ($R = H$).

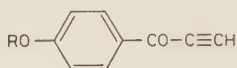
1-Oxo-1-[3-methoxy-phenyl]-propin-(2), 3-Methoxy-1-propioloyl-benzol, 1-[3-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1), 3-Methoxy-propiolophenon, 3'-methoxypropiolophenone $C_{10}H_8O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Lösung von $(\pm)$ -1-[3-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-ol-(1) in Aceton mit CrO_3 in wss. H_2SO_4 unter Stickstoff bei $10-15^\circ$ (Johnson, Melhuish, Soc. 1947 346, 348).

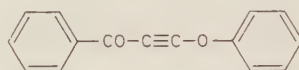
Krystalle (aus PAe.); F: $15-16^\circ$. KP_1 : $92-93^\circ$.



I



II



III

1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-propin-(2), 4-Hydroxy-1-propioloyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) $C_9H_8O_2$, Formel II ($R = H$).

1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(2), 4-Methoxy-1-propioloyl-benzol, 1-[4-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1), 4-Methoxy-propiolophenon, 4'-methoxypropiolophenone $C_{10}H_8O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Lösung von $(\pm)$ -1-[4-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-ol-(1) in Aceton mit CrO_3 in wss. H_2SO_4 unter Stickstoff bei $5-10^\circ$ (Irving, Johnson, Soc. 1948 2037, 2038).

Gelbliche Nadeln (aus wss. Me. oder PAe.); F: $82-83^\circ$.

Silber-Salz und Kupfer-Salz: *Ir.*, *Jo.*

3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-propin-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-propin-(2)-on-(1) $C_9H_8O_2$.

3-Phenoxy-1-oxo-1-phenyl-propin-(2), 3-Phenoxy-1-phenyl-propin-(2)-on-(1) $C_{15}H_{10}O_2$, Formel III.

Die H 138 unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung („ β -Phenoxy- α -benzoyl-acetylen“) ist als Benzoesäure-phenylester erkannt worden (Jacobs, Cramer, Weiss, Am. Soc. 62 [1940] 1849, 1850, 1853).

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$

4-Hydroxy-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin, 4-Hydroxy-4H-naphthalinon-(1) $C_{10}H_8O_2$, Formel IV.

Eine von *Madinaveitia*, Olay (An. Soc. españ. 31 [1933] 134) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: 99°) ist als 1.4-Dioxo-tetralin (E III 6 5260) erkannt worden (Thomson, Soc. 1950 1737, 1738, 1741, 1951 1237).

5-Hydroxy-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin, 5-Hydroxy-4H-naphthalinon-(1) $C_{10}H_8O_2$, Formel V ($R = H$, $X = H$).

2.4.4-Trichlor-5-acetoxy-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin, 2.4.4-Trichlor-5-acetoxy-4H-naphthalinon-(1), 5-acetoxy-2,4,4-trichloronaphthalen-1(4H)-one $C_{12}H_7Cl_3O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$, $X = Cl$).

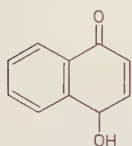
Diese Konstitution kommt einer ursprünglich (Wheeler, Mattox, Am. Soc. 55 [1933]

686, 688) als 4.4.8-Trichlor-5-acetoxy-3.4-dihydro-naphthol-(1) (1.1.5-Trichlor-4-hydroxy-8-acetoxy-1.2-dihydro-naphthalin [$C_{12}H_9Cl_3O_3$]) angesehenen Verbindung zu (Thomson, J. org. Chem. **13** [1948] 371, 373).

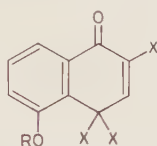
B. Aus 1.5-Diacetoxy-naphthalin beim Einleiten von Chlor in eine Lösung in Essigsäure bei 50° (Wh., Ma.) sowie beim Einleiten von Chlor (3 Mol) in eine Suspension in Essigsäure und wenig Pyridin bei Raumtemperatur (Th., l. c. S. 374).

Nadeln (aus Bzn. oder Eg.); F: 174° [unkorr.] (Th.; Wh., Ma.). In Aceton, warmem Äthanol, Äther und Benzol löslich (Wh., Ma.).

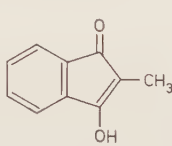
Bei der Einwirkung von Sonnenlicht erfolgt Verfärbung (Wh., Ma.). Beim Erwärmen mit wss. Äthanol (Th.) sowie beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure (Th.; s. a. Wh., Ma.) ist 2-Chlor-5-acetoxy-naphthochinon-(1.4) erhalten worden. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in wss. Äthanol entsteht 2.4-Dichlor-5-acetoxy-naphthol-(1) (Th.). Beim Erhitzen mit Anilin (5 Mol) in Äthanol bildet sich 2-Anilino-5-acetoxy-1-oxo-4-phenylimino-1.4-dihydro-naphthalin (Th.).



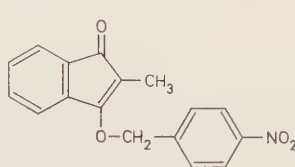
IV



V



VI



VII

3-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-inden, 3-Hydroxy-2-methyl-indenon-(1) $C_{10}H_8O_2$, Formel VI, s. E III 7 3601.

3-[4-Nitro-benzyloxy]-1-oxo-2-methyl-inden, 3-[4-Nitro-benzyloxy]-2-methyl-indenon-(1), 2-methyl-3-(4-nitrobenzyloxy)inden-1-one $C_{17}H_{13}NO_4$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von 2-Methyl-indandion-(1.3) mit 4-Nitro-benzylbromid und KOH in wss. Äthanol (Winogradowa, Schwezow, Schemjakin, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 507, 512; C. A. **1949** 7009).

Kristalle (aus A.); F: 120—121°.

3. Hydroxo-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$

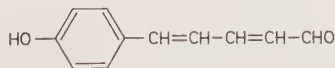
5-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{11}H_{10}O_2$, Formel VIII.

5-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3), 1-[4-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{12}H_{12}O_2$.

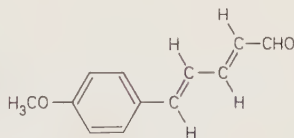
1f-[4-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1.3f)-al-(5), 5f-(p-methoxyphenyl)penta-2t,4-dienal $C_{12}H_{12}O_2$, Formel IX (vgl. E II 168).

B. Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 4-Methoxy-benzaldehyd mit 4-Methoxy-buten-(3)-in-(1)-ylmagnesium-bromid (aus 4-Methoxy-buten-(3)-in-(1) [nicht charakterisiert] und Äthylmagnesiumbromid hergestellt) in Tetrahydrofuran mit Äthanol, mit $LiAlH_4$ und mit wss. H_2SO_4 (Marshall, Whitting, Soc. **1956** 4082, 4083, 4086).

Gelbliche Nadeln (aus PAe.); F: 79—80° [Kofler-App.].



VIII



IX

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclopenten-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3), 3-(p-hydroxyphenyl)cyclopent-2-en-1-one $C_{11}H_{10}O_2$, Formel X (R = H).

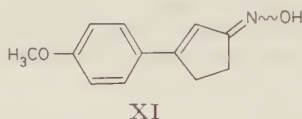
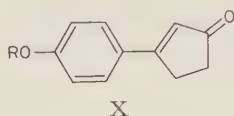
B. Durch Erwärmen von 2-Chlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Natrium-

acetessigsäure-äthylester in Benzol und aufeinanderfolgendes Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 1 %ig. wss. Kalilauge und mit 5 %ig. wss. Kalilauge unter Stickstoff (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **67** [1945] 286, 289). Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-phenyl]-pentandion-(1.4) mit 5 %ig. wss. Kalilauge unter Stickstoff (*Wi., Jo.*). Durch 19-stdg. Erwärmen von 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Wi., Jo.*).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 234—236° [korrr.; evakuierte Kapillare] (*Wi., Jo.*). UV-Spektrum (A.): *Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1987, 1993.

Benzoyl-Derivat (F: 190—190,5° [korrr.]): *Wi., Jo.*

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (*Wi., Jo.*, l. c. S. 289).



3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-one $C_{12}H_{12}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Neben geringeren Mengen 4-Oxo-4-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure bei aufeinanderfolgendem Erhitzen von 4-Oxo-4-[4-methoxy-phenyl]-2-acetyl-buttersäure-äthylester mit 1 %ig. wss. Kalilauge und mit 10 %ig. wss. Kalilauge unter Stickstoff (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **67** [1945] 286, 288). Durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-phenyl]-pentandion-(1.4) mit 10 %ig. wss. Kalilauge unter Stickstoff (*Wi., Jo.*).

Nadeln (aus A.); F: 140—141° [korrr.] (*Wi., Jo.*). UV-Spektrum (A.): *Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1987, 1993.

Oxim s. u.

3-Oxo-1-[4-acetoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3), 3-(p-acetoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-one $C_{13}H_{12}O_3$, Formel X (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin unter Stickstoff (*Wilds et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1994).

Blättchen (aus Me.); F: 122—123° [korrr.]. UV-Spektrum (A.): *Wi. et al.*, l. c. S. 1987, 1993.

3-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3)-oxim, 3-(p-methoxyphenyl)cyclopent-2-en-1-one oxime $C_{12}H_{13}NO_2$, Formel XI.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **67** [1945] 286, 288).

Blättchen (aus A.); F: 189—191,5° [korrr.; Zers.].

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine zinnoberrote Färbung auf.

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Hydroxy-1-methyl-1H-naphthalinon-(2), (±)-1-hydroxy-1-methylnaphthalen-2(1H)-one $C_{11}H_{10}O_2$, Formel I (H 139; E I 562; E II 168; dort auch als 1-Methyl-1.2-naphthochinon bezeichnet).

B. Aus 1-Methyl-naphthol-(2) mit Hilfe von Peroxyessigsäure (*Woodward, Doering*, Am. Soc. **67** [1945] 860, 863 Anm. 29).

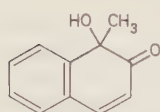
(±)-1-[1-Methyl-naphthyl-(2)-oxy]-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin, (±)-[2-Oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(1)]-[1-methyl-naphthyl-(2)]-äther, (±)-1-[1-Methyl-naphthyl-(2)-oxy]-1-methyl-1H-naphthalinon-(2), (±)-1-methyl-1-(1-methyl-2-naphthoxy)naphthalen-2(1H)-one $C_{22}H_{18}O_2$, Formel II (E I 6 319; E II 8 168).

Über die Konstitution dieser früher (E I 6 319) als Dehydro-1-methyl-naphthol-(2) bezeichneten Verbindung s. *Pummerer, Veit*, B. **86** [1953] 412, 413; *Smith, Horner*, Am. Soc. **60** [1938] 676, 677.

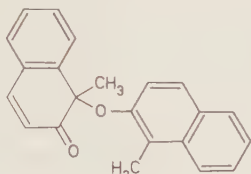
B. Durch Behandeln einer mit NaCl versetzten Lösung von Natrium-[1-methylnaphtholat-(2)] in wss. NaOH mit wss. $K_3Fe(CN)_6$ unter Kühlung (*Sm.*, *Ho.*, l. c. S. 678; vgl. E I 6 319).

Kristalle (aus wss. Acn.); F: 131—132,5° (*Sm.*, *Ho.*).

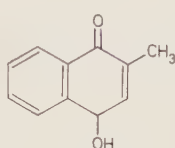
Beim Erwärmen in Benzol bilden sich 2'-Oxo-1.2-dihydro-2'H-spiro[benzo[f]chromen-3.1'-naphthalin] und 1-Methyl-naphthol-(2) (*Sm.*, *Ho.*, l. c. S. 678; *Pu.*, *Veit*, l. c. S. 423; vgl. E I 6 319). Beim Behandeln einer Lösung in Äthanol mit Natrium und anschließenden Erwärmen mit Malonsäure-diäthylester sind geringe Mengen ($\pm$)-3-Oxo-2.3-dihydro-1H-benzo[f]chromen-carbonsäure-(2)-äthylester („5.6-Benzo-3.4-dihydro-cumarin-carbonsäure-(3)-äthylester“) erhalten worden (*Sm.*, *Ho.*).



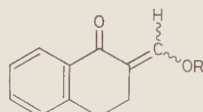
I



II



III



IV

4-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.4-dihydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2-methyl-4H-naphthalinon-(1) $C_{11}H_{10}O_2$, Formel III.

Eine von *Madinaveitia*, *Olay* (*An. Soc. españ.* **31** [1933] 134, 136) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: 60°) ist als ($\pm$)-1.4-Dioxo-2-methyl-tetralin (E III 6 5300) erkannt worden (*Thomson*, *Soc.* **1950** 1737, 1738, 1741, **1951** 1237).

1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-hydroxymethylen-tetralin, 2-Hydroxymethylen-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{11}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H), s. E III 7 3606.

1-Oxo-2-äthoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-äthoxymethylen-tetralin, 2-Äthoxymethylen-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 2-(äthoxymethylen)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel IV (R = C_2H_5).

Ein Präparat (Kp_{10} : 170—170,5° [kor.] ; $D_4^{15,5}$: 1,1188; D_4^{20} : 1,114; $n_{D,5}^{15,5}$: 1,5853; $n_{D,5}^{15,5}$: 1,5937; $n_{D,5}^{15,5}$: 1,6165; $n_{D,5}^{20}$: 1,5917) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist bei eintägigem Erwärmen von ($\pm$)-1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (1-Oxo-2-hydroxymethylen-tetralin) mit Äthyljodid und K_2CO_3 in Butanon erhalten worden (*v. Auwers*, *Wiegand*, *J. pr.* [2] **134** [1932] 82, 90).

1-Oxo-2-acetoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-acetoxymethylen-tetralin, 2-Acetoxymethylen-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 2-(acetoxymethylen)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{13}H_{12}O_3$, Formel IV (R = $CO-CH_3$).

1-Oxo-2-acetoxymethylen-tetralin $C_{13}H_{12}O_3$ vom F: 124°.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (1-Oxo-2-hydroxymethylen-tetralin) in Pyridin und Äther mit Acetylchlorid in Äther (*v. Auwers*, *Wiegand*, *J. pr.* [2] **134** [1932] 82, 90).

Nadeln (aus Bzn.); F: 124°.

1-Oxo-2-äthoxycarbonyloxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-äthoxycarbonyloxymethylen-tetralin, Kohlensäure-äthylester-[1-oxo-3.4-dihydro-1H-naphthyliden-(2)-methylester], carbonic acid ethyl ester (1-oxo-3,4-dihydro-2(1H)-naphthyliden)methyl ester $C_{14}H_{14}O_4$, Formel IV (R = $CO-OC_2H_5$).

1-Oxo-2-äthoxycarbonyloxymethylen-tetralin $C_{14}H_{14}O_4$ vom F: 82°.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) (1-Oxo-2-hydroxymethylen-tetralin) mit Chlorameisensäure-äthylester und Pyridin (*v. Auwers*, *Wiegand*, *J. pr.* [2] **134** [1932] 82, 90).

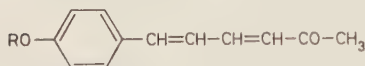
Nadeln (aus A.); F: 81,5—82,5°.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$

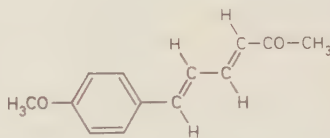
5-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-hexadien-(1.3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexadien-(1.3)-on-(5) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel V ($R = H$).

5-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(1.3), 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexadien-(1.3)-on-(5), 6-(p-methoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel V ($R = CH_3$) (vgl. E I 562; dort als 4-Methoxy-cinnamalaceton bezeichnet).

Ein Präparat (Krystalle [aus A.]; F: ca. 140° [nach Sintern bei ca. 100°]) in dem vermutlich **1t-[4-Methoxy-phenyl]-hexadien-(1.3t)-on-(5)** (Formel VI) vorgelegen hat (bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1t-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) [S. 812]), ist bei 10-tägigem Behandeln eines Gemisches von 4-Methoxy-trans-zimtaldehyd und Aceton mit wss.-äthanol. NaOH erhalten worden (*Kin [Kim]*, J. pharm. Soc. Japan **63** [1943] 376, 379; C. A. **1951** 5126; vgl. E I 562).



V



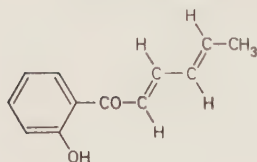
VI

1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-hexadien-(2.4), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexadien-(2.4)-on-(1) $C_{12}H_{12}O_2$.

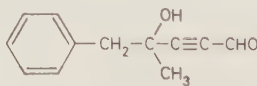
1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexadien-(2t.4t)-on-(1), 2'-hydroxyhexa-2t,4t-dienophenone $C_{12}H_{12}O_2$, Formel VII.

Ein Präparat (Kp_3 : 83°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Sorbinsäure-phenylester (Hexadien-(2t.4t)-säure-phenylester) mit $AlCl_3$ auf 100° erhalten worden (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 149, 150).

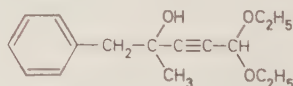
Überführung in ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 220°): *Sen, Mi*.



VII



VIII



IX

2-Hydroxy-5-oxo-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-al-(5) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel VIII.

(±)-2-Hydroxy-5.5-diäthoxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3), (±)-5.5-Diäthoxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-ol-(2), (±)-2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-al-(5)-diäthylacetal, (±)-5,5-diäthoxy-2-methyl-1-phenylpent-3-yn-2-ol $C_{16}H_{20}O_3$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von Propargylaldehyd-diäthylacetal mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschließend mit Phenylaceton (*Heilbron, Jones, Koch*, Soc. **1942** 735, 736).

Kp_3 : 128° . n_D^{25} : 1,5032.

(±)-5.5-Bis-äthoxycarbonylamino-2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3), (±)-5.5-Bis-äthoxycarbonylamino-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-ol-(2), (±)-[4-Hydroxy-4-methyl-5-phenyl-pentin-(2)-yliden]-dicarbaminsäure-diäthylester, (±)-(4-hydroxy-4-methyl-5-phenylpent-2-ynylidene)dicarbamic acid diethyl ester $C_{18}H_{24}N_2O_5$, Formel X.

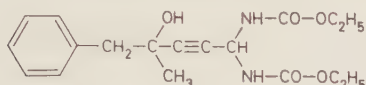
B. Durch Schütteln von (±)-5.5-Diäthoxy-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-ol-(2) mit Carbaminsäure-äthylester und wss. HCl (1n) (*Heilbron, Jones, Koch*, Soc. **1942** 735, 736).

Krystalle (aus Bzn.); F: 130° .

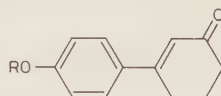
3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3), 3-(p-hydroxyphenyl)cyclohex-2-en-1-one $C_{12}H_{12}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erhitzen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit wss. HBr (D: 1,49) und Essigsäure auf 110° (Banerjee, J. Indian chem. Soc. **17** [1940] 573, 577).

Krysalte (aus Bzl.); F: $159-161^\circ$.



X



XI

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)cyclohex-2-en-1-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

Diese Verbindung hat auch in einem von Banerjee (J. Indian chem. Soc. **17** [1940] 573, 576) als $(\pm)$ -1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3) angesehenen Präparat vorgelegen (Chaudhuri, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 342).

B. Beim Erwärmen von Natrium-acetessigsäure-äthylester mit 3-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH (Ch., l. c. S. 344). Durch Erhitzen von 3-[4-Methoxy-phenyl]-hepten-(2)-disäure (F: 154° bis 155°) mit Acetanhydrid (Ch.). Beim Erwärmen einer Suspension von 3-[4-Methoxy-phenyl]-hepten-(2)-disäure-dimethylester (Kp₄: $190-193^\circ$) in Benzol mit Natrium und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. H_2SO_4 (Ba.).

Krysalte (aus PAe. + E. oder aus Bzl. + PAe.); F: 84° (Ch.), 83° (Ba.).

3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3)-semicarbazon, 3-(p-methoxyphenyl)cyclohex-2-en-1-one semicarbazone $C_{14}H_{17}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) (Banerjee, J. Indian chem. Soc. **17** [1940] 573, 577; Chaudhuri, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 345).

Krysalte (aus wss. A. oder A.); F: $218-219^\circ$ (Ch.), $217-219^\circ$ (Ba.).

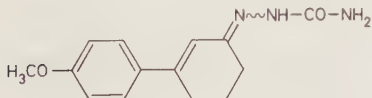
5-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = H, X = H).

$(\pm)$ -3-Chlor-5-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3), $(\pm)$ -3-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5), $(\pm)$ -3-chloro-5-(p-methoxyphenyl)cyclohex-2-en-1-one $C_{13}H_{13}ClO_2$, Formel XIII (R = CH_3 , X = Cl).

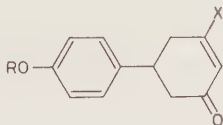
B. Durch Erwärmen von 5-[4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcin mit PCl_3 in Chloroform (Chaudhuri, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 341, 343).

Nadeln (aus PAe.); F: 70° .

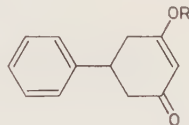
Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium wird 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3) erhalten (Ch.). Beim Behandeln einer mit Wasser unterschichteten äther. Lösung mit Natrium ist 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(3) (F: $83-84^\circ$; vermutlich *cis*-1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(3) [E III 6 5059]) erhalten worden (Ch.).



XII



XIII



XIV

3-Hydroxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), 3-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel XIV (R = H), s. E III 7 3613.

$(\pm)$ -3-Methoxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), $(\pm)$ -3-Methoxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), $(\pm)$ -3-methoxy-5-phenylcyclohex-2-en-1-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

B. Neben 2-Methyl-5-phenyl-dihydroresorcin beim Erwärmen von 5-Phenyl-dihydroresorcin

resorcin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Voitila [Fjäder]*, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **49** Nr. 1 [1937] 68, 69; s. a. *Stollé*, Diss. [Bonn 1893]).

Kp₁₇: 218° (*Vo.*); Kp₁₅: 212° (*St.*).

(±)-3-Äthoxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), (±)-3-Äthoxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-3-ethoxy-5-phenylcyclohex-2-en-1-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = C₂H₅) (H 141).

B. Durch Erwärmen von 5-Phenyl-dihydroresorcin mit Diäthylsulfat und wss. NaOH auf 100° (*Suter, Smith*, Am. Soc. **61** [1939] 166, 167). Neben 2-Äthyl-5-phenyl-dihydroresorcin beim Erwärmen von 5-Phenyl-dihydroresorcin mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Desai*, Soc. **1932** 1079, 1080, 1085).

F: 43° (*Su., Sm.*). Kp₁₆: 220° (*De.*).

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 265° oder mit Selen auf 285° und Erhitzen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit wss. HI (58 %ig) und Essigsäure auf Siedetemperatur entsteht 5-Phenyl-resorcin (*Su., Sm.*).

(±)-3-Propyloxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), (±)-3-Propyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-5-phenyl-3-propoxycyclohex-2-en-1-one $C_{15}H_{18}O_2$, Formel XIV (R = CH₂-C₂H₅).

B. Neben 2-Propyl-5-phenyl-dihydroresorcin beim Erwärmen von 5-Phenyl-dihydroresorcin mit Propyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Desai*, Soc. **1932** 1079, 1080, 1085).

Kp₁₆: 230°.

(±)-3-Isopropyloxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), (±)-3-Isopropyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-3-isopropoxy-5-phenylcyclohex-2-en-1-one $C_{15}H_{18}O_2$, Formel XIV (R = CH(CH₃)₂).

B. Aus 5-Phenyl-dihydroresorcin analog (±)-3-Propyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (s. o.) (*Desai*, Soc. **1932** 1079, 1085).

Kp₂₀: 222°.

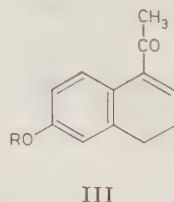
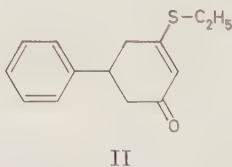
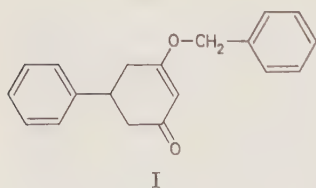
(±)-3-Butyloxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), (±)-3-Butyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-3-butoxy-5-phenylcyclohex-2-en-1-one $C_{16}H_{20}O_2$, Formel XIV (R = [CH₂]₃-CH₃).

B. Aus 5-Phenyl-dihydroresorcin analog (±)-3-Propyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (s. o.) (*Desai*, Soc. **1932** 1079, 1086).

Kp₂₀: 245°.

3-Benzoyloxy-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), 3-Benzoyloxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{19}H_{18}O_2$, Formel I.

Die H 8 141 unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: 129 - 130) ist als 1-Phenyl-4,4-dibenzyl-cyclohexandion-(3.5) (E III 7 4360) erkannt worden (*Desai*, Soc. **1932** 1079, 1085).



(±)-3-Äthylmercapto-5-oxo-1-phenyl-cyclohexen-(3), (±)-3-Äthylmercapto-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-3-(ethylthio)-5-phenylcyclohex-2-en-1-one $C_{14}H_{16}OS$, Formel II.

B. Durch Behandeln eines Gemisches von 5-Phenyl-dihydroresorcin und Äthanthiol mit HCl (*Ilford Ltd.*, U.S.P. 2465882 [1946]).

Gelbes Öl.

6-Hydroxy-1-acetyl-3.4-dihydro-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-keton $C_{12}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

6-Methoxy-1-acetyl-3.4-dihydro-naphthalin, 1-[6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[6-methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-keton, 6'-methoxy-3',4'-dihydro-1'-acetonaphthone $C_{13}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Lösung des aus 6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthoesäure-(1) mit Hilfe von PCl_3 in Benzol hergestellten Säurechlorids in Benzol mit Methylzinkjodid in Äthylacetat und Toluol (Birch, Robinson, Soc. 1944 503, 505).

Kp₁₆: 200°.

6-Methoxy-1-[1-semicarbazono-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin, 1-[6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[6-methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-keton-semicarbazon, 6'-methoxy-3',4'-dihydro-1'-acetonaphthone semicarbazone $C_{14}H_{17}N_3O_2$, Formel IV.

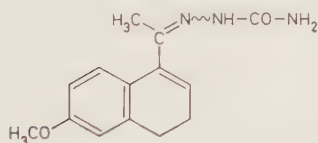
B. Aus 1-[6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (Birch, Robinson, Soc. 1944 503, 505).

Prismen (aus Me.); F: 120°.

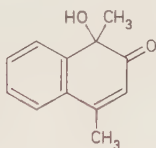
(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.4-dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Hydroxy-1.4-dimethyl-1H-naphthalinon-(2), (±)-1-hydroxy-1,4-dimethylnaphthalen-2(1H)-one $C_{12}H_{12}O_2$, Formel V (H 141).

B. Durch 25-stdg. Erwärmen einer Lösung von 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) in Benzol mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Friedman, Gofstein, Seligman, Am. Soc. 71 [1949] 3010, 3013).

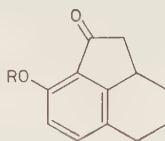
Krystalle (aus E. + Bzl.); F: 103—105° [korrr.].



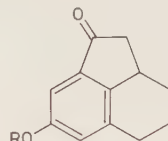
IV



V



VI



VII

8-Hydroxy-1-oxo-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen, 8-Hydroxy-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel VI (R = H).

(±)-8-Methoxy-1-oxo-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen, (±)-8-Methoxy-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1), (+)-8-methoxy-2a,3,4,5-tetrahydroacenaphthen-1-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch 20-stdg. Behandeln von (±)-[7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure mit HF (Johnson, Glenn, Am. Soc. 71 [1949] 1087, 1090).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 95,8—98°.

7-Hydroxy-1-oxo-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen, 7-Hydroxy-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1) $C_{12}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

(±)-7-Methoxy-1-oxo-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen, (±)-7-Methoxy-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1), (+)-7-methoxy-2a,3,4,5-tetrahydroacenaphthen-1-one $C_{13}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln des aus (±)-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure mit Hilfe von PCl_5 hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol (Johnson, Glenn, Am. Soc. 71 [1949] 1092, 1095).

Nadeln (aus PAe.); F: 89,6—90,8°.

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₁₃H₁₄O₂

2-Oxo-3-methyl-6-[4-hydroxy-phenyl]-hexadien-(3.5), 3-Methyl-6-[4-hydroxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-on-(2) C₁₃H₁₄O₂, Formel VIII.

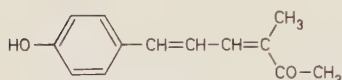
2-Oxo-3-methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5), 3-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-on-(2) C₁₄H₁₆O₂.

3-Methyl-6t-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3ξ.5)-on-(2), 6t-(p-methoxyphenyl)-3-methylhexa-3ξ,5-dien-2-one C₁₄H₁₆O₂, Formel IX, vom F: 92°.

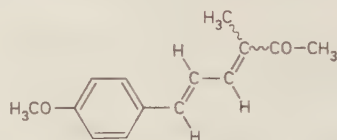
B. Durch Behandeln eines Gemisches von 4-Methoxy-trans-zimtaldehyd und Butanon mit HCl bei 0° oder auch mit wss.-äthanol. NaOH bei Raumtemperatur (*Haussler, Brugger, B.* 77/79 [1944/46] 152, 158).

Krystalle (aus A.); F: 91—92°. Kp₅: 198—202°.

Phenylhydrazon (F: 156—158°): *Haussler, Br.*; Semicarbazon s. u.



VIII



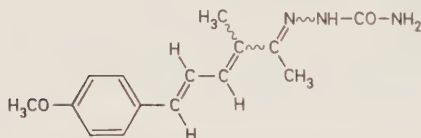
IX

2-Semicarbazono-3-methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5), 3-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-on-(2)-semicarbazon C₁₅H₁₉N₃O₂.

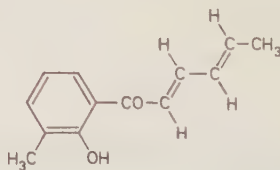
3-Methyl-6t-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3ξ.5)-on-(2)-semicarbazon, 6t-(p-methoxyphenyl)-3-methylhexa-3ξ,5-dien-2-one semicarbazone C₁₅H₁₉N₃O₂, Formel X, vom F: 219°.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Haussler, Brugger, B.* 77/79 [1944/46] 152, 158).

F: 217—219°.



X



XI

1-Oxo-1-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4), 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4)-on-(1) C₁₃H₁₄O₂.

1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2t.4t)-on-(1), 2'-hydroxy-3'-methylhexa-2t,4t-dienophenone C₁₃H₁₄O₂, Formel XI.

Ein Präparat (Kp₁: 103°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Sorbinsäure-o-tolyester (Hexadien-(2t.4t)-säure-o-tolyester) mit AlCl₃ auf 100° erhalten worden (*Sen, Misra, J. Indian chem. Soc.* 26 [1949] 149, 150).

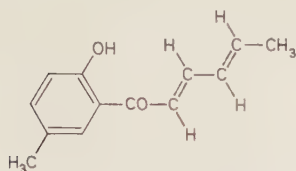
Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 209°): *Sen, Mi.*

1-Oxo-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4), 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4)-on-(1) C₁₃H₁₄O₂.

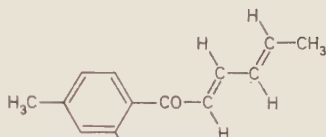
1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexadien-(2t.4t)-on-(1), 2'-hydroxy-5'-methylhexa-2t,4t-dienophenone C₁₃H₁₄O₂, Formel XII.

Ein Präparat (Kp₁₀: 150°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Sorbinsäure-p-tolyester (Hexadien-(2t.4t)-säure-p-tolyester) mit AlCl₃ auf 100° erhalten worden (*Sen, Misra, J. Indian chem. Soc.* 26 [1949] 149, 150).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 208°): *Sen, Mi.*



XII



XIII

1-Oxo-1-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4), 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexadien-(2.4)-on-(1) $C_{13}H_{14}O_2$.

1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexadien-(2t.4t)-on-(1), 2'-hydroxy-4'-methylhexa-2t,4t-dienophenone $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XIII.

Ein Präparat (Kp₁₇: 122°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von Sorbinsäure-*m*-tolylester (Hexadien-(2t.4t)-säure-*m*-tolylester) mit $AlCl_3$ auf 100° erhalten worden (*Sen, Misra*, J. Indian chem. Soc. **26** [1949] 149, 150).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 212°): *Sen, Mi.*

[2-Hydroxy-phenyl]-[2-oxo-cyclohexyliden]-methan, 1-[2-Hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel I.

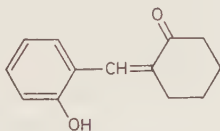
[3.5-Dinitro-2-hydroxy-phenyl]-[2-oxo-cyclohexyliden]-methan, 1-[3.5-Dinitro-2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2), 2-(2-hydroxy-3,5-dinitrobenzylidene)cyclohexanone $C_{13}H_{12}N_2O_6$.

1-[3.5-Dinitro-2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{12}N_2O_6$ vom F: 89°, vermutlich **1-[3.5-Dinitro-2-hydroxy-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2)**, Formel II.

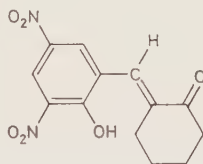
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Hassner, Mead*, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

B. Durch 24-stdg. Behandeln von 3,5-Dinitro-2-hydroxy-benzaldehyd mit Cyclohexanon und wss.-äthanol. NaOH bei 35—40° (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 2199389 [1937]).

Gelbbraun. F: 84—89°.



I



II

[4-Hydroxy-phenyl]-[2-oxo-cyclohexyliden]-methan, 1-[4-Hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel III.

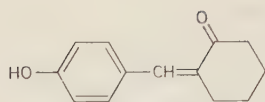
[4-Methoxy-phenyl]-[2-oxo-cyclohexyliden]-methan, 1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2), 2-(4-methoxybenzylidene)cyclohexanone $C_{14}H_{16}O_2$.

1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{16}O_2$ vom F: 74°, vermutlich **1-[4-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2)**, Formel IV.

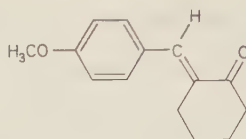
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Hassner, Mead*, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

B. Neben 1,3-Bis-[4-methoxy-benzyliden-(seqtrans?)]-cyclohexanon-(2) (F: 152° bis 156°) beim Erhitzen von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Cyclohexanon und wss. KOH (*Poggi, Guastalla*, G. **61** [1931] 405, 423).

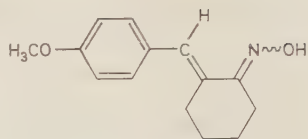
F: 72,5—74°.



III



IV



V

[4-Methoxy-phenyl]-[2-hydroxyimino-cyclohexyliden]-methan, 1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2)-oxim, 2-(4-methoxybenzylidene)cyclohexanone oxime $C_{14}H_{17}NO_2$.

1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2)-oxim $C_{14}H_{17}NO_2$ vom F: 135°; vermutlich 1-[4-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2)-oxim, Formel V.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (Poggi, Guastalla, G. 61 [1931] 405, 423).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 135° [nach Sintern bei 128°].

5-Oxo-1-methyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(6), 1-Methyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H).

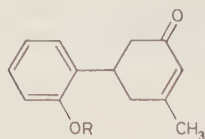
(±)-5-Oxo-1-methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6), (±)-1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5), (±)-5-(o-methoxyphenyl)-3-methylcyclohex-2-en-1-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH₃) (H 142).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3-[2-Methoxy-phenyl]-2.4-diacetyl-glutarsäure-diäthylester (F: 131,5–132,5°) mit einem Gemisch von Essigsäure und konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. NaOH (Horning, Field, Am. Soc. 68 [1946] 384, 387).

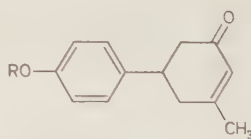
Kp₁: 154–156° (Ho., Field).

Beim Erhitzen mit Palladium/Kohle in 1.3.5-Triäthyl-benzol auf Siedetemperatur entsteht 3-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-phenol (Horning, Horning, Am. Soc. 69 [1947] 1359).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 175,5–176,5° [korr.]): Ho., Field.



VI



VII

5-Oxo-1-methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(6), 1-Methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel VII (R = H).

(±)-5-Oxo-1-methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6), (±)-1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5), (±)-5-(p-methoxyphenyl)-3-methylcyclohex-2-en-1-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel VII (R = CH₃) (H 142).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3-[4-Methoxy-phenyl]-2.4-diacetyl-glutarsäure-diäthylester (aus 4-Methoxy-benzaldehyd und Acetessigsäure-äthylester hergestellt) mit einem Gemisch von Essigsäure und konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. NaOH (Horning, Field, Am. Soc. 68 [1946] 384, 386).

Krystalle (aus A. oder aus E. + PAe.); F: 62,5–64° (Ho., Field).

Bildung von 3-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-phenol beim Erhitzen mit Palladium/Kohle in p-Cymol: Horning, Horning, Am. Soc. 69 [1947] 1359. Bildung von 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(5) (F: 68,5–70°) bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Kohle: Horning, Field, Am. Soc. 68 [1946] 387, 388.

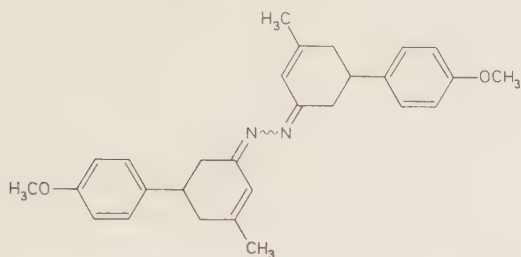
Bis-[3-methyl-5-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexen-(2)-yliden]-hydrazin, 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-azin, 5-(p-methoxyphenyl)-3-methylcyclohex-2-en-1-one azine $C_{28}H_{32}N_2O_2$, Formel VIII.

Opt.-inakt. Bis-[3-methyl-5-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexen-(2)-yliden]-hydrazin
 $C_{28}H_{32}N_2O_2$ vom F: 191° .

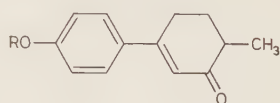
B. Durch Erhitzen von $(\pm)$ -1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) in geringe Mengen HCl enthaltendem Äthanol mit wss. Hydrazin-hydrat (*Horning, Horning, Platt, Am. Soc.* **70** [1948] 288).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: $190,5-191,5^\circ$ [korr.].

Beim Erhitzen mit Palladium/Kohle in 1.3.5-Triäthyl-benzol entsteht 5-Amino-4'-methoxy-3-methyl-biphenyl.



VIII



IX

2-Oxo-1-methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3), 1-Methyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel IX (R = H).

$(\pm)$ -2-Oxo-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3), $(\pm)$ -1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2), $(+)$ -3-(p-methoxyphenyl)-6-methylcyclohex-2-en-1-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

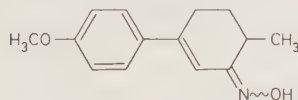
B. Durch Erwärmen von 3-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) mit der Natrium-Verbindung des 2-Methyl-acetessigsäure-äthylesters in Äthanol und Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. KOH (*Khastagir, Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc.* **26** [1949] 296, 299).

Krystalle (aus PAe.); F: 76° . Kp₅: $185-187^\circ$.

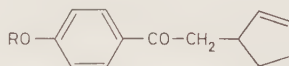
$(\pm)$ -2-Hydroxyimino-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3), $(\pm)$ -1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2)-oxim, $(\pm)$ -3-(p-methoxyphenyl)-6-methylcyclohex-2-en-1-one oxime $C_{14}H_{17}NO_2$, Formel X.

B. Aus $(\pm)$ -1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2) (*Khastagir, Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc.* **26** [1949] 296, 299).

Krystalle (aus PAe.); F: $163-164^\circ$.



X



XI

2-Oxo-1-[cyclopenten-(2)-yl]-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 1-[Cyclopenten-(2)-yl]-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XI (R = H).

$(\pm)$ -2-Oxo-1-[cyclopenten-(2)-yl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthan, $(\pm)$ -1-[Cyclopenten-(2)-yl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), $(\pm)$ -2-(cyclopent-2-en-1-yl)-4'-methoxyacetophenone $C_{14}H_{16}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

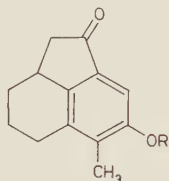
Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (Kp_{0,2}: $130-135^\circ$) ist beim Behandeln von $(\pm)$ -[Cyclopenten-(2)-yl]-essigsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° , zuletzt bei 40° , erhalten worden (*Winternitz, Mousseron, Bl.* **1949** 891, 893).

4-Hydroxy-2-oxo-5-methyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen, 4-Hydroxy-5-methyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthenon-(2) $C_{13}H_{14}O_2$, Formel XII (R = H).

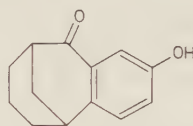
(±)-4-Methoxy-2-oxo-5-methyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen, (±)-4-Methoxy-5-methyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthenon-(2), (±)-7-methoxy-6-methyl-2a,3,4,5-tetrahydroacenaphthen-1-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln des aus (±)-[6-Methoxy-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure mit Hilfe von PCl_5 hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Benzol (Johnson, Glenn, Am. Soc. **71** [1949] 1092, 1095).

Tafeln (aus E. + PAe.); F: 124,4–126,4° [kor.]



XII



XIII

(±)-2-Hydroxy-10-oxo-5.6.7.8.9.10-hexahydro-5.9-methano-benzocycloocten, (±)-2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-9H-5.9-methano-benzocyclooctenon-(10), (±)-2-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-5.9-methanobenzocycloocten-10(9H)-one $C_{13}H_{14}O_2$. Formel XIII.

B. Durch Behandeln von (±)-2-Amino-10-oxo-5.6.7.8.9.10-hexahydro-5.9-methano-benzocycloocten in wss. H_2SO_4 mit wss. $NaNO_2$ unter Kühlung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit wss. H_2SO_4 bei Siedetemperatur (Cook, Hewett, Soc. **1936** 62, 68).

Krystalle (aus Bzl. + Cyclohexan); F: 160,5–161,5°.

Beim Erwärmen mit wss. KOH und wss. $KMnO_4$ entsteht *cis*-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3).

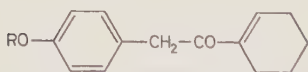
6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O_2$

2-Oxo-2-[cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), [Cyclohexen-(1)-yl]-[4-hydroxy-benzyl]-keton $C_{14}H_{16}O_2$, Formel I (R = H).

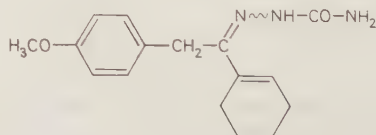
2-Oxo-2-[cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), [Cyclohexen-(1)-yl]-[4-methoxy-benzyl]-keton, cyclohex-1-en-1-yl 4-methoxybenzyl ketone $C_{15}H_{18}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von Cyclohexen mit [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-chlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei -10° (Nenitzescu, Cioranescu, Maican, B. **74** [1941] 687, 692).

Krystalle (aus A.); F: 112°.



I



II

2-Semicarbazono-2-[cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, [Cyclohexen-(1)-yl]-[4-methoxy-benzyl]-keton-semicarbazon, cyclohex-1-en-1-yl 4-methoxybenzyl ketone semicarbazone $C_{16}H_{21}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) (Nenitzescu, Cioranescu, Maican, B. **74** [1941] 687, 693).

F: 136°.

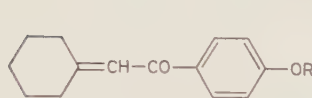
1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-cyclohexylden-äthan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-cyclohexylden-äthanon-(1), 4-Hydroxy- ω -cyclohexylden-acetophenon $C_{14}H_{16}O_2$, Formel III (R = H).

1-Oxo-1-[4-äthoxy-phenyl]-2-cyclohexylden-äthan, 1-[4-Äthoxy-phenyl]-2-cyclohexylden-äthanon-(1), 4-Äthoxy- ω -cyclohexylden-acetophenon, 2-cyclohexyldene-4'-ethoxyacetophenone $C_{16}H_{20}O_2$, Formel III (R = C_2H_5).

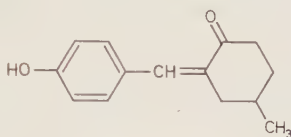
B. Durch 2-tägiges Behandeln von 1-[4-Äthoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Cyclohexanon und Natriumäthylat in Äthanol (*Braude et al.*, Soc. **1949** 607, 614).

Tafeln (aus wss. Me. oder aus Ae. + Pentan); F: 75°. UV-Absorptionsmaximum (A.): 274 m μ (*Br. et al.*).

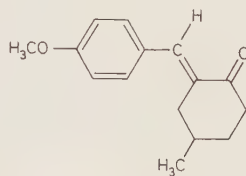
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 181°): *Br. et al.*



III



IV



V

[6-Oxo-3-methyl-cyclohexylden]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, 1-Methyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{14}H_{16}O_2$, Formel IV.

[6-Oxo-3-methyl-cyclohexylden]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4), 2-(4-methoxybenzylidene)-4-methylcyclohexanon $C_{15}H_{18}O_2$.

($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{15}H_{18}O_2$ vom F: 93°, vermutlich ($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(4), Formel V.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Hassner, Mead, Tetrahedron* **20** [1964] 2201.

B. Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss. KOH (*Poggi, G.* **64** [1934] 852, 853).

Hellgelbe Krystalle (aus A.); F: 91,5–93° [nach Sintern von 82° an]. In Petroläther schwer löslich.

Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und wss. KOH ist 1-Methyl-5-[benzyliden-(*seqtrans*?)]-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*?)]-cyclohexanon-(4) (F: 108–112,5°), beim Erhitzen mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss. KOH ist 1-Methyl-3,5-bis-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*?)]-cyclohexanon-(4) (F: 144–145°) erhalten worden (*Po.*, l. c. S. 855, 856).

[6-Hydroxyimino-3-methyl-cyclohexylden]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4)-oxim, 2-(4-methoxybenzylidene)-4-methylcyclohexanon oxime $C_{15}H_{19}NO_2$.

($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4)-oxim $C_{15}H_{19}NO_2$ vom F: 124°, vermutlich ($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(4)-oxim, Formel VI (X = OH).

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Poggi, G.* **64** [1934] 852, 854).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 122–124° [nach Sintern von 119° an].

[6-Semicarbazono-3-methyl-cyclohexylden]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4)-semicarbazon 2-(4-methoxybenzylidene)-4-methylcyclohexanon semicarbazone $C_{16}H_{21}N_3O_2$.

($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4)-semicarbazon $C_{16}H_{21}N_3O_2$ vom F: 208°, vermutlich ($\pm$)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(4)-semicarbazon, Formel VI (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*?)]-cyclohexanon-(4) (s. o.) (*Poggi, G.* **64** [1934] 852, 854).

Hellgelbe Krystalle (aus A.); F: 205—208° [Zers.; nach Sintern von 200° an] (*Po.*, l. c. S. 854).

[2-Hydroxy-phenyl]-[2-oxo-4-methyl-cyclohexylden]-methan, 1-Methyl-4-[2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3), 2-(2-hydroxybenzylidene)-5-methylcyclohexanon-1 $C_{14}H_{16}O_2$, Formel VII.

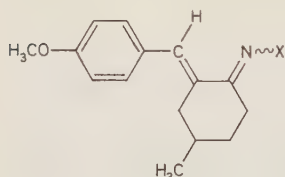
(±)-1-Methyl-4-[2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) $C_{14}H_{16}O_2$ vom F: 153° (E I 563).

Über die Konstitution der nachstehend beschriebenen, aus (±)-1-Methyl-4-[2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) vom F: 153° und Alkalihydroxyden in Wasser hergestellten Salze s. *Dvorkovitz, Smiles, Soc. 1938 2022, 2024.*

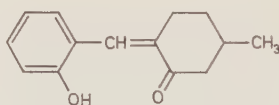
Lithium-Salz $LiC_{14}H_{15}O_2$. Gelbe Nadeln (aus wss. Lösung) mit 4 Mol H_2O ; F: ca. 235° (*Dv., Sm.*, l. c. S. 2027, 2028). In Äther, Toluol und Chloroform löslich.

Natrium-Salz $NaC_{14}H_{15}O_2$. Orangefarbene Tafeln (aus wss. Lösung) mit 4 Mol H_2O ; F: 190° [unter Abgabe von Krystallwasser] (*Dv., Sm.*). In Toluol und Chloroform in der Wärme leicht löslich.

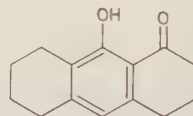
Kalium-Salz $KC_{14}H_{15}O_2$. Orangefarbene Nadeln (aus $CHCl_3$) mit 2 Mol H_2O ; F: ca. 95° (*Dv., Sm.*). In Äther schwer löslich, in heissem Toluol leicht löslich.



VI



VII



VIII

9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen, 9-Hydroxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2H-anthracenon-(1), 9-hydroxy-3.4.5.6.7.8-hexahydroanthracen-1(2H)-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel VIII.

B. Neben 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthrol-(9) bei partieller Hydrierung von 1-Hydroxy-anthron in Butanol-(1) an Nickel/Kieselgur bei 120—130°/70—50 at (*Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 184*).

Als Phenylhydrazon (F: 174—175°) isoliert.

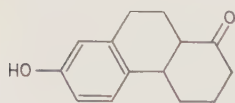
7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{14}H_{16}O_2$, Formel IX.

7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{15}H_{18}O_2$.

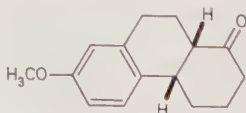
a) (±)-7-Methoxy-1-oxo-(4a*H*.10a*CH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-1-oxo-*cis*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-7-methoxy-*cis*-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{18}O_2$, Formel X + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren in Tetrahydrofuran mit Lithium in flüssigem Ammoniak und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Äthanol und mit Wasser (*Birch, Smith, Thornton, Soc. 1957 1339, 1342*). Krystalle (aus PAe.); F: 68—71°.

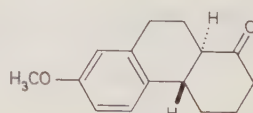
Beim Chromatographieren einer Lösung in Benzol an basischem Aluminiumoxyd sowie beim Erwärmen mit wss.-äthanol. HCl erfolgt Isomerisierung zu 7-Methoxy-1-oxo-*trans*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren.



IX



X



XI

b) (±)-7-Methoxy-1-oxo-(4*arH*.10*aTH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-1-oxo-*trans*-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren, (±)-7-methoxy-*trans*-3.4.4*a*.9.10.10*a*-hexahydro-1(2*H*)-phenanthrone C₁₅H₁₈O₂, Formel XI + Spiegelbild.

Konfigurationszuordnung: *Birch, Smith, Thornton, Soc. 1957 1339, 1341*.

B. Aus (±)-7-Methoxy-1-oxo-(4*arH*.10*aCH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren beim Erwärmen mit wss.-äthanol. HCl (*Birch, Smith, Thornton, Soc. 1957 1339, 1342*). Neben dem diastereoisomeren Racemat (nicht rein erhalten) bei der Hydrierung von 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat oder in Äther an Palladium und Behandlung des erhaltenen 7-Methoxy-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthrols-(1) (Stereoisomeren-Gemisch) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure unter Erwärmen; Reinigung über das Semicarbazon oder über das Trimethylammonioacetylhydrazon-chlorid (*Robinson, Walker, Soc. 1936 747, 750*). Aus dem erwärmten (opt.-inakt.) 7-Methoxy-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthrol-(1) (Stereoisomeren-Gemisch) beim Erhitzen (20 min) mit CuO auf 280–300° (*Robinson, Walker, Soc. 1937 60, 63*) sowie bei 36-stdg. Erwärmen einer Lösung in Aceton mit Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (oder mit Aluminiumisopropylat unter Zusatz von *tert*-Butylalkohol) (*Robinson, Walker, Soc. 1938 183, 185*). Neben dem diastereoisomeren Racemat (nicht rein erhalten) und 7-Methoxy-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthrol-(1) (Stereoisomeren-Gemisch) bei der Hydrierung von 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren an Palladium/Strontiumcarbonat, anfangs in Äthylacetat, zuletzt in Methanol (*Ro., Wa., Soc. 1938 185*). Durch Erwärmen von opt.-inakt. 4-[6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure-methylester (aus opt.-inakt. 4-[6-Methoxy-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure vom F: 150–154° hergestellt) mit Natriummethylat in Benzol unter Stickstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Kushner, Stevenson, Am. Soc. 64 [1942] 974, 981*).

Krystalle (aus PAe. oder Me.). F: 111° (*Birch, Smith, Thornton, Soc. 1957 1339, 1342*), 109° (*Robinson, Walker, Soc. 1936 747, 751*). Monoklin; Raumgruppe *P*₂₁/*n*; aus dem Röntgen-Diagramm ermittelte Dimensionen der Elementarzelle: *a* = 12,0 Å; *b* = 8,1 Å; *c* = 12,9 Å; β = 105°; *n* = 4 (*Ro., Wa., Soc. 1936 751*). IR-Absorption: *Bi., Sm., Th., l. c. S. 1342*.

Beim 1-stdg. Erwärmen mit methanol. KOH unter Stickstoff und Eintragen des Reaktionsgemisches in wss. HCl erfolgt teilweise Isomerisierung zu 7-Methoxy-1-oxo-*cis*-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren (*Birch, Smith, Thornton, Soc. 1957 1339, 1342*). Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natriumäthylat in Äther entsteht 7-Methoxy-1-oxo-2-[hydroxymethylen-(ξ)]-(4*arH*.10*aTH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren (⇌ 7-Methoxy-1-oxo-(4*arH*.10*aTH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2ξ); F: 140–141°) (*Robinson, Walker, Soc. 1938 183, 187*). Bei 2-tägigem Behandeln mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Äther bilden sich 7-Methoxy-1.2-dioxo-(3*brH*.9*bTH*)-1.2.3*b*.4.5.9*b*.10.11-octahydro-phenanthro[1.2-*b*]-furan (Hauptprodukt) und [7-Methoxy-1-oxo-(4*arH*.10*aTH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(2ξ)]-glyoxylsäure-äthylester (F: 98–99°); beim Behandeln mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Benzol ist nur die zuletzt genannte Verbindung erhalten worden (*Ro., Wa., Soc. 1938 186*).

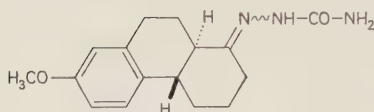
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 209,5° [Zers.]): *Robinson, Walker, Soc. 1936 751*; Semicarbazon s. u.

7-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3.4.4*a*.9.10.10*a*-hexahydro-2*H*-phenanthrenon-(1)-semicarbazon C₁₆H₂₁N₃O₂.

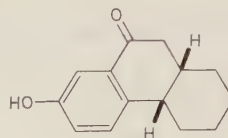
(±)-7-Methoxy-1-semicarbazono-*trans*-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren, (±)-7-methoxy-*trans*-3.4.4*a*.9.10.10*a*-hexahydro-1(2*H*)-phenanthrone semicarbazone C₁₆H₂₁N₃O₂, Formel XII + Spiegelbild.

B. Aus (±)-7-Methoxy-1-oxo-*trans*-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren (*Robinson, Walker, Soc. 1936 747, 750*).

Prismen (aus Butanol-(1)); F: 225° [Zers.]. In Methanol und in Äthanol schwer löslich.



XII



XIII

7-Hydroxy-9-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9), 7-Hydroxy-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-phenanthron $C_{14}H_{16}O_2$.

(±)-7-Hydroxy-9-oxo-(4a*rH*.10a*cH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-7-Hydroxy-9-oxo-*cis*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (-)-7-hydroxy-*cis*-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone $C_{14}H_{16}O_2$, Formel XIII – Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen einer aus (±)-7-Amino-9-oxo-*cis*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Cook, Hewett, Robinson, Soc. 1939 168, 174).

Krystalle (aus Bzl.); F: 141–142°. Bei 140–150°/0,001 Torr sublimierbar.

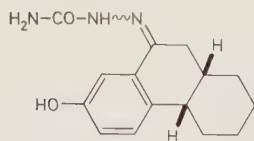
Bildung von Adipinsäure, Glutarsäure und Oxalsäure beim Behandeln mit $KMnO_4$ in Wasser: Cook, He., Ro. Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin sind (4a*ξH*.4b*rH*.8a*cH*.10a*ξH*)-Tetradecahydro-phenanthrendiol-(2*ξ*.10*ξ*) (F: 239–240°), (4a*rH*.10a*cH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-Octahydro-phenanthrol-(7), (4a*ξH*.4b*rH*.8a*cH*.10a*ξH*)-Tetradecahydro-phenanthrol-(2*ξ*) (F: 108–109°) und Tetradecahydro-phenanthrene erhalten worden.

7-Hydroxy-9-semicarbazono-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)-semicarbazon $C_{15}H_{19}N_3O_2$.

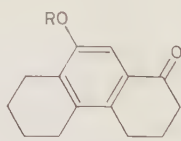
(±)-7-Hydroxy-9-semicarbazono-*cis*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-7-hydroxy-*cis*-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone semicarbazone $C_{15}H_{19}N_3O_2$, Formel I + Spiegelbild.

B. Aus (±)-7-Hydroxy-9-oxo-*cis*-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (Cook, Hewett, Robinson, Soc. 1939 168, 174).

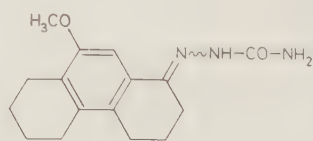
Krystalle (aus Me.); F: 233–234°.



I



II



III

9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 9-Hydroxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{14}H_{16}O_2$, Formel II (R = H).

9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 9-Methoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1), 9-methoxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{18}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 4-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure mit PCl_5 in Benzol und anschließend mit $SnCl_4$ (Bachmann, Ness, Am. Soc. 64 [1942] 536, 537).

Nadeln (aus wss. A.); F: 89,5–90°.

9-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 9-Methoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1)-semicarbazon, 9-methoxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1(2H)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{21}N_3O_2$, Formel III.

B. Aus 9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (Bachmann, Ness, Am. Soc. 64 [1942] 536, 537).

Nadeln (aus Eg. + Me.); F: 269–271°.

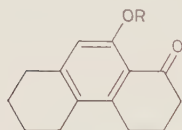
10-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Hydroxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2*H*-phenanthrenon-(1) $C_{14}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = H$).

10-Äthoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Äthoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 10-ethoxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{20}O_2$, Formel IV ($R = C_2H_5$).

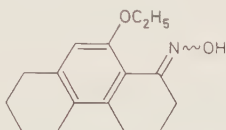
B. Durch Erhitzen von 4-[3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure (über die Konstitution dieser Verbindung s. *Sergiewskaja, Lipowitsch, Ž. obšč. Chim.* **22** [1952] 1650; C. A. **1953** 9315) mit P_2O_5 in Toluol (*Sergiewskaja, Daniłowa, Ž. obšč. Chim.* **16** [1946] 1077, 1085; C. A. **1947** 2719).

Krystalle (aus A.); F: 133–134°.

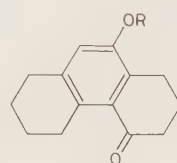
Überführung in 9-Äthoxy-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren durch Erhitzen mit wss. HCl und amalgamiertem Zink: *Še., Da.*



IV



V



VI

10-Äthoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Äthoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-2*H*-phenanthrenon-(1)-oxim, 10-ethoxy-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1(2*H*)-phenanthrone oxime $C_{16}H_{21}NO_2$, Formel V.

B. Aus 10-Äthoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (*Sergiewskaja, Daniłowa, Ž. obšč. Chim.* **16** [1946] 1077, 1085; C. A. **1947** 2719).

Krystalle (aus A.); F: 169–170°.

10-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Hydroxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4) $C_{14}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = H$).

10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 10-methoxy-1,2,5,6,7,8-hexahydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 4-[3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure mit PCl_5 unter vermindertem Druck auf 120° (*Schroeter et al., B.* **63** [1930] 1308, 1322).

F: 58°.

Oxim s. u.

10-Äthoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Äthoxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 10-ethoxy-1,2,5,6,7,8-hexahydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{20}O_2$, Formel VI ($R = C_2H_5$).

B. Durch Erhitzen von 4-[3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure (über die Konstitution dieser Verbindung s. *Sergiewskaja, Lipowitsch, Ž. obšč. Chim.* **22** [1952] 1650; C. A. **1953** 9315) mit P_2O_5 in Toluol (*Sergiewskaja, Daniłowa, Ž. obšč. Chim.* **16** [1946] 1077, 1083; C. A. **1947** 2719).

Gelbliche Krystalle (aus A.); F: 101–102°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Überführung in 9-Äthoxy-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren durch Erhitzen mit Toluol, wss. HCl und amalgamiertem Zink: *Še., Da.*

Oxim s. S. 1042.

10-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-oxim, 10-methoxy-1,2,5,6,7,8-hexahydro-4(3*H*)-phenanthrone oxime $C_{15}H_{19}NO_2$.

10-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren $C_{15}H_{19}NO_2$ vom F: 144°, vermutlich 10-Methoxy-4-[hydroxyimino-(*seqtrans*)]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, Formel VII ($R = H$).

B. Aus 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (*Schroeter et al., B.*

63 [1930] 1308, 1322).

F: 144°.

10-Methoxy-4-acetoxymino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-[O-acetyl-oxim], 10-methoxy-1,2,5,6,7,8-hexahydro-4(3*H*)-phenanthrone O-acetyloxime $C_{17}H_{21}NO_3$.

10-Methoxy-4-acetoxymino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren $C_{17}H_{21}NO_3$ vom F: 132°, vermutlich **10-Methoxy-4-[acetoxymino-(*seqtrans*)]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren**, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln des im vorangehenden Artikel beschriebenen Oxims mit Acetanhydrid (Schroeter *et al.*, B. 63 [1930] 1308, 1322).

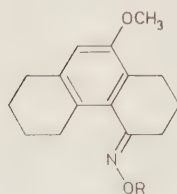
F: 132°.

Beim Erwärmen mit Essigsäure und Acetanhydrid unter Einleiten von HCl entsteht 4-[1-Amino-3-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure-lactam (Sch. *et al.*, l. c. S. 1322).

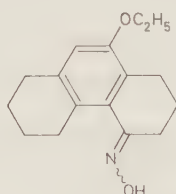
10-Äthoxy-4-hydroxymino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren, 10-Äthoxy-1.2.5.6.7.8-hexahydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-oxim, 10-ethoxy-1,2,5,6,7,8-hexahydro-4(3*H*)-phenanthrone oxime $C_{16}H_{21}NO_2$, Formel VIII.

B. Aus 10-Äthoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (Sergiewskaja, Danilowa, Ž. obšč. Chim. 16 [1946] 1077, 1085; C. A. 1947 2719).

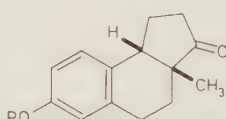
Krystalle (aus A.); F: 147—148°.



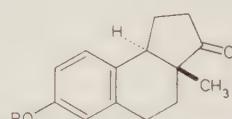
VII



VIII



IX



X

7-Hydroxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin,

7-Hydroxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-benz[*e*]inden, 7-Hydroxy-3a-methyl-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-cyclopenta[*a*]naphthalinon-(3) $C_{14}H_{16}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. Banerjee *et al.*, Am. Soc. 78 [1956] 3769, 3770.

a) (±)-7-Hydroxy-3-oxo-3a-methyl-(9*bcH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin, (±)-7-hydroxy-3a-methyl-cis-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]naphthalen-3-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3a-methyl-(9*bcH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin mit einem Gemisch von Essigsäure und wss. HBr (48%ig) unter Stickstoff auf Siedetemperatur (Bachmann, Thomas, Am. Soc. 64 [1942] 94, 97).

Nadeln (aus A. + W.); F: 155—156°; bei 135—155°/0,01 Torr sublimierbar.

b) (±)-7-Hydroxy-3-oxo-3a-methyl-(9*btH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin, (±)-7-hydroxy-3a-methyl-trans-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]naphthalen-3-one $C_{14}H_{16}O_2$, Formel X + Spiegelbild.

B. Durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3a-methyl-(9*btH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin mit einem Gemisch von Essigsäure und wss. HBr (48%ig) unter Stickstoff auf Siedetemperatur (Bachmann, Thomas, Am. Soc. 64 [1942] 94, 97).

Tafeln (aus Bzl.); F: 212—214° [evakuierte Kapillare]; bei 130—180°/0,01 Torr sublimierbar.

7-Methoxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Methoxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-benz[e]inden, 7-Methoxy-3a-methyl-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3) C₁₅H₁₈O₂.

a) (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar-methyl-(9bcH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, (+)-7-methoxy-3a-methyl-cis-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one C₁₅H₁₈O₂, Formel IX (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar-methyl-(9bcH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbonsäure-(2ξ)-methylester (F: 94–96,5°) mit einem Gemisch von Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Bachmann, Thomas, Am. Soc. 64 [1942] 94, 96).

Nadeln (aus PAe. + Ae.); F: 39–40,5°.

b) (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar-methyl-(9btH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, (–)-7-methoxy-3a-methyl-trans-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one C₁₅H₁₈O₂, Formel X (R = CH₃) + Spiegelbild.

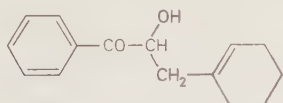
B. Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar-methyl-(9btH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbonsäure-(2ξ)-methylester (F: 117–119°) mit einem Gemisch von Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Bachmann, Thomas, Am. Soc. 64 [1942] 94, 96).

Tafeln (aus PAe. + Acn.); F: 112–113,5°.

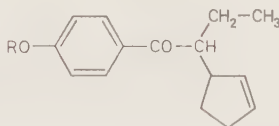
7. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₁₅H₁₈O₂

(±)-2-Hydroxy-1-oxo-3-[cyclohexen-(1)-yl]-1-phenyl-propan, (±)-2-Hydroxy-3-[cyclohexen-(1)-yl]-1-phenyl-propanon-(1), (±)-α-Hydroxy-β-[cyclohexen-(1)-yl]-propiophenon, 3-[cyclohex-1-en-1-yl]-2-hydroxypropiophenone C₁₅H₁₈O₂, Formel I.

Ein Präparat (Kp_{0,4}: 130–133°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist bei 12-stdg. Erhitzen von Methylencyclohexan mit Phenylglyoxal unter Stickstoff auf 200° erhalten worden (Arnold, Dowdall, Am. Soc. 70 [1948] 2590).



I



II

1-Oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 2-[Cyclopenten-(2)-yl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Hydroxy-α-cyclopenten-(2)-yl]-butyrophenon C₁₅H₁₈O₂, Formel II (R = H).

1-Oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, 2-[Cyclopenten-(2)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Methoxy-α-cyclopenten-(2)-yl]-butyrophenon, 2-(cyclopent-2-en-1-yl)-4'-methoxybutyrophenone C₁₆H₂₀O₂, Formel II (R = CH₃).

Unter dieser Konstitution beschriebene opt.-inakt. Präparate (Kp_{0,1}: 135–137°; D₂₅²⁵: 1,081; n_D²⁵: 1,560; bzw. Kp_{0,1}: 136–139°; D₂₅²⁵: 1,070; n_D²⁵: 1,5573) sind beim Behandeln von (±)-2-[Cyclopenten-(2)-yl]-buttersäure-chlorid mit Anisol und AlCl₃ oder SnCl₄ in Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, anfangs bei 0°, zuletzt bei 40°, sowie beim Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanon-(1) mit NaNH₂ in Benzol und anschliessend mit (±)-3-Chlor-cyclopenten-(1), zuletzt bei Siedetemperatur, erhalten worden (Winternitz, Mousseron, Bl. 1949 891, 893).

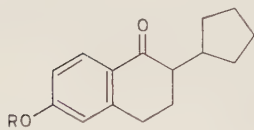
Beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure bei 0° sind 4-Methoxy-benzoesäure und ein als 1-[Cyclopenten-(2)-yl]-propanon-(1) angesehenes Keton C₈H₁₂O (Semicarbazone, F: 207–208°) erhalten worden.

6-Hydroxy-1-oxo-2-cyclopentyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-2-cyclopentyl-tetralin, 6-Hydroxy-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{15}H_{18}O_2$, Formel III (R = H).

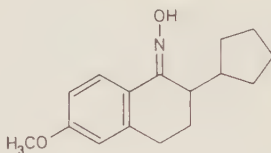
(±)-6-Methoxy-1-oxo-2-cyclopentyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-1-oxo-2-cyclopentyl-tetralin, (±)-6-Methoxy-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-cyclopentyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{16}H_{20}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-2-Cyclopentyl-4-[3-methoxy-phenyl]-buttersäure in Äther mit $SOCl_2$ und wenig Pyridin und Behandeln des erhaltenen Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff, anfangs unter Kühlung, zuletzt bei Siedetemperatur (Buchta, Galster, Luther, B. 82 [1949] 126, 129).

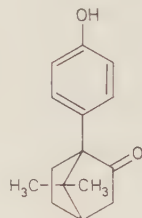
Öl; $Kp_{0,8}$: 179—184°; bei tiefer Temperatur krystallin erstarrend.



III



IV



V

(±)-6-Methoxy-1-hydroxyimino-2-cyclopentyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-1-hydroxyimino-2-cyclopentyl-tetralin, (-)-6-Methoxy-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-oxim, (±)-2-cyclopentyl-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one oxime $C_{16}H_{21}NO_2$, Formel IV.

B. Aus (±)-6-Methoxy-1-oxo-2-cyclopentyl-tetralin (Buchta, Galster, Luther, B. 82 [1949] 126, 129).

Krystalle (aus A.); F: 167—168°.

(±)-2-Oxo-7.7-dimethyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-bicyclo[2.2.1]heptan. (±)-2-Oxo-7.7-dimethyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-norbornan. (±)-7.7-Dimethyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-norbornanon-(2), (±)-1-(p-hydroxyphenyl)-7,7-dimethylnorbornan-2-one $C_{15}H_{18}O_2$, Formel V.

Ein Präparat (Kp_1 : 171—172°; in wss. Alkalilauge löslich) von ungewisser Einheitlichkeit, in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist aus (±)-7.7-Dimethyl-1-[4(?) -amino-phenyl]-norbornanon-(2) (Kp_1 : 204°) über die entsprechende Diazonium-Verbindung erhalten worden (Nemetkin, Šerebrennikow, Ž. obšč. Chim. 15 [1945] 195, 198; C. A. 1946 1814).

7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-2-methyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{15}H_{18}O_2$, Formel VI.

7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 7-Methoxy-2-methyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2H-phenanthrenon-(1), 7-methoxy-2-methyl-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{16}H_{20}O_2$.

Opt.-inakt. 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren $C_{16}H_{20}O_2$ vom F: 119°, vermutlich (±)-7-Methoxy-1-oxo-2c-methyl-(4aR.10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren $C_{16}H_{20}O_2$, Formel VII + Spiegelbild.

Über die Konfigurationszuordnung s. R. Ch. Doban, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 52, 53.

B. Durch Hydrierung von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat und Erwärmen des Reaktionsprodukts in Benzol mit Aceton und Aluminium-tert-butylat; Reinigung über das (nicht näher beschriebene) Semicarbazon (King, Robinson, Soc. 1941 465, 469). Durch Erwärmen des aus opt.-inakt. 4-[6-Methoxy-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure

(F: 156–157,5°) und Diazomethan hergestellten Dimethylesters mit Natriummethylat in Benzol unter Stickstoff, Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Methyljodid unter Zusatz von Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH (Bachmann, Kushner, Stevenson, Am. Soc. **64** [1942] 974, 981) oder mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1171; R. Ch. Doban, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 123). Bildung beim Behandeln von opt.-inakt. 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-äthylester (Kp_{0,5}: 200–205°) mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Toluol, Schütteln des Reaktionsgemisches mit wss. H₂SO₄ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. KOH: Robinson, Walker, Soc. **1938** 183, 186.

Krystalle (aus Ae. oder Me.); F: 119–120° (Robinson, Walker, Soc. **1938** 183, 186, 187), 118,5–119° [kor.] (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1171), 118–119° (King, Robinson, Soc. **1941** 465, 469), 116–117,5° (Bachmann, Kushner, Stevenson, Am. Soc. **64** [1942] 974, 981).

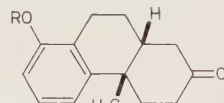
Beim Behandeln mit Buten-(3)-ylmagnesiumbromid in Äther, Behandeln des nach der Hydrolyse erhaltenen Öls mit Essigsäure, Acetanhydrid und Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH sind geringe Mengen einer als 8-Hydroxy-2-methoxy-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen angesehenen Verbindung (F: 161–168° [E III 6 5357]) erhalten worden (King, Robinson, Soc. **1941** 465, 469). Bei 10-stdg. Erwärmen mit NaNH₂ in Äther unter Stickstoff und anschliessendem 15-stdg. Behandeln mit 1-[Furyl-(2)]-buten-(1)-on-(3) in Äther entsteht 2-Methoxy-9-oxo-6a-methyl-7-[furyl-(2)]-4b.5.6.6a.7.8.9.10b.11.12-decahydro-chrysen (F: 172°) (King, Ro., l. c. S. 470).



VI



VII



VIII

8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 8-Hydroxy-4a-methyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2) C₁₅H₁₈O₂.

(±)-8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-8-hydroxy-4a-methyl-cis-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone C₁₅H₁₈O₂, Formel VIII (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von (±)-8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren in Äthanol an Platin (Cornforth, Robinson, Soc. **1946** 676, 679, **1949** 1855, 1862).

Prismen (aus Bzl.); F: 190–191°. Bei 160°/0,02 Torr sublimierbar.

8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 8-Methoxy-4a-methyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2) C₁₆H₂₀O₂.

(±)-8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, (±)-8-methoxy-4a-methyl-cis-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone C₁₆H₂₀O₂, Formel VIII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von (±)-8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Cornforth, Robinson, Soc. **1949** 1855, 1862). Durch partielle Hydrierung von (±)-8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren in Äthanol an Platin (Cornforth, Robinson, Soc. **1946** 676, 678).

Prismen (aus Ae.); F: 120–121° (Co., Ro., Soc. **1946** 678).

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure bildet sich 1ξ-Brom-8-methoxy-2-oxo-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (F: 136–137°) (Co., Ro., Soc. **1949** 1862). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin sind 8-Methoxy-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrol-(2ξ) vom F: 110° bis 112° sowie geringere Mengen 8-Methoxy-4a-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrol-(2ξ) vom F: 104–105° erhalten worden (Co., Ro., Soc. **1946** 678).

1-Brom-8-methoxy-2-oxo-4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren,
1-Brom-8-methoxy-4a-methyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthren=
 on-(2) $C_{16}H_{16}BrO_2$.

Opt.-inakt. 1ξ-Brom-8-methoxy-2-oxo-4ar-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octa-
hydro-phenanthren, 1ξ-bromo-8-methoxy-4ar-methyl-(10acH)-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-
2(1H)-phenanthrone $C_{16}H_{16}BrO_2$, Formel IX + Spiegelbild, vom F: 137°.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Prismen (aus A.); F: 136–137° [unkorr.] (Cornforth, Robinson, Soc. 1949 1855, 1862).

Bei 20-stdg. Erhitzen mit Pyridin entsteht 8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren.

7-Hydroxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin,
7-Hydroxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-benz[e]inden, 7-Hydroxy-
3a.6-dimethyl-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3)
 $C_{15}H_{18}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. Banerjee et al., Am. Soc. 78 [1956] 3769, 3771; Banerjee, Balasubramanian, J. org. Chem. 23 [1958] 105; Sannié, Neuville, Panouse, Bl. 1958 635, 638.

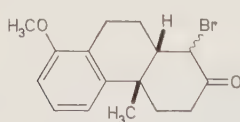
a) (±)-7-Hydroxy-3-oxo-3ar.6-dimethyl-(9bcH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclo=
 penta[a]naphthalin, (±)-7-hydroxy-3a.6-dimethyl-cis-1,2,3a,4,5,9b-hexahydro-3H-cyclo=
 penta[a]naphthalen-3-one $C_{15}H_{18}O_2$, Formel X (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar.6-dimethyl-(9bcH)-2.3.3a.4.5.9b-hexa=
 hydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure (Banerjee et al.,
 Am. Soc. 78 [1956] 3769, 3775; s. a. Sannié, Neuville, Panouse, Bl. 1958 635, 641). Durch
 Erhitzen von opt.-inakt. 7-Methoxy-3-oxo-3ar.6-dimethyl-(9bcH)-2.3.3a.4.5.9b-hexa=
 hydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbonsäure-(2ξ)-methylester (F: 107,5–108,5°) mit
 wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure (Martin, Robinson, Soc. 1943 491, 496; s. a. Martin,
 Robinson, Soc. 1949 1866, 1867).

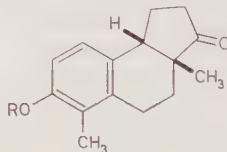
Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Bzl.); F: 192,5° [Kofler-App.] (Sannié, Panouse,
 Neuville, Bl. 1956 1435, 1438), 192° [Kofler-App.] (Sannié, Neuville, Panouse, Bl. 1958
 635, 641), 189–191° [evakuierte Kapillare] (Banerjee et al., Am. Soc. 78 [1956] 3769,
 3775; Martin, Robinson, Soc. 1943 491, 496). Bei 160°/0,05 Torr sublimierbar (Ma. Ro.,
 Soc. 1943 496).

Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Strontiumcarbonat bei Temperaturen bis
 zu 227° unter Druck ist 3,7-Dihydroxy-3a.6-dimethyl-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]=
 naphthalin (Kp_{0,05}: 140–140,5°; Stereoisomeren-Gemisch) (Martin, Robinson, Soc. 1943
 491, 497), bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei Temperaturen bis zu 216°
 unter Druck ist 3,7-Dihydroxy-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]=
 naphthalin (Kp_{0,1}: 150–160°; Stereoisomeren-Gemisch) (Martin, Robinson, Soc. 1949
 1866, 1868) erhalten worden.

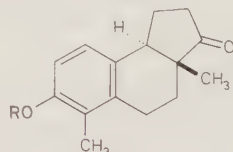
Beim Behandeln einer alkal. wss. Lösung mit einer wss. Lösung von 4-Nitro-benzol-
 diazonium-(1)-chlorid tritt eine violettrote Färbung auf (Martin, Robinson, Soc. 1943
 491, 496).



IX



X



XI

b) (±)-7-Hydroxy-3-oxo-3ar.6-dimethyl-(9btH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclo=
 penta[a]naphthalin, (±)-7-hydroxy-3a.6-dimethyl-trans-1,2,3a,4,5,9b-hexahydro-3H-cyclo=
 penta[a]naphthalen-3-one $C_{15}H_{18}O_2$, Formel XI (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-3-oxo-3ar.6-dimethyl-(9btH)-2.3.3a.4.5.9b-hexa=
 hydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin mit wss. HI und Essigsäure (Banerjee, Balasubra-
 manian, J. org. Chem. 23 [1958] 105). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 7-Methoxy-3-oxo-
 3ar.6-dimethyl-(9btH)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbon-

säure-(2ξ)-methylester (aus (±)-[6-Methoxy-2*c*.5-dimethyl-2*t*-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1*r*)]-essigsäure vom F: 53–54° hergestellt) mit wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure (*Martin, Robinson, Soc. 1943 491, 496*).

Prismen (aus Bzl.); F: 230–231° [evakuierte Kapillare] (*Ma., Ro.*), 229–231° (*Ba., Ba.*). Bei 200°/0,05 Torr sublimierbar (*Ma., Ro.*).

7-Methoxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin, 7-Methoxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-benz[*e*]inden, 7-Methoxy-3a.6-dimethyl-1.2.3a.4.5.9b-hexahydro-cyclopenta[*a*]naphthalinon-(3)
C₁₆H₂₀O₂.

a) (±)-7-Methoxy-3-oxo-3*a*.6-dimethyl-(9*bcH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin, (–)-7-methoxy-3*a*.6-dimethyl-*cis*-1,2,3*a*,4,5,9*b*-hexahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]naphthalen-3-one C₁₆H₂₀O₂, Formel X (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung ist einmal beim Erhitzen von nicht näher beschriebenen opt.-inakt. 7-Methoxy-3-oxo-3*a*.6-dimethyl-(9*btH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-carbonsäure-(2ξ)-methylester (aus (±)-[6-Methoxy-2*c*.5-dimethyl-2*t*-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1*r*)]-essigsäure vom F: 53–54° hergestellt) mit wss. HI und Essigsäure erhalten worden (*Martin, Robinson, Soc. 1949 1866, 1868*).

b) (±)-7-Methoxy-3-oxo-3*a*.6-dimethyl-(9*btH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin, (–)-7-methoxy-3*a*.6-dimethyl-*trans*-1,2,3*a*,4,5,9*b*-hexahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]naphthalen-3-one C₁₆H₂₀O₂, Formel XI (R = CH₃) + Spiegelbild.

Diese Verbindung ist einmal beim Erhitzen von nicht näher beschriebenen opt.-inakt. 7-Methoxy-3-oxo-3*a*.6-dimethyl-(9*btH*)-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-carbonsäure-(2ξ)-methylester (aus (±)-[6-Methoxy-2*c*.5-dimethyl-2*t*-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1*r*)]-essigsäure vom F: 53–54° hergestellt) mit wss. HI und Essigsäure erhalten worden (*Martin, Robinson, Soc. 1949 1866, 1868*).

Prismen (aus Me.); F: 117–118°.

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₁₆H₂₀O₂

2-Hydroxy-3-oxo-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Hydroxy-3-oxo-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-norbornan, 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-norbornanon-(3), 2-Hydroxy-2-phenyl-bornanon-(3), 2-hydroxy-2-phenylbornan-3-one
C₁₆H₂₀O₂, Formel I (vgl. die E II 169 als 2(oder 3)-Oxy-2(oder 3)-phenyl-camphanon-(3 oder 2) bezeichnete Verbindung).

Opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-norbornanon-(3) C₁₆H₂₀O₂ vom F: 193°.

B. Neben der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung beim Erwärmen von (±)-Bornandion-(2.3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Gripenberg, Suomen Kem. 18B [1945] 53, 55*).

Krystalle (aus A.); F: 193°. In Methanol schwer löslich.

Beim Erwärmen mit Blei(IV)-acetat in wasserhaltiger Essigsäure ist 2.2.3-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (F: 104,5–105,5°) erhalten worden (*Gripenberg, Suomen Kem. 19B [1946] 46, 47*). Beim Erhitzen mit KOH und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. HCl bildet sich 2.2.3-Trimethyl-3-[α-hydroxy-benzyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-lacton (F: 144°) (*Gr., Suomen Kem. 18B 55*).

3-Hydroxy-2-oxo-1.7.7-trimethyl-3-phenyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 3-Hydroxy-2-oxo-1.7.7-trimethyl-3-phenyl-norbornan, 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-norbornanon-(2), 3-Hydroxy-3-phenyl-bornanon-(2), 3-Hydroxy-3-phenyl-campher, 3-hydroxy-3-phenylbornan-2-one
C₁₆H₂₀O₂, Formel II (vgl. die E II 169 als 2(oder 3)-Oxy-2(oder 3)-phenyl-camphanon-(3 oder 2) bezeichnete Verbindung).

Opt.-inakt. 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-3-phenyl-norbornanon-(2) C₁₆H₂₀O₂ vom F: 115°.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Eg. oder PAe.); F: 114–115° (*Gripenberg, Suomen Kem. 18B [1945] 53, 55*). In Methanol leicht löslich.

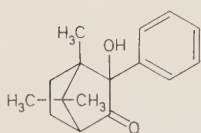
Beim Erwärmen mit Blei(IV)-acetat in wasserhaltiger Essigsäure ist 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (F: 156°) erhalten worden (*Gripenberg, Suomen Kem. 19B [1946] 46, 48*).

($\pm$)-2-Oxo-1.7.7-trimethyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-bicyclo[2.2.1]heptan, ($\pm$)-2-Oxo-1.7.7-trimethyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-norbornan, ($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-norbornanon-(2), ($\pm$)-4-[4-Hydroxy-phenyl]-bornanon-(2), ($\pm$)-4-[4-Hydroxy-phenyl]-campher, ($\pm$)-4-(p-hydroxyphenyl)bornan-2-one $C_{16}H_{20}O_2$, Formel III.

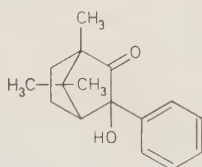
B. Bei 14-tägigem bzw. 20-tägigem Aufbewahren einer aus ($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-4-[4-amino-phenyl]-norbornanon-(2) in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung nach Zusatz von $CuSO_4$ (Nemetkin, Kitschkin, J. pr. [2] 136 [1933] 137, 142) oder ohne Zusatz (Nemetkin, Scheremetewa, C. r. Doklady 38 [1943] 131, 132; Ž. obšč. Chim. 17 [1947] 335, 339).

Prismen (aus Bzl. + Bzn.); F: 124,5–125° (Na., Sch.).

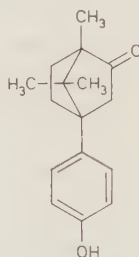
Benzoyl-Derivat (F: 175–176°): Na., Sch.



I



II



III



IV

7-Hydroxy-2-acetyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-keton, 7-hydroxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-2-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{20}O_2$, Formel IV (R = H).

Opt.-inakt. 1-[7-Hydroxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) $C_{16}H_{20}O_2$ vom F: 159°.

B. Durch Hydrierung der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung in Äthanol an Palladium/Bariumsulfat in Gegenwart von $CaCO_3$ und Erhitzen des erhaltenen 7-Methoxy-2-acetyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrens (1-[7-Methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-äthanons-(1) $C_{17}H_{22}O_2$; Formel IV [R = CH_3]) mit wss. HBr (D: 1,48) und Essigsäure (Dane, Höss, A. 552 [1942] 113, 124).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 158–159°.

7-Methoxy-2-chloracetyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 2-Chlor-1-[7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-keton, chloromethyl 7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-2-phenanthryl ketone $C_{17}H_{21}ClO_2$, Formel V.

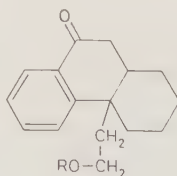
Opt.-inakt. 2-Chlor-1-[7-methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) $C_{17}H_{21}ClO_2$ vom F: 99°.

B. Durch Behandeln von nicht näher beschriebener opt.-inakt. 7-Methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbonsäure-(2) (aus ($\pm$)-7-Methoxy-1.2(?) .9.10-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2) vom F: 210–216° durch Hydrierung in Anisol an Palladium/Kohle hergestellt) mit $SOCl_2$ und Pyridin in Toluol, Behandeln des erhaltenen Säurechlorids mit Diazomethan in Äther und Einleiten von HCl in das Reaktionsgemisch (Dane, Höss, A. 552 [1942] 113, 124).

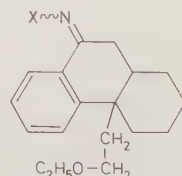
Prismen (aus Me. oder aus Bzl. + PAe.); F: 99°.



V



VI



VII

9-Oxo-4a-[2-hydroxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 4a-[2-Hydroxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10*H*-phenanthrenon-(9) $C_{16}H_{20}O_2$, Formel VI (R = H).

9-Oxo-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10*H*-phenanthrenon-(9), 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-phenanthron, 4a-(2-ethoxyethyl)-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1*H*)-phenanthrone $C_{18}H_{24}O_2$, Formel VI (R = C_2H_5).

Ein opt.-inakt. Präparat ($Kp_{0,5}$: 158–165°; n_D^{20} : 1,5530) von zweifelhafter Einheitlichkeit ist beim Behandeln von opt.-inakt. [2-(2-Äthoxy-äthyl)-2-phenyl-cyclohexyl]-essigsäure (Gemisch der Stereoisomeren (?); aus $(\pm)$ -1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-cyclohexanon-(2) hergestellt) mit PCl_5 in Benzol, zuletzt bei 50°, und anschliessend mit $SnCl_4$ unter Kühlung erhalten worden (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942, 943).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 213–214,5° [unkorr.]): *Ne.*, *Ma.*; Oxim und Semicarbazon s. u.

9-Hydroxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10*H*-phenanthrenon-(9)-oxim, 4a-(2-ethoxyethyl)-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1*H*)-phenanthrone oxime $C_{18}H_{25}NO_2$, Formel VII (X = OH).

Opt.-inakt. 9-Hydroxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren $C_{18}H_{25}NO_2$ vom F: 138°.

B. In geringer Menge neben einer flüssigen Substanz aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton-Präparat (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942, 943).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 137,4–138,3° [korrr.].

Beim Erwärmen mit Natrium und Butanol-(1) sind 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(9)-amin (n_D^{25} : 1,5518) und geringe Mengen einer als 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrol-(9) angesehenen Verbindung $C_{18}H_{26}O_2$ (nicht näher beschrieben) erhalten worden.

9-Acetoxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10*H*-phenanthrenon-(9)-[O-acetyl-oxim], 4a-(2-ethoxyethyl)-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1*H*)-phenanthrone O-acetyloxime $C_{20}H_{27}NO_3$, Formel VII (X = O-CO-CH₃).

Opt.-inakt. 9-Acetoxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren $C_{20}H_{27}NO_3$ vom F: 156°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 9-Hydroxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (flüssiges Rohprodukt [s. o.]) mit Acetylchlorid und Pyridin (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942, 943).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 155,1–156,4° [korrr.].

9-Semicarbazono-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 4a-[2-Äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10*H*-phenanthrenon-(9)-semicarbazon, 4a-(2-ethoxyethyl)-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1*H*)-phenanthrone semicarbazone $C_{18}H_{27}N_3O_2$, Formel VII (X = NH-CO-NH₂).

Opt.-inakt. 9-Semicarbazono-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren $C_{18}H_{27}N_3O_2$ vom F: 220°.

B. Aus dem im Artikel 9-Oxo-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (s. o.) beschriebenen Keton-Präparat (Newman, Magerlein, Am. Soc. **69** [1947] 942, 943).

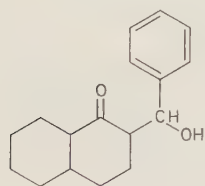
F: 219–220° [korrr.; Zers.].

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O_2$

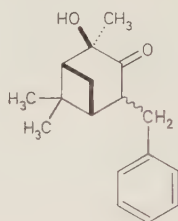
1-Oxo-2-[α -hydroxy-benzyl]-decahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[α -hydroxy-benzyl]-decalin, 2-[α -Hydroxy-benzyl]-octahydro-2*H*-naphthalinon-(1), 2-(α -hydroxybenzyl)-octahydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{17}H_{22}O_2$, Formel VIII.

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Ae.]; F: 139,5–140°), der vermutlich

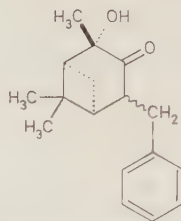
diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge neben 1-Oxo-2-[benzyliden-(*seqtrans*?)]-*trans*-decalin (F: 91—92° [E III 7 2003]) bei 2-tägigem Behandeln von ($\pm$)-1-Oxo-*cis*-decalin mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH erhalten worden (Johnson, Am. Soc. **65** [1943] 1317, 1322).



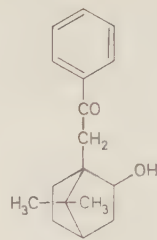
VIII



IX



X



XI

2-Hydroxy-3-oxo-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-bicyclo[3.1.1]heptan, 2-Hydroxy-3-oxo-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinan, 2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3) $C_{17}H_{22}O_2$.

a) (–) (1R:2R:4E)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3), (–) (1R:2R:4E)-4-benzyl-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{22}O_2$, Formel IX, vom F: 112°.

B. Durch partielle Hydrierung von (1R:2R)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-[benzyliden-(ξ)]-norpinanon-(3) (F: 78°) in NaOH enthaltendem Äthanol an Raney-Nickel (Delépine, Horeau, Grandperrin-Harispé, A. ch. [11] **18** [1943] 250, 264).

Krystalle (aus Bzn.); F: 112°. $[\alpha]_D$: –67° [A.; c = 0,05].

b) (+) (1S:2S:4E)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3), (+) (1R:2S:4E)-4-benzyl-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{22}O_2$, Formel X, vom F: 113°.

B. Durch partielle Hydrierung von (+) (1S:2S)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-[benzyliden-(ξ)]-norpinanon-(3) (F: 78°) in NaOH enthaltendem Äthanol an Raney-Nickel (Delépine, Horeau, Grandperrin-Harispé, A. ch. [11] **18** [1943] 250, 263).

Krystalle (aus Bzn.); F: 113°. $[\alpha]_D$: +69° [A.; c = 0,05].

c) (1RS:2RS:4E)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3), (1RS:2RS:4E)-4-benzyl-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{22}O_2$, Formel IX + X, vom F: 100°.

Herstellung aus gleichen Mengen der opt. Antipoden: Delépine, Horeau, Grandperrin-Harispé, A. ch. [11] **18** [1943] 250, 263.

Nadeln (aus Bzn.); F: 99–100°.

2-Hydroxy-7.7-dimethyl-1-phenacyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Hydroxy-7.7-dimethyl-1-phenacyl-norbornan, 2-[2-Hydroxy-7.7-dimethyl-norbornyl-(1)]-1-phenyl-äthanon-(1), [2-Hydroxy-7.7-dimethyl-norbornyl-(1)-methyl]-phenyl-keton, 2-hydroxy-10-bornyl phenyl ketone $C_{17}H_{22}O_2$, Formel XI (vgl. E II 170; dort auch als ω-Benzoyl-borneol bezeichnet).

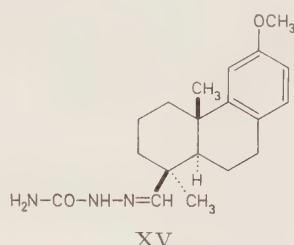
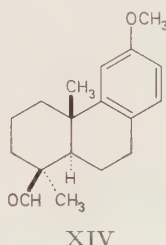
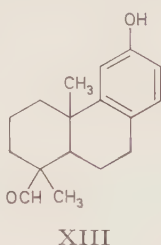
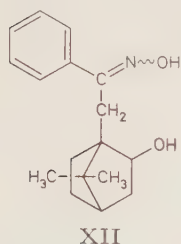
Für ein aus nicht näher bezeichnetem Camphen hergestelltes Präparat (vgl. E II 170) von unbekanntem opt. Drehungsvermögen wird F: 86–87° angegeben (Hasselstrom, Hampton, Am. Soc. **61** [1939] 3445, 3447).

Beim Erhitzen eines bei 85–86° schmelzenden Präparats von unbekanntem opt. Drehungsvermögen (vgl. E II 170) mit $KHSO_4$ auf 180–190° sind 1-Phenyl-2-[3.3-dimethyl-norbornyliden-(2)]-äthanon-(1) (2.2-Dimethyl-3-phenacyliden-bicyclo[2.2.1]heptan; $Kp_{0,03}$: 125–127°; D_4^{15} : 1,0500 [E II 7 345]) und 2-[7.7-Dimethyl-2.6-cyclo-norbornyl-(1)]-1-phenyl-äthanon (1) (F: 59–60°) erhalten worden (Asahina, Sano, B. **73** [1940] 747, 750; vgl. E II 170).

2-Hydroxy-7.7-dimethyl-1-[β-hydroxyimino-phenäthyl]-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Hydroxy-7.7-dimethyl-1-[β-hydroxyimino-phenäthyl]-norbornan, 2-[2-Hydroxy-7.7-dimethyl-norbornyl-(1)]-1-phenyl-äthanon-(1)-oxim, [2-Hydroxy-7.7-dimethyl-norbornyl-(1)-methyl]-phenyl-keton-oxim, 2-hydroxy-10-bornyl phenyl ketone oxime $C_{17}H_{23}NO_2$, Formel XII (vgl. E II 170).

Beim Behandeln eines Oxims (F: 160–161° [kor.] dieser Konstitution (aus dem im

vorangehenden Artikel erwähnten Keton-Präparat vom F: 86–87° hergestellt) mit PCl_5 in Äther sind [2-Hydroxy-7.7-dimethyl-norbornyl-(1)]-essigsäure-anilid (F: 176,5–177,5° [korr.]), geringere Mengen [3.3-Dimethyl-norbornyliden-(2)]-essigsäure-anilid (F: 154,5° bis 155,5° [korr.]) und geringe Mengen Benzonitril erhalten worden (Hasselstrom, *Am. Soc.* **61** [1939] 3445, 3447).



6-Hydroxy-1.4a-dimethyl-1-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.4a-dimethyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel XIII.

6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

(4a*S*)-6-Methoxy-1*t*,4*ar*-dimethyl-(10*a*/*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1*c*), 12-Methoxy-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(16)¹⁾, 12-Methoxy-podocarpatrien-(C)-al-(16), *O*-Methyl-podocarpaldehyd, (4a*S*)-6-methoxy-1*t*,4*ar*-dimethyl-(10*a*/*H*)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene-1*c*-carbaldehyde $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Formel XIV.

B. Durch Hydrierung von *O*-Methyl-podocarpsäure-chlorid (12-Methoxy-podocarpatrien-(8.11.13)-säure-(16)-chlorid in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat (Campbell, Todd, *Am. Soc.* **64** [1942] 928, 932).

Krystalle (aus A.); F: 133–135°.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 200°/82 at entsteht 12-Methoxy-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(16).

6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1-semicarbazonomethyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$.

(4a*S*)-6-Methoxy-1*t*,4*ar*-dimethyl-(10*a*/*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1*c*)-semicarbazon, 12-Methoxy-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(16)-semicarbazon, *O*-Methyl-podocarpaldehyd-semicarbazon, (4a*S*)-6-methoxy-1*t*,4*ar*-dimethyl-(10*a*/*H*)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene-1*c*-carbaldehyde semicarbazone $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel XV.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Aldehyd (Campbell, Todd, *Am. Soc.* **64** [1942] 928, 932).

Krystalle (aus Me.); F: 205° [Zers.].

10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$

4-[4-Oxo-cyclohexen-(2)-yl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan, 1-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-butyl]-cyclohexen-(2)-on-(4) $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

a) (±)(3*RS*:4*RS*)-4-[(*Ξ*)-4-Oxo-cyclohexen-(2)-yl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan, (Ξ)-4-[(1*RS*:2*RS*)-1-ethyl-2-(*p*-hydroxyphenyl)butyl]cyclohex-2-en-1-one $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Formel I + Spiegelbild.

Ein nicht krystallines Präparat (λ_{max} [A.]: 280 mμ und 225 mμ), in dem vermutlich eine opt.-inakt. Verbindung dieser Konstitution und Konfiguration vorgelegen hat, ist beim Er-

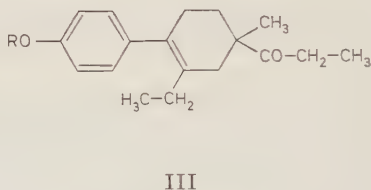
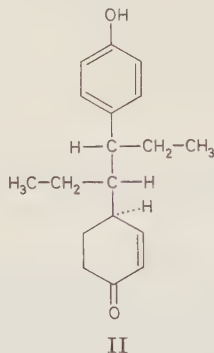
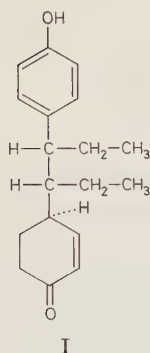
¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Podocarpan abgeleiteten Namen s. E III 6 2098 Anm. 2.

wärmen von *meso*-3,4-Bis-[4-oxo-cyclohexyl]-hexan mit *N*-Brom-succinimid (3 Mol) in Tetrachlormethan und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Collidin erhalten worden (Ungnade, Tucker, Am. Soc. 71 [1949] 1381).

b) $(\pm)$ (3*RS*:4*SR*)-4-[(*Ξ*)-4-Oxo-cyclohexen-(2)-yl]-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan, (*Ξ*)-4-[(1*RS*:2*SR*)-1-ethyl-2-(*p*-hydroxyphenyl)butyl]cyclohex-2-en-1-one $C_{18}H_{24}O_2$, Formel II + Spiegelbild, vom F: 53°.

B. Aus *racem*-3,4-Bis-[4-oxo-cyclohexyl]-hexan analog dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren (Ungnade, Tucker, Am. Soc. 71 [1949] 1381).

F: 52–53°. UV-Absorption (A.): *Un*, *Tu*.



1-Methyl-3-äthyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-1-propionyl-cyclohexen-(3), 1-[1-Methyl-3-äthyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexen-(3)-yl]-propanon-(1) $C_{18}H_{24}O_2$, Formel III (R = H).

$(\pm)$ -1-Methyl-3-äthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1-propionyl-cyclohexen-(3), $(\pm)$ -1-[1-Methyl-3-äthyl-4-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexen-(3)-yl]-propanon-(1), $(\pm)$ -1-[3-ethyl-4-(*p*-methoxyphenyl)-1-methylcyclohex-3-en-1-yl]propan-1-one $C_{19}H_{26}O_2$, Formel III (R = CH_3).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat ($Kp_{0,1}$: 150–155°; nicht einheitlich) ist beim Behandeln des aus $(\pm)$ -1-Methyl-3-äthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Diäthylzink in Toluol, anfangs bei 0°, erhalten und durch Erhitzen mit Äthylenglykol und KOH in eine als 1-Methyl-3-äthyl-1-[1-hydroxy-propyl]-4-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3) angesehene Substanz ($Kp_{0,1}$: 175–180° [E III 6 5182]) übergeführt worden (Rubin, Wishinsky, Am. Soc. 68 [1946] 338).

7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-2-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren.

7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) $C_{18}H_{24}O_2$, Formel IV.

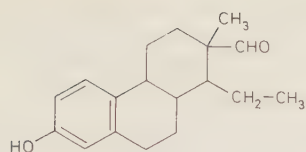
7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-2-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren,

7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) $C_{19}H_{26}O_2$.

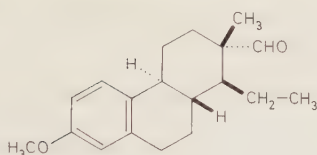
(4a*S*)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*t*-äthyl-(4a*R*H.10a*t*H)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2*c*), 3-Methoxy-16.17-seco-östratrien-(1.3.5(10))-al-(17), 3-Methoxy-16.17-seco-östratrien-(A)-al-(17), (τ)-Doisynolaldehyd, (4a*S*)-1*t*-ethyl-7-methoxy-2*t*-methyl-(4a*R*H.10a*t*H)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydrophenanthrene-2*c*-carbaldehyde $C_{19}H_{26}O_2$, Formel V.

B. Durch Hydrierung des aus (+)-Doisynolsäure ((4a*S*)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*t*-äthyl-(4a*R*H.10a*t*H)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbonsäure-(2*c*)) mit Hilfe von Oxalsäure-dichlorid hergestellten Säurechlorids in Xylol an Palladium/Kohle bei 100° bis 120° (Heer, Miescher, Helv. 30 [1947] 777, 785).

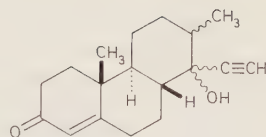
Krystalle (aus wss. Mc.); F: 85–86°. $[\alpha]_D^{25}$: +104° [A.; c = 1].



IV



V



VI

1-Hydroxy-7-oxo-2,4b-dimethyl-1-äthynyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-phenanthren, 8-Hydroxy-4a,7-dimethyl-8-äthynyl-4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-decahydro-3H-phenanthrenon-(2) $C_{18}H_{24}O_2$.

(+)(4aS)-1ξ-Hydroxy-7-oxo-2ξ,4bt-dimethyl-1ξ-äthynyl-(4arH,10atH)-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-phenanthren, (+)(4aR)-8ξ-äthynyl-8ξ-hydroxy-4ar,7ξ-dimethyl-(4btH,8acH)-4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-decahydro-2(3H)-phenanthrone $C_{18}H_{24}O_2$, Formel VI, vom F: 132°.

B. Durch Erhitzen von (-)(4aS)-2ξ,4bt-Dimethyl-1ξ-äthynyl-(4arH,10atH)-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-phenanthrendiol-(1ξ,7t) (F: 217–218,5° [E III 6 5183]) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Köster, Logemann, B. 73 [1940] 298, 304).

Krystalle (aus Acn. + Hexan); F: 131–132° [unkorr.]. Bei 120–130° im Hochvakuum sublimierbar. $[\alpha]_D^{20}$: +77,7° [$CHCl_3$].

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{26}O_2$

17-Hydroxy-3-oxo-10,13-dimethyl-6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10,13-dimethyl-Δ^{1,4}-dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{26}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r,13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)-Δ^{1,4}-dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17β-Hydroxy-3-oxo-10,13-dimethyl-gonadien-(1,4), 17β-Hydroxy-androstadien-(1,4)-on-(3), 17β-hydroxyandrost-1,4-dien-3-one $C_{19}H_{26}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 17β-Acetoxy-androstadien-(1,4)-on-(3) mit methanol. KOH (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 456). Durch Erwärmen von Cyclohexan-carbonsäure-[3-oxo-androstadien-(1,4)-yl-(17β)-ester] mit methanol. KOH (Wilds, Djerassi, Am. Soc. 68 [1946] 2125, 2130). Aus 2α,4α-Dibrom-17β-hydroxy-androstanon-(3) beim Erhitzen mit Collidin (Schering Corp., U.S.P. 2422904 [1941]) sowie beim Erhitzen einer Lösung in Toluol mit Kalium-benzoat in Butanol-(1) auf Siedetemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 6 Torr auf 220–230° (Schering A.G., D.R.P. 722943 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 713, 717).

Krystalle (aus PAe. + Acn., aus wss. Me. oder aus Bzl. + Bzn.); F: 168,5–170° [korr.] (Wi., Dj.), 168–169° [unkorr.] (In., Zü., Hu.-Mi.). $[\alpha]_D^{20}$: +22,5° [$CHCl_3$] (In., Zü., Hu.-Mi.); $[\alpha]_D^{20}$: +20° [$CHCl_3$; c = 0,4] (Wi., Dj.). UV-Spektrum (Ae.): In., Zü., Hu.-Mi., l. c. S. 454; UV-Absorptionsmaximum (A.): 244 mμ (Wi., Dj.).

Bei kurzem Erhitzen (12 min) auf 325° sind geringe Mengen Östradiol (Östratrien-(1,3,5(10))-diol-(3,17β)) und (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1,3,5(10))-on-(17)) erhalten worden (Inhoffen, Zühlsdorff, B. 74 [1941] 1911, 1914; s. a. Schering A.G., D.R.P. 751739 [1935]; D.R.P. Org. Chem. 3 670, 673; U.S.P. 2361847 [1941]). Bildung von Östradiol beim Erhitzen in Cyclohexanol, in 1,2-Dihydro-naphthalin, in 1,4-Dihydro-naphthalin, in Tetralin oder in Chinolin auf 370–390°: Schering, D.R.P. 722943; Inhoffen, Ang. Ch. 59 [1947] 207, 211, 212; Wi., Dj., l. c. S. 2132. Beim Erhitzen in 9,10-Dihydro-phenanthren auf 390° bilden sich Östradiol und 4-Methyl-östratrien-(1,3,5(10))-diol-(1,17β) (E III 6 5358) (Wi., Dj., l. c. S. 2131, 2132). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung, entsteht 1,17β-Diacetoxy-4-methyl-östratrien-(1,3,5(10)) (E III 6 5359) (Inhoffen, Zühlsdorff, B. 74 [1941] 604, 614; Wi., Dj., l. c. S. 2131).

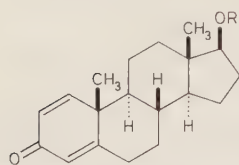
17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{21}H_{28}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androstadien-(1.4)-on-(3), 17 β -acetoxyandrost-1,4-dien-3-one $C_{21}H_{28}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

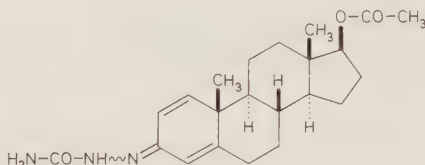
B. Neben geringen Mengen 17 β -Acetoxy-androstadien-(4.6)-on-(3) beim Erhitzen von 2 α .4 α -Dibrom-17 β -acetoxy-androstanon-(3) mit Collidin (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 456; Inhoffen, Zühlsdorff, B. 76 [1943] 233, 238, 245).

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Ae.); F: 151–152° [unkorr.] (In., Zü., Hu.-Mi.; In., Zü.). $[\alpha]_D^{25}$: +28,1° [CHCl₃] (In., Zü., Hu.-Mi.).

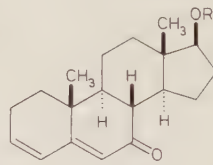
Semicarbazon s. u.



VII



VIII



IX

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{22}H_{30}O_3$.

(10R)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-androstadien-(1.4)-on-(3), 17 β -(propionyloxy)androst-1,4-dien-3-one $C_{22}H_{30}O_3$, Formel VII (R = CO-C₂H₅).

B. Durch Behandeln von 17 β -Hydroxy-androstadien-(1.4)-on-(3) mit Propionsäureanhydrid und Pyridin (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 456).

Blättchen (aus Me.); F: 138–139° [unkorr.].

17-Butyryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{23}H_{32}O_3$.

(10R)-17c-Butyryloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Butyryloxy-androstadien-(1.4)-on-(3), 17 β -(butyryloxy)androst-1,4-dien-3-one $C_{23}H_{32}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₂-C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von 17 β -Hydroxy-androstadien-(1.4)-on-(3) mit Buttersäureanhydrid und Pyridin (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 456).

Prismen (aus Ae. + Bzn.); F: 82–83°.

17-Valeryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{24}H_{34}O_3$.

(10R)-17c-Valeryloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Valeryloxy-androstadien-(1.4)-on-(3), 17 β -(valeryloxy)androst-1,4-dien-3-one $C_{24}H_{34}O_3$, Formel VII (R = CO-[CH₂]₃-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Hydroxy-androstadien-(1.4)-on-(3) mit Valeriansäureanhydrid auf 130° (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 457).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 76–77°.

17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{22}H_{31}N_3O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androstadien-(1.4)-on-(3)-semicarbazon, 17 β -acetoxyandrost-1,4-dien-3-one semicarbazone $C_{22}H_{31}N_3O_3$, Formel VIII.

B. Aus 17 β -Acetoxy-androstadien-(1.4)-on-(3) (Inhoffen, Zühlsdorff, Huang-Minlon, B. 73 [1940] 451, 456).

Krystalle (aus Me.); F: 205–206° [unkorr.]. UV-Spektrum (CHCl₃): In., Zü., Hu.-Mi., l.c. S. 454.

17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-2.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{26}O_2$.

(10*R*)-17*c*-Hydroxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-gonadien-(3.5), 17 β -Hydroxy-androstadien-(3.5)-on-(7), 17 β -hydroxyandrosta-3,5-dien-7-one $C_{19}H_{26}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erwärmen (20 min) von 3 β .17 β -Diacetoxy-androsten-(5)-on-(7) mit methanol. KOH (2*n*) (Schering A.G., U.S.P. 2170124 [1936]) oder mit methanol. HCl (1*n*) (Butenandt, Hausmann, Paland, B. 71 [1938] 1316, 1320).

Krystalle (aus wss. A., wss. Me. oder wss. Acn.); F: 171–172° [unkorr.] (Bu., Hau., Pa.; Ogata, Kawakami, J. pharm. Soc. Japan 58 [1938] 738, 742; C.A. 1939 640). $[\alpha]_D^{20}$: –375° [A.] (Bu. Hau., Pa.). UV-Spektrum (CHCl₃): Bu., Hau., Pa.

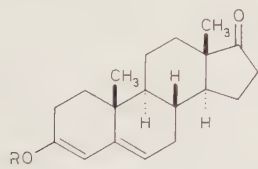
17-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{28}O_3$.

(10*R*)-17*c*-Acetoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androstadien-(3.5)-on-(7), 17 β -acetoxyandrosta-3,5-dien-7-one $C_{21}H_{28}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

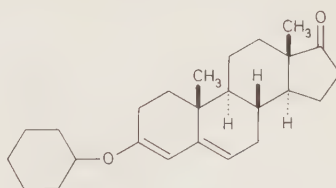
B. Durch Erhitzen von 17 β -Hydroxy-androstadien-(3.5)-on-(7) mit Acetanhydrid (Butenandt, Hausmann, Paland, B. 71 [1938] 1316, 1320) oder mit Acetanhydrid und Pyridin (Ogata, Kawakami, J. pharm. Soc. Japan 58 [1938] 738, 742; C.A. 1939 640).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 222° [unkorr.] (Bu., Hau., Pa.), 220–221° (Ogata, Ka.). $[\alpha]_D^{20}$: –400° [CHCl₃] (Bu., Hau., Pa.).

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{26}O_2$ s. 3.17-Dioxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren (E III 7 3642).



X



XI

3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{30}O_2$.

(10*R*)-3-Äthoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-gonadien-(3.5), 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-on-(17), 3-ethoxyandrosta-3,5-dien-17-one $C_{21}H_{30}O_2$, Formel X (R = C₂H₅).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von Androsten-(4)-dion-(3.17) in Benzol mit Orthoameisensäure-triäthylester und äthanol. HCl (Serini, Köster, B. 71 [1938] 1766, 1769; Schering A.G., D.R.P. 752371 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 694, 696; U.S.P. 2294433 [1938]) oder mit 2.2-Diäthoxy-propan und äthanol. HCl (Se., Kö., l.c. S. 1770; Schering).

Krystalle (aus A. + wenig Py.); F: 152° (Se., Kö.; Schering). $[\alpha]_D^{20}$: –89° [Dioxan] (Se., Kö.); $[\alpha]_D^{20}$: –89,3° [CHCl₃] (Schering).

Bildung von 3 ξ -Äthoxy-androsten-(4)-on-(17) (F: 107–110°; $[\alpha]$: +77° [Lösungsmittel nicht angegeben]) bei partieller Hydrierung in einem Gemisch von Äthanol und Äthylacetat an Raney-Nickel: Schering A.G., D.R.P. 717438 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 660. Beim Erwärmen mit Propanol-(1) und Natrium entsteht 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-ol-(17 β) (Se., Kö., l.c. S. 1770; CIBA, D.R.P. 712857 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 658). Überführung in ein Benzyliden-Derivat (F: 197–198°; 3-Äthoxy-16-[benz-

yliden-(ξ)-androstadien-(3.5)-on-(17)) durch Erhitzen mit Benzaldehyd und $KHCO_3$ in wss. Methanol: *Velluz, Petit*, Bl. [5] 12 [1945] 949; vgl. *Stodola, Kendall*, J. org. Chem. 6 [1941] 837, 839.

3-Cyclohexyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{25}H_{36}O_2$.

(10R)-3-Cyclohexyloxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Cyclohexyloxy-androstadien-(3.5)-on-(17), 3-(cyclohexyloxy)androsta-3,5-dien-17-one $C_{25}H_{36}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von Androsten-(4)-dion-(3.17) in Benzol mit Cyclohexanol und Toluol-sulfonsäure-(4) unter Abdestillieren des entstehenden Wassers (*Schering A.G.*, Schweiz. P. 229 775 [1940]; U.S.P. 2363 338 [1940]).

Krystalle (aus A. + Py.); F: 164°. $[\alpha]_D^{20}$: -79° [Dioxan].

3-Benzoyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{26}H_{32}O_2$.

(10R)-3-Benzoyloxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Benzoyloxy-androstadien-(3.5)-on-(17), 3-(benzyloxy)androsta-3,5-dien-17-one $C_{26}H_{32}O_2$, Formel XII.

B. Aus Androsten-(4)-dion-(3.17) und Benzylalkohol analog 3-Cyclohexyloxy-androstadien-(3.5)-on-(17) (s. o.) (*Schering A.G.*, Schweiz. P. 220 206 [1940]).

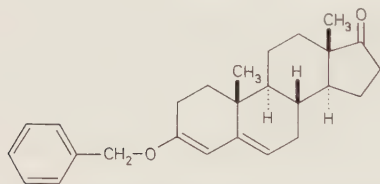
Krystalle (aus A. + Py.); F: 184°; $[\alpha]_D^{20}$: -65,3° [Dioxan].

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{21}H_{28}O_3$.

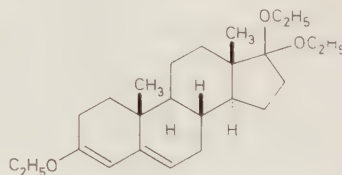
(10R)-3-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-androstadien-(3.5)-on-(17), 3-acetoxyandrosta-3,5-dien-17-one $C_{21}H_{28}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von Androsten-(4)-dion-(3.17) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (*Ruzicka, Fischer*, Helv. 19 [1936] 1371, 1374).

Nadeln (aus Me.); F: 127—129° [korr.].



XII



XIII

3.17.17-Triäthoxy-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{25}H_{40}O_3$.

(10R)-3.17.17-Triäthoxy-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3.17.17-Triäthoxy-androstadien-(3.5), 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-on-(17)-diäthylacetal, 3,17,17-triethoxyandrosta-3,5-diene $C_{25}H_{40}O_3$, Formel XIII.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von Androsten-(4)-dion-(3.17) in Benzol mit Orthoameisensäure-triäthylester und äthanol. HCl (*Serini, Köster*, B. 71 [1938] 1766, 1770).

Krystalle (aus A.); F: 91—92,5°. $[\alpha]_D^{20}$: -141,6° [Dioxan].

3-Benzylmercapto-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{26}H_{32}OS$.

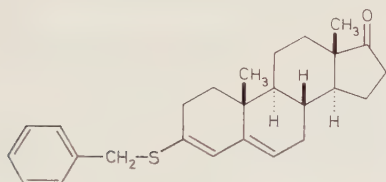
(10R)-3-Benzylmercapto-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Benzylmercapto-androstadien-(3.5)-on-(17), 3-(benzylthio)androsta-3,5-dien-17-one $C_{26}H_{32}OS$, Formel I.

B. Aus Androsten-(4)-dion-(3.17) durch 17-stdg. Behandeln mit Benzylmercaptan in Dioxan unter Zusatz von $ZnCl_2$ und Na_2SO_4 bei Raumtemperatur sowie durch 6-stdg.

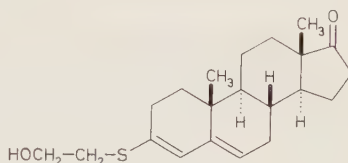
Erhitzen mit Benzylmercaptan in Benzol in Gegenwart von Toluol-sulfonsäure-(4) unter Abdestillieren des entstehenden Wassers (*Rosenkrantz, Kaufmann, Romo, Am. Soc. 71* [1949] 3689, 3691).

Gelbliche Nadeln (aus Acn. + Me.); F: 177–179° [Kofler-App.]. $[\alpha]_D^{20}$: –84° [Dioxan; c = 2]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 268 m μ .

In Chloroform-Lösung nicht beständig. Beim Erhitzen mit Raney-Nickel, Äthanol und Dioxan sind Androstadien-(3,5)-on-(17) und geringe Mengen 5 α -Androstanol-(17 β), beim Erwärmen mit partiell inaktiviertem Raney-Nickel und Aceton ist ausschliesslich Androstadien-(3,5)-on-(17) erhalten worden.



I



II

3-[2-Hydroxy-äthylmercapto]-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₃₀O₂S.

(10R)-3-[2-Hydroxy-äthylmercapto]-17-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-[2-Hydroxy-äthylmercapto]-androstadien-(3,5)-on-(17), 3-(2-hydroxyethylthio)androsta-3,5-dien-17-one C₂₁H₃₀O₂S, Formel II.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von Androsten-(4)-dion-(3,17) in Benzol mit 1-Mercapto-äthanol-(2) und Pyridin-hydrochlorid in Äthanol unter partiellem Abdestillieren des entstehenden Wassers (*Rosenkrantz, Kaufmann, Romo, Am. Soc. 71* [1949] 3689, 3692).

Krystalle (aus Me.); F: 166–177°(?) [Kofler-App.]. $[\alpha]_D^{20}$: –113° [Dioxan; c = 2]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 268 m μ .

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-2.3.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₁₉H₂₆O₂.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonadien-(4,6), 17 β -Hydroxy-3-oxo-androstadien-(4,6)-on-(3), 17 β -hydroxyandrosta-4,6-dien-3-one C₁₉H₂₆O₂, Formel III (R = H) (in der Literatur auch als 6-Dehydro-testosteron bezeichnet).

B. Durch Hydrolyse von 17 β -Acetoxy-androstadien-(4,6)-on-(3) (*Djerassi et al., Am. Soc. 72* [1950] 4534, 4538). Durch Erwärmen von 17 β -Benzoyloxy-androstadien-(4,6)-on-(3) mit methanol. KOH (*Wettstein, Helv. 23* [1940] 388, 394). Durch 2-tägiges Behandeln von 2 α -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3) mit HBr enthaltender Essigsäure bei 25°, Erhitzen des erhaltenen 6 β -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3) mit Collidin und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Inhoffen, Zühlsdorf, B. 76* [1943] 233, 244).

Krystalle (aus E.) (*We.; In., Zü.*). F: 209–211° [korrr.] (*We.*), 204–205° [unkorr.] (*Dj. et al.*), 201–202° [unkorr.] (*In., Zü.*). $[\alpha]_D^{20}$: +76,6° [CHCl₃] (*Dj. et al.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 263. UV-Spektren (A. bzw. Ae.): *We.*, l. c. S. 390; *In., Zü.*, l. c. S. 237; UV-Absorptionsmaximum (A.): 284 m μ (*Dj. et al.*).

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₁H₂₈O₃.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androstadien-(4,6)-on-(3), 17 β -acetoxyandrosta-4,6-dien-3-one C₂₁H₂₈O₃, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 17 β -Hydroxy-androstadien-(4,6)-on-(3) mit Acetanhydrid

und Pyridin (Wettstein, Helv. **23** [1940] 388, 395; Inhoffen, Zühlsdorff, B. **76** [1943] 233, 245). Durch Erhitzen von 6 β -Brom-17 β -acetoxy-androsten-(4)-on-(3) mit Collidin (Meystre, Wettstein, Experientia **2** [1946] 408; Djerassi et al., Am. Soc. **72** [1950] 4534, 4538).

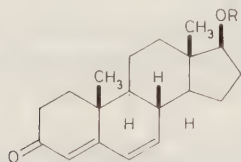
Krystalle (aus Hexan + wenig Acn. oder aus Ae.); F: 143–144° [korr.] (We.), 143° bis 144° [unkorr.] (Dj. et al.), 142–144° [unkorr.] (In., Zü.). $[\alpha]_D^{20}$: +36° [CHCl₃] (Dj. et al.); $[\alpha]_D^{22}$: +35,5° [A.] (Mey., We.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 284 m μ (Dj. et al., l. c. S. 4538).

17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{22}H_{30}O_3$.

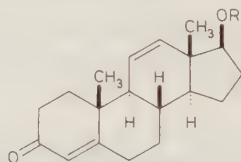
(10R)-17c-Propionyloxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Propionyloxy-androstadien-(4.6)-on-(3), 17 β -(propionyloxy)androsta-4,6-dien-3-one $C_{22}H_{30}O_3$, Formel III (R = CO-C₂H₅).

B. Durch Behandeln von 17 β -Propionyloxy-androsten-(5)-ol-(3 β) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und anschliessend mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Natriumacetat in Äthanol und Erhitzen des erhaltenen 6 β (?) -Brom-17 β -propionyloxy-androsten-(4)-ons-(3) (nicht näher beschrieben) mit Pyridin (Ruzicka, Bosshard, Helv. **20** [1937] 328, 332).

Krystalle (aus Bzn.); F: 134° [korr.].



III



IV

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-2.3.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{26}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-gonadien-(4.11), 17 β -Hydroxy-androstadien-(4.11)-on-(3), 17 β -hydroxyandrosta-4,11-dien-3-one $C_{19}H_{26}O_2$, Formel IV (R = H) (in der Literatur auch als 11-Dehydro-testosteron bezeichnet).

B. Durch Erhitzen von 17 β -Acetoxy-androstadien-(4.11)-on-(3) mit K₂CO₃ und wss. Methanol (Meystre, Wettstein, Helv. **32** [1949] 1978, 1990).

Krystalle.

Überführung in Androstadien (4.11)-dion-(3.17) durch Behandlung mit CrO₃ in Essigsäure: Mey., We.

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{21}H_{28}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Acetoxy-androstadien-(4.11)-on-(3), 17 β -acetoxyandrosta-4,11-dien-3-one $C_{21}H_{28}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-ol-(17 β) mit wss.-methanol. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Meystre, Wettstein, Helv. **32** [1949] 1978, 1991). Durch 20 stdg. Erhitzen von 4 β -Brom-12 α -(toluolsulfonyl (4)-oxy)-17 β [3 methoxycarbonyl-propionyloxy]-5 β -androstanon-(3) mit Collidin auf 155°, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit K₂CO₃ und wss. Methanol und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Mey., We., l. c. S. 1989, 1990).

Krystalle (aus Ae. + Pentan oder aus Diisopropyläther + Pentan); F: 165–167° [korr.]. Im Hochvakuum bei 150° sublimierbar. $[\alpha]_D^{25}$: +111° [CHCl₃; c = 1].

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{28}O_2$

6-Hydroxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2) $C_{20}H_{28}O_2$.

(4a*S*)-6-Hydroxy-2-oxo-1.1.4a*r*-trimethyl-7-isopropyl-(10a/*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3)¹⁾, 12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(C)-on-(3), 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3)²⁾, Hinokion, (4a*S*)-6-hydroxy-7-isopropyl-1,1,4a-trimethyl-trans-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone $C_{20}H_{28}O_2$, Formel V (R = H).

Konstitution und Konfiguration: *Chow, Erdtman*, Acta chem. scand. **16** [1962] 1296.

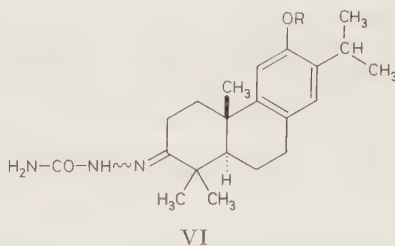
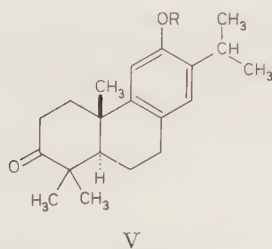
Isolierung aus dem Harz von *Chamaecyparis obtusa*: *Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 116, 119; dtsh. Ref. S. 86, 90; C. A. **1939** 4592; aus dem Kernholz von *Tetraclinis articulata*: *Chow, Erdtman*, Acta chem. scand. **16** [1962] 1291, 1295.

B. Aus Hinokiol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-diol-(3β.12)) durch Erhitzen mit Zink-Pulver unter Wasserstoff (*Yoshiki, Ishiguro*, J. pharm. Soc. Japan **53** [1933] 73, 82, 111; dtsh. Ref. S. 11, 20; C. A. **1933** 4530) sowie durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver auf 280–290° (*Fu., Chi.*, l. c. S. 123).

Krystalle (aus A. oder Bzl.); F: 191–192° (*Chow, Er.*, l. c. S. 1295), 188–189° (*Yo., Ishi.*). $[\alpha]_D^{20}$: +103,4° [$CHCl_3$]; c = 1,7 (*Yo., Ishi.*); $[\alpha]_D$: +111,9° [A.] (*Chow, Er.*, l. c. S. 1295). UV-Spektrum: *Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 127; dtsh. Ref. S. 161. UV-Absorptionsmaxima (A. und Äthanol. Natriumäthylat): *Chow, Er.*, l. c. S. 1295. In Äther, Essigsäure und Petroläther schwer löslich, in Äthylacetat, Aceton und Chloroform mässig löslich, in Wasser, wss. Na_2CO_3 und wss. Alkalilaugen fast unlöslich (*Yo., Ishi.*).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin (*Chow, Er.*, l. c. S. 1298) oder in Äthanol an Platin (*Yo., Ishi.*, l. c. S. 122) bilden sich Isohinokiol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-diol-(3α.12)) und geringere Mengen Hinokiol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-diol-(3β.12)). Beim Behandeln mit KBH_4 in wss. methanol. NaOH werden Hinokiol und geringe Mengen Isohinokiol erhalten (*Chow, Er.*, l. c. S. 1298). Überführung in 12-Acetoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13) durch Erhitzen mit Essigsäure, wss. HCl und amalgamiertem Zink und Acetylierung des Reaktionsprodukts: *Chow, Er.*, l. c. S. 1299.

Semicarbazon s. S. 1060.



6-Methoxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2) $C_{21}H_{30}O_2$.

(4a*S*)-6-Methoxy-2-oxo-1.1.4a*r*-trimethyl-7-isopropyl-(10a/*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3), 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3), O-Methyl-hinokion, (4a*S*)-7-isopropyl-6-methoxy-1.1.4a-trimethyl-trans-3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone $C_{21}H_{30}O_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von Hinokion mit Methyljodid und methanol. KOH (*Yoshiki*,

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Podocarpan abgeleiteten Namen s. E III 6 2098 Anm. 2.

²⁾ Stellungsbezeichnung bei von Abietan abgeleiteten Namen s. E III 5 1310 Anm.

Ishiguro, J. pharm. Soc. Japan **53** [1933] 73, 82, 112; dtsh. Ref. S. 11, 21; C. A. **1933** 4531). Durch Erhitzen von 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(3 β) mit Zink-Pulver unter Wasserstoff (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 113). Durch Erwärmen von 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(3 β) (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 114, 115) oder von 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(3 α) (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 128) mit $Na_2Cr_2O_7$ (0,3 Mol) und Essigsäure auf 60°.

Krystalle (aus A.); F: 126–127°; $[\alpha]_D^{25}$: +119,9° [A.; c = 0,6] (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 115). In Äther, Chloroform, Aceton und Essigsäure leicht löslich (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 115).

Beim Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure auf 50–60° ist eine als Ketomethylhinokion bezeichnete, vermutlich als 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-dion-(3.7) zu formulierende Verbindung $C_{22}H_{28}O_3$ (Syst. Nr. 777) erhalten worden (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 121). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin bilden sich 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(3 β) und 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(3 α) (*Yo.*, *Ishi.*, l. c. S. 125, 126). Beim mehrtägigen Erhitzen mit Essigsäure, wss. HCl und amalgamiertem Zink und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Kp_3 : 170–173°) mit Selen entsteht 6-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren (*Fukui*, *Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 116, 120; dtsh. Ref. S. 86, 87).

Semicarbazon s. u.

6-Acetoxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Acetoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2) $C_{22}H_{30}O_3$.

(4aS)-6-Acetoxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Acetoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3), 12-Acetoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3), O-Acetyl-hinokion, (4aS)-6-acetoxy-7-isopropyl-1.1.4a-trimethyl-trans-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone $C_{22}H_{30}O_3$. Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von Hinokion mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 130–140° (*Yoshiki*, *Ishiguro*, J. pharm. Soc. Japan **53** [1933] 73, 82, 111; dtsh. Ref. S. 11, 20; C. A. **1933** 4531).

Krystalle (aus A.); F: 119°. $[\alpha]_D^{19}$: +105,3° [A.; c = 0,6].

6-Hydroxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2)-semicarbazon $C_{21}H_{31}N_3O_2$.

(4aS)-6-Hydroxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3)-semicarbazon, 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3)-semicarbazon, Hinokion-semicarbazon, (4aS)-6-hydroxy-7-isopropyl-1.1.4a-trimethyl-trans-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone semicarbazone $C_{21}H_{31}N_3O_2$, Formel VI (R = H).

B. Aus Hinokion (*Yoshiki*, *Ishiguro*, J. pharm. Soc. Japan **53** [1933] 73, 82, 112; dtsh. Ref. S. 21; C. A. **1933** 4531).

Krystalle (aus A.); F: 248–249° [Zers.].

6-Methoxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-1H-phenanthrenon-(2)-semicarbazon $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

(4aS)-6-Methoxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3)-semicarbazon, 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3)-semicarbazon, O-Methylhinokion-semicarbazon, (4aS)-7-isopropyl-6-methoxy-1.1.4a-trimethyl-trans-3.4.4a.9.10.10a-hexahydro-2(1H)-phenanthrone semicarbazone $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(3) (*Yoshiki*, *Ishiguro*, J. pharm. Soc. Japan **53** [1933] 73, 82, 114; dtsh. Ref. S. 11, 21; C. A. **1933** 4531).

Krystalle (aus wss. A.); F: 101–102° [Zers.]. In Äthanol, Äther und Benzol leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Äthanol, Natriumäthylat auf 200° und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Kp_3 : 170–173°) mit Selen entsteht 6-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phen-

anthren (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 116, 120; dtsh. Ref. S. 86, 87; C. A. **1939** 4592).

6-Hydroxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, **6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)**, **6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-phenanthron** $C_{20}H_{28}O_2$.

(**4aS**)-**6-Hydroxy-9-oxo-1.1.4a^r-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren**, **12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)**¹⁾, **12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(C)-on-(7)**, **12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)**²⁾, **Sugiöl**, (**4aS**)-**6-hydroxy-7-isopropyl-1,1,4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone** $C_{20}H_{28}O_2$, Formel VII (R = H) (in der Literatur auch als **9-Ketoferruginol** und als **Isomiropinsäure** bezeichnet).

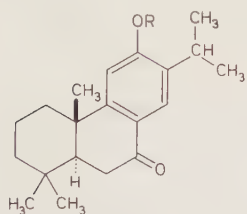
Konstitution und Konfiguration: *Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124; dtsh. Ref. S. 158; C. A. **1939** 4592; *Brandt, Thomas*, Soc. **1952** 2442; *Briggs et al.*, Tetrahedron **7** [1959] 270; *Briggs, Cambie*, Tetrahedron **8** [1960] 356.

Isolierung aus dem Harz von *Cryptomeria japonica*: *Keimatsu, Ishiguro, Fukui*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 69, 73; dtsh. Ref. S. 92, 95; C. A. **1937** 3932; aus dem Harz von *Podocarpus ferruginea*: *Brandt, Neubauer*, Soc. **1940** 683, 686; aus dem Kernholz von *Dacrydium cupressinum*: *Brandt, Thomas*, New Zealand J. Sci. Technol. [B] **33** [1951] 30; aus dem Kernholz von *Podocarpus dacrydioides*: *Bri. et al.*, l. c. S. 274, 275.

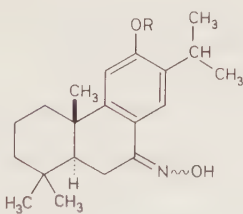
Kristalle (aus Eg., Dioxan oder Me.); F: 295–297° (*Bra., Th.*), 292,5–293° (*Bri. et al.*, l. c. S. 275; *Bri., Ca.*, l. c. S. 359), 284° (*Bra., Neu.*), 283–284° [Zers.] (*Kei., Ishi., Fu.*). $[\alpha]_D^{25}$: +21,2° [Dioxan; c = 3] (*Bra., Neu.*); $[\alpha]_D^{20}$: +22,6° [Dioxan; c = 1,2] (*Bri., Ca.*); $[\alpha]_D^{25}$: +36° [CHCl₃ + Py.; c = 0,4] (*Bri. et al.*); $[\alpha]_D^{18}$: +34,4° [Py.; c = 3] (*Fu., Chi.*, l. c. S. 128); $[\alpha]_D^{20}$: +34,2° [Py.; c = 1,5] (*Bri., Ca.*); $[\alpha]_D^{18-20}$: +20° [A.] (*Bra., Th.*). UV-Spektrum: *Fu., Chi.*; UV-Absorptionsmaxima (A.): 233 mμ und 285 mμ (*Bri., Ca.; Bri. et al.; Bra., Th.*). In warmem Aceton löslich, in Chloroform, Benzol, Äthylacetat, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Wasser und wss. Na₂CO₃ fast unlöslich; in verd. wss. Alkalilauge mit gelbbrauner Farbe löslich (*Kei., Ishi., Fu.*).

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin entsteht (+)-Ferruginol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(12)) (*Bra., Neu.*, l. c. S. 686; *Bri., Ca.*, l. c. S. 359).

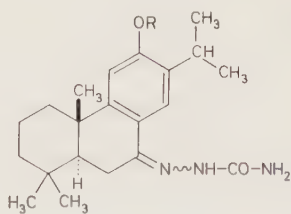
Benzoyl-Derivat (F: 185,5–186,5°; $[\alpha]_D^{24}$: +29,6° [Py.]); *Fu., Chi.* Acetyl-Derivat, Oxim und Semicarbazon s. S. 1062.



VII



VIII



IX

6-Methoxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, **6-Methoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)** $C_{21}H_{30}O_2$.

(**4aS**)-**6-Methoxy-9-oxo-1.1.4a^r-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren**, **12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)**, **12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)**, *O*-Methyl-sugiöl, (**4aS**)-**7-isopropyl-6-methoxy-1,1,4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone** $C_{21}H_{30}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Aus Sugiöl durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Äthanol. KOH (*Keimatsu*,

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Podocarpan abgeleiteten Namen s. E III 6 2098 Anm. 2.

²⁾ Stellungsbezeichnung bei von Abietan abgeleiteten Namen s. E III 5 1310 Anm.

Ishiguro, Fukui, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 69, 73; dtsch. Ref. S. 92, 96; C. A. **1937** 3932) sowie durch Behandeln einer Lösung in Dioxan mit Diazomethan in Äther (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 128; dtsch. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus A.); F: 138–139° (*Brandt, Thomas*, Soc. **1952** 2442, 2443), 136,8–137,2° (*Kei., Ishi., Fu.*). $[\alpha]_D^{24}$: +31,5° [Me.; c = 0,6] (*Fu., Chi.*).

Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 1063.

6-Acetoxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Acetoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9) $C_{22}H_{30}O_3$.

(4aS)-6-Acetoxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Acetoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7), 12-Acetoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7), O-Acetyl-sugiol, (4aS)-6-acetoxy-7-isopropyl-1.1.4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone $C_{22}H_{30}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von Sugiol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Keimatsu, Ishiguro, Fukui*, J. pharm. Soc. Japan **57** [1937] 69, 76; dtsch. Ref. S. 92, 96; C. A. **1937** 3932) oder mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 128; dtsch. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 164,5–165° (*Kei., Ishi., Fu.*), 164° (*Fu., Chi.*). $[\alpha]_D^{17.5}$: +26,7° [A.; c = 1] (*Kei., Ishi., Fu.*).

6-Hydroxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)-oxim $C_{20}H_{29}NO_2$.

(4aS)-6-Hydroxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)-oxim, 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)-oxim, Sugiol-oxim, (4aS)-6-hydroxy-7-isopropyl-1.1.4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone oxime $C_{20}H_{29}NO_2$, Formel VIII (R = H).

B. Aus Sugiol (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 128; dtsch. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus Bzl.); F: 176,5° [Zers.].

6-Methoxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)-oxim $C_{21}H_{31}NO_2$.

(4aS)-6-Methoxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)-oxim, 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)-oxim, O-Methyl-sugiol-oxim, (4aS)-7-isopropyl-6-methoxy-1.1.4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone oxime $C_{21}H_{31}NO_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7) (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 128; dtsch. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus wss. A.); F: 166° [Zers.].

6-Hydroxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)-semicarbazon $C_{21}H_{31}N_3O_2$.

(4aS)-6-Hydroxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)-semicarbazon, 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)-semicarbazon, Sugiol-semicarbazon, (4aS)-6-hydroxy-7-isopropyl-1.1.4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthrone semicarbazone $C_{21}H_{31}N_3O_2$, Formel IX (R = H).

B. Aus Sugiol (*Fukui, Chikamori*, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 128; dtsch. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 246° [Zers.].

6-Methoxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.10a-hexahydro-10H-phenanthrenon-(9)-semicarbazon $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

(4aS)-6-Methoxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7)-semicarbazon, 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(7)-semicarbazon, O-Methyl-sugiol-semicarbazon, (4aS)-7-isopropyl-6-methoxy-1.1.4a-trimethyl-trans-2,3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-9(1H)-phenanthron-semicarbazon $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-on-(7) (Fukui, Chikamori, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 124, 129; dtsh. Ref. S. 158, 159; C. A. **1939** 4592).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 254° [Zers.].

6-Hydroxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) $C_{20}H_{28}O_2$, Formel X.

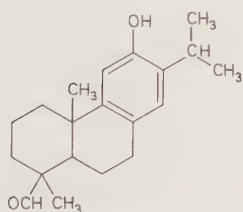
6-Methoxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1-formyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) $C_{21}H_{30}O_2$.

a) (4aS)-6-Methoxy-1c.4a-trimethyl-7-isopropyl-1f-formyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(15)¹⁾, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(C)-al-(15), 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-al-(18)²⁾, (4aS)-7-isopropyl-6-methoxy-1c.4a-trimethyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydrophenanthrene-1f-carbaldehyde $C_{21}H_{30}O_2$, Formel XI (in der Literatur auch als 6-Methoxy-dehydroabietinal bezeichnet).

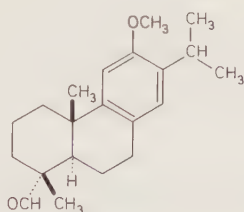
B. Durch Hydrierung des aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-säure-(15) („6-Methoxy-dehydroabietinsäure“) mit Hilfe von $SOCl_2$ und wenig Pyridin hergestellten Säurechlorids in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat (Campbell, Todd, Am. Soc. **64** [1942] 928, 933).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 137–138°. $[\alpha]_{546,1}^{28} : +90,3^\circ$ [A.; c = 1].

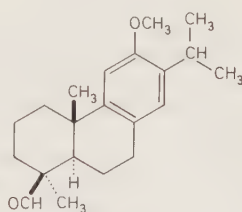
Semicarbazon s. S. 1064.



X



XI



XII

b) (4aS)-6-Methoxy-1f.4a-trimethyl-7-isopropyl-1c-formyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(16)¹⁾, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(C)-al-(16), 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-al-(19)²⁾, (4aS)-7-isopropyl-6-methoxy-1f.4a-trimethyl-(10aH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydrophenanthrene-1c-carbaldehyde $C_{21}H_{30}O_2$, Formel XII (in der Literatur auch als O-Methyl-7-isopropyl-podocarpinal bezeichnet).

B. Durch Hydrierung von 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-säure-(16)-chlorid („O-Methyl-7-isopropyl-podocarpylchlorid“) in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat (Campbell, Todd, Am. Soc. **64** [1942] 928, 932).

Krystalle (aus A.); F: 136–136,5°.

Semicarbazon s. S. 1064.

¹⁾ Stellungenbezeichnung bei von Podocarpin abgeleiteten Namen s. E III **6** 2098 Anm. 2.

²⁾ Stellungenbezeichnung bei von Abietan abgeleiteten Namen s. E III **5** 1310 Anm.

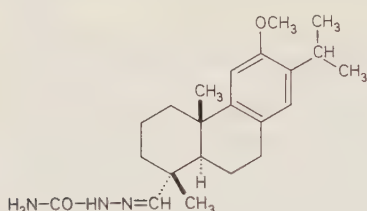
6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1-semicarbazonomethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octa $\equiv$ hydro-phenanthren, 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

a) (4a*S*)-6-Methoxy-1*c*.4*ar*-dimethyl-1*t*-semicarbazonomethyl-7-isopropyl-(10a*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(15)-semicarbazon, 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-al-(18)-semicarbazon, (4a*S*)-7-isopropyl-6-methoxy-1*c*.4*ar*-dimethyl-(10a*H*)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octa $\equiv$ hydrophenanthrene-1*t*-carbaldehyde semicarbazone $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel I.

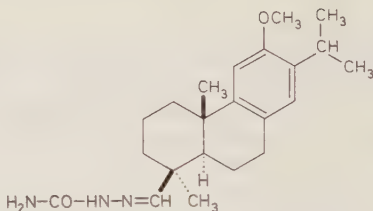
B. Aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(15) (Campbell, Todd, Am. Soc. **64** [1942] 928, 933).

F: 236—237°.

Überführung in (+)-Ferruginol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(12)) durch Erhitzen mit Äthanol. Natriumäthylat auf 165—210° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure: Ca., Todd.



I



II

b) (4a*S*)-6-Methoxy-1*t*.4*ar*-dimethyl-1*c*-semicarbazonomethyl-7-isopropyl-(10a*H*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(16)-semicarbazon, 12-Methoxy-abietatrien-(8.11.13)-al-(19)-semicarbazon, (4a*S*)-7-isopropyl-6-methoxy-1*t*.4*ar*-dimethyl-(10a*H*)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octa $\equiv$ hydrophenanthrene-1*c*-carbaldehyde semicarbazone $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus 12-Methoxy-13-isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-al-(16) (Campbell, Todd, Am. Soc. **64** [1942] 928, 933).

Kristalle (aus A.); F: 113—120° [nicht rein erhalten].

Überführung in (+)-Ferruginol (13-Isopropyl-podocarpatrien-(8.11.13)-ol-(12)) durch Erhitzen mit Äthanol. Natriumäthylat auf 180—200° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure: Ca., Todd.

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-methylen-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra $\equiv$ decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-methylen- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{28}O_2$.

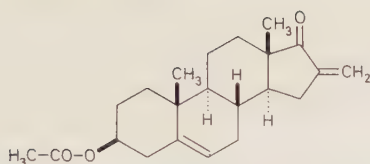
3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-methylen- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*] $\equiv$ phenanthren $C_{22}H_{30}O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-16-methylen-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetra $\equiv$ decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-methylen-gonen-(5), 3 β -Acetoxy-16-methylen-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16-methylen-androst-5-en-17-one $C_{22}H_{30}O_3$, Formel III (in der Literatur auch als 16-Methylen-dehydroisoandrosteronacetat bezeichnet).

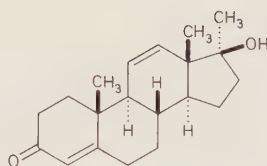
B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-16 α -methylaminomethyl-androsten-(5)-on-(17) (über die Konfiguration dieser Verbindung s. Brückner et al., B. **94** [1961] 2897, 2900) mit Acetanhydrid und Essigsäure (Julian, Meyer, Printy, Am. Soc. **70** [1948] 3872, 3874).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 160—165° (Ju., Meyer, Pr.). $[\alpha]_D^{25}$: -57,5° [CHCl₃; c = 0,8] (Ju., Meyer, Pr.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 228 m μ (Ju., Meyer, Pr.).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Essigsäure entsteht 3 β .17 β -Diacetoxy-16 β -methyl-androsten-(5); bei partieller Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel ist 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-androsten-(5)-on-(17) erhalten worden (Ju., Meyer, Pr.).



III



IV

17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl-2.3.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{20}H_{28}O_2$.

(**10R**)-**17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c.17t-trimethyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13.17 α -trimethyl-gonadien-(4.11)**, **17 β -Hydroxy-17 α -methyl-androstadien-(4.11)-on-(3)**, **17 β -hydroxy-17 α -methyl-androsta-4,11-dien-3-one** $C_{20}H_{28}O_2$, Formel IV (in der Literatur auch als 11-Dehydro-17-methyltestosteron bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-on-(17) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und anschliessend mit Eis und wss. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. HCl (*Meystre, Wettstein*, *Helv.* **32** [1949] 1978, 1991).

Nadeln (aus Ae. + Pentan oder aus Diisopropyläther); F: 170–172° [korr.; Kofler-App.]. Im Hochvakuum bei 150° sublimierbar. $[\alpha]_D^{27}$: +94° [$CHCl_3$; c = 1].

[*Pieper*]

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{30}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{21}H_{30}O_2$ s. 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradeca-hydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren (E III 7 3656).

3-Benzoyloxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{28}H_{36}O_2$.

(**10R**)-**3-Benzoyloxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3-Benzoyloxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-gonadien-(3.5)**, **3-Benzoyloxy-pregnenadien-(3.5)-on-(20)**, **3-(benzoyloxy)pregna-3,5-dien-20-one** $C_{28}H_{36}O_2$, Formel V.

Bezüglich der Konstitution vgl.: *Westphal*, B. **70** [1937] 2128, 2131.

B. Durch Erhitzen von Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) mit Benzylalkohol und wenig Toluol-sulfonsäure-(4) in Benzol unter Entfernen des entstehenden Wassers (*Schering A.G.*, *Schweiz. P.* 229 776 [1940]; U.S.P. 2 363 338 [1940]).

Krystalle (aus Me.); F: 192°; $[\alpha]_D^{20}$: –50,3° [Dioxan] (*Schering*).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{32}O_3$.

(**10R**)-**3-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-gonadien-(3.5)**, **3-Acetoxy-pregnenadien-(3.5)-on-(20)**, **3-acetoxypregna-3,5-dien-20-one** $C_{23}H_{32}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*CIBA*, *Schweiz. P.* 215 552 [1936]; D.R.P. 665 512 [1936]; *Frdl.* **25** 485; U.S.P. 2 248 438 [1937]) oder mit Acetanhydrid und Acetylchlorid unter Stickstoff (*Westphal*, B. **70** [1937] 2128, 2134).

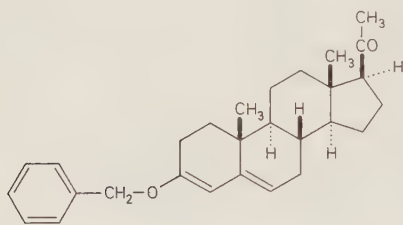
Krystalle (aus Me.); F: 138° [unkorr.] (*We.*), 135–136,5° (*CIBA*). $[\alpha]_D^{20}$: –41,9° [$CHCl_3$; c = 1] (*We.*). UV-Spektrum ($CHCl_3$; λ_{max} : 240 m μ): *We.*, l. c. S. 2130, 2131. In Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äthanol mässig löslich (*We.*).

3-Propionyloxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{24}H_{34}O_3$.

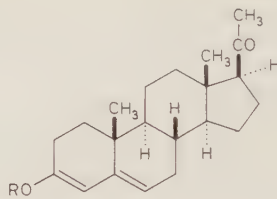
(10R)-3-Propionyloxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Propionyloxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-gonadien-(3.5), 3-Propionyloxy-pregnadien-(3.5)-on-(20), 3-(propionyloxy)pregna-3.5-dien-20-one
 $C_{24}H_{34}O_3$, Formel VI (R = CO-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) mit Propionsäure-anhydrid und Natriumpropionat (CIBA, Schweiz. P. 215 553 [1936]; D.R.P. 665 512 [1936]; Frdl. 25 485; U.S.P. 2 248 438 [1937]) oder mit Propionsäure-anhydrid und Propionylchlorid unter Stickstoff auf 120° (Westphal, B. 70 [1937] 2128, 2135).

Krystalle (aus Me.); F: 134–136° (We., l. c. S. 2135; CIBA). $[\alpha]_D^{20}$: -40,6° [CHCl₃; c = 1] (We.). In Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äthanol mässig löslich (We., l. c. S. 2130).



V



VI

3-Butyryloxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren
 $C_{25}H_{36}O_3$.

(10R)-3-Butyryloxy-10r.13c-dimethyl-17c-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Butyryloxy-10.13-dimethyl-17 β -acetyl-gonadien-(3.5), 3-Butyryloxy-pregnadien-(3.5)-on-(20), 3-(butyryloxy)pregna-3.5-dien-20-one $C_{25}H_{36}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₂-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von Progesteron (Pregnen-(4)-dion-(3.20)) mit Buttersäure-anhydrid und Natriumbutyrat unter Stickstoff auf 195° (Westphal, B. 70 [1937] 2128, 2135).

Krystalle (aus Me.); F: 116–118°. $[\alpha]_D^{20}$: -37,8° [CHCl₃; c = 1,2]. In Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äthanol mässig löslich (We., l. c. S. 2130).

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-hydroxy-äthyliden]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-
decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-hydroxy-äthyl-
iden]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_2$.

(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17-[2-hydroxy-äthyliden-(seqtrans)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-(2-hydroxy-äthyliden-(seqtrans))-gonen-(4), 21-Hydroxy-pregnadien-(4.17(20)seqtrans)-on-(3), 21-Hydroxy-pregnadien-(4.17(20)t)-on-(3), 21-hydroxypregna-4.17(20)seqtrans-dien-3-one $C_{21}H_{30}O_2$, Formel VII (R = H).

Über die Konfiguration an der semicyclischen Doppelbindung s. Fieser, Fieser, Experimentia 4 [1948] 285, 289.

B. Durch Erwärmen von 21-Acetoxy-pregnadien-(4.17(20)seqtrans)-on-(3) mit KOH in Methanol (Ruzicka, Müller, Helv. 22 [1939] 416, 420) oder mit K₂CO₃ in Methanol (CIBA, U.S.P. 2 305 727 [1939]). Durch Erwärmen von 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3) mit Acetanhydrid und anschliessend mit Trichloressigsäure in Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit K₂CO₃ und wss. Methanol (Miescher, Scholz, Helv. 22 [1939] 120, 124; s. a. CIBA, U.S.P. 2 305 727).

Krystalle (aus PAe., wss. Me. oder Hexan); F: 138–139° (Mie., Sch.; Ru., Mü.). $[\alpha]_D$: +116,5° [A.; c = 1] (Ru., Mü.).

Beim 2-tägigen Behandeln einer Lösung in Äther mit OsO₄ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na₂SO₃ in wss. Äthanol entsteht 17.20 β .21-Trihydroxy-pregnen-(4)-on-(3) (Schering A.G., D.R.P. 708 711 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 731; Logemann, Naturwiss. 27 [1939] 196). Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit K₂Cr₂O₇ und wss.

H_2SO_4 (Miescher, Wettstein, Scholz, Helv. **22** [1939] 894, 900) sowie beim Erwärmen einer Lösung in Benzol und Essigsäure mit CrO_3 in Essigsäure (CIBA, U.S.P. 2275790 [1939]) entsteht 3-Oxo-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*)-al-(21).

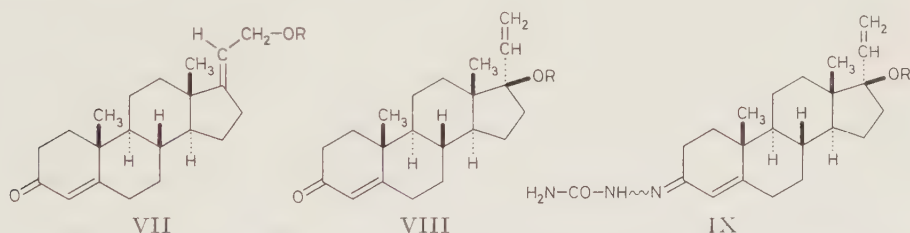
3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-acetoxy-äthyliden]- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

(10R)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17-[2-acetoxy-äthyliden-(*seqtrans*)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 21-Acetoxy-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*)-on-(3), 21-Acetoxy-pregnadien-(4.17(20)*t*)-on-(3), 21-acetoxy-pregna-4,17(20)*seqtrans*-dien-3-one $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 21-Brom-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*?) -on-(3) (E III 7 1749) mit Kaliumacetat und wenig KI in Aceton bei 18° (Norymberski, Soc. **1951** 847; s. a. Ruzicka, Müller, Helv. **22** [1939] 416, 420). Durch Behandeln von 21-Hydroxy-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (Miescher, Scholz, Helv. **22** [1939] 120, 125).

Krystalle (aus wss. Acn., wss. Me. oder Hexan); F: 107° (Mie., Sch.; Ru., Mü., l. c. S. 420).

Bei 4-tägigem Behandeln mit Monoperoxyphthalsäure in Äther ist 21-Acetoxy-17.20 β -epoxy-pregnen-(4)-on-(3) (?) (F: 125°) erhalten worden (Ruzicka, Müller, Helv. **22** [1939] 755, 757). Beim 4-tägigen Behandeln mit OsO_4 in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na_2SO_3 in wss. Äthanol bildet sich 17.20 β -21-Trihydroxy-pregnen-(4)-on-(3) (Ru., Mü., l. c. S. 757).



17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-vinyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -vinyl-gonen-(4), 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3), 17-hydroxy-17 β H-pregna-4,20-dien-3-one $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Formel VIII (R = H) (in der Literatur auch als 17-Vinyl-testosteron bezeichnet).

B. Aus 17 β H-Pregnadien-(5.20)-diol-(3 β .17) durch Erhitzen mit Aceton und Aluminiumisopropylat in Benzol auf 110° (Schering Corp., U.S.P. 2323911 [1937]), durch Erwärmen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Ruzicka, Hofmann, Meldahl, Helv. **21** [1938] 597, 600; CIBA, D.R.P. 701515 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 520; U.S.P. 2272131 [1938]), durch Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Inhoffen et al., B. **71** [1948] 1024, 1032; Schering) sowie durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure und anschließendes Erwärmen mit Zink-Pulver (CIBA). Durch Hydrierung von 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) in Pyridin oder in Piperidin enthaltendem Pyridin an Palladium/Calciumcarbonat (Ruzicka, Müller, Helv. **22** [1939] 755, 756).

Krystalle (aus Ae., aus Ae. + Pentan oder aus E.); F: 142° [unkorr.] (Inhoffen et al., B. **71** [1948] 1024, 1032), 140–141° [korr.] (Ruzicka, Hofmann, Meldahl, Helv. **21** [1938] 597, 600), 140° [korr.] (Ruzicka, Müller, Helv. **22** [1939] 755, 756). $[\alpha]_D$: +77,6° [Dioxan] (In. et al.); $[\alpha]_D$: +87,6° [A.; c = 1] (Ru., Ho., Me.). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): W. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 569; IR-Spektren (CS_2 [5,6–6 μ und 7,4–11 μ] sowie CCl_4 [2,7–3,6 μ und 6,7–7,7 μ]): K. Dobriner, E. R.

Katzenellenbogen, R. N. Jones, Infrared Absorption Spectra of Steroids [New York 1953] Nr. 154, 305. UV-Spektrum ($CHCl_3$): *In. et al.*

Beim aufeinanderfolgenden Erwärmen mit Acetanhydrid und mit Trichloressigsäure in Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit K_2CO_3 und wss. Methanol wird 21-Hydroxy-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*)-on-(3) erhalten (*Miescher, Scholz*, *Helv.* **22** [1939] 120, 124; s. a. *CIBA*, U.S.P. 2305727 [1939]). Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bildet sich 17-Hydroxy-20 ξ .21-epoxy-17 β H-pregnen-(4)-ol-(17)-on-(3) (F: 198—200°) (*Prins, Reichstein*, *Helv.* **24** [1941] 945, 954). Beim mehrtägigen Behandeln mit OsO_4 in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na_2SO_3 in wss. Äthanol entsteht 17.20 ξ .21-Trihydroxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3) (F: ca. 235°) (*Schering A.G.*, D.R.P. 708711 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 731; *Serini, Logemann*, *B.* **71** [1938] 1362, 1366; *Fieser, Fields, Lieberman*, *J. biol. Chem.* **156** [1944] 191, 199; *Bertin, Nedelec*, *Bl.* **1964** 2140, 2142). Beim Behandeln mit OsO_4 in Äther und anschliessend mit $KClO_3$ und wss. H_2SO_4 und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin sind 3-Oxo-androstadien-(4.16)-carbaldehyd-(17) (?) (F: 149—151° [E III 7 3740]) und eine Verbindung $C_{23}H_{32}O_5$ (F: 265—268°; $[\alpha]_D^{25}$: + 58,4° [Dioxan]) erhalten worden (*Prins, Reichstein*, *Helv.* **25** [1942] 300, 318, 319). Beim Behandeln mit PBr_3 und wenig Pyridin in Chloroform, anfangs bei -20°, bildet sich 21-Brom-pregnadien-(4.17(20)*seqtrans*?)-on-(3) [E III 7 1749] (*Ruzicka, Müller*, *Helv.* **22** [1939] 416, 419; *CIBA*, U.S.P. 2305727).

Semicarbazon s. u.

In einem von *Kuwada, Yago* (*J. pharm. Soc. Japan* **56** [1936] 625, 628; *dtsh. Ref. S.* 109) aus sog. 17-Vinyl-androsten-(5)-diol-(3.17) (F: 148—149°; wahrscheinlich 3 β -Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) [s. E III 6 5203]) durch aufeinanderfolgende Bromierung, Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure und Behandlung mit Zink-Pulver und Essigsäure erhaltenen, als 17-Vinyl-testosteron bezeichneten Präparat (F: 168,5—170,5°) hat wahrscheinlich Androsten-(4)-dion-(3.17) vorgelegen (*Ruzicka, Hofmann, Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 371, 372; *Butenandt, Peters*, *B.* **71** [1938] 2688).

17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-vinyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Acetoxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3), 17-acetoxy-17 β H-pregna-4,20-dien-3-one $C_{23}H_{32}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Prins, Reichstein*, *Helv.* **25** [1942] 300, 316). Durch Erwärmen von 17-Acetoxy-17 β H-pregnadien-(5.20)-ol-(3 β) mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*Pr., Rei.*, l. c. S. 317).

Krystalle (aus Pentan oder aus Ae. + Pentan); F: 120—122° (*Pr., Rei.*). $[\alpha]_D^{25}$: + 82,7° [Acn.; c = 1]; $[\alpha]_D^{20}$: + 82,6° [Acn.; c = 2] (*Pr., Rei.*).

Beim Behandeln einer Lösung in *tert*-Butylalkohol mit *N*-Brom-acetamid, Natriumacetat und Wasser und anschliessend mit Essigsäure ist 21-Brom-20 ξ -hydroxy-17-acetoxy-17 β H-pregnen-(4)-on-(3) (F: ca. 148°) erhalten worden (*Salamon, Reichstein*, *Helv.* **30** [1947] 1616, 1634).

Semicarbazon s. S. 1069.

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17t-vinyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3)-semicarbazon, 17-hydroxy-17 β H-pregna-4,20-dien-3-one semicarbazone $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel IX (R = H).

B. Aus 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3) (*Inhoffen et al.*, *B.* **71** [1938] 1024, 1032; s. a. *Schering Corp.*, U.S.P. 2323911 [1937]).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 223° [unkorr.; Zers.] (*In. et al.*), 220—221° (*Schering*).

17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{35}N_3O_3$.

(**10R**)-**17c-Acetoxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17t-vinyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^1 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **17-Acetoxy-17 β H**-pregnadien-(**4.20**)-on-(**3**)-semicarbazon, *17-acetoxy-17 β H*-pregna-4,20-dien-3-one semicarbazone $C_{24}H_{35}N_3O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃) auf S. 1067.

B. Aus 17-Acetoxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3) (*Prins, Reichstein, Helv. 25* [1942] 300, 318).

Nadeln (aus Me.); F: 218–221°.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{5-16} -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{21}H_{30}O_2$.

(**10R**)-**3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^{5-16} -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-gonadien-(5.16), 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20)**, *3 β -hydroxypregna-5,16-dien-20-one* $C_{21}H_{30}O_2$, Formel X (R = H) auf S. 1070.

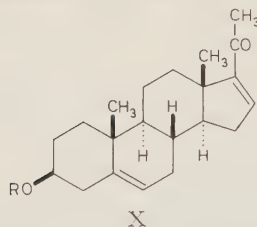
B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 3 β -Acetoxy-androstadien-(5.16)-carbonitril-(17) mit Methylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Essigsäure und mit Wasser und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches (*Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 72* [1939] 182, 185; s. a. *Schering Corp., U.S.P. 2326756* [1938]). Durch Erwärmen von 17 β H-Pregnen-(5)-in-(20)-diol-(3 β .17) mit Quecksilber-bis-[acetylamid] oder Quecksilber-bis-[toluol-sulfonyl-(4)-amid] in Äthanol und Einleiten von H₂S in das Reaktionsgemisch (*Goldberg, Aeschbacher, Helv. 22* [1939] 1185, 1187; *Goldberg, Aeschbacher, Hardegger, Helv. 26* [1943] 680, 682 Anm. 5). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-16 β -[(*R*)-5-acetoxy-4-methyl-valeryloxy]-pregnen-(5)-on-(20) (aus Pseudodiosgenin [(25*R*)-Furostadien-(5.20(22))-diol-(3 β .26)] hergestellt) mit äthanol. KOH (*Marker, Tsukamoto, Turner, Am. Soc. 62* [1940] 2525, 2531), mit K₂CO₃ in Äthanol oder mit äthanol. HCl (*Marker et al., Am. Soc. 63* [1941] 774, 776). Beim Erhitzen von *O*-Acetyl-diosgenin ((25*R*)-3 β -Acetoxy-spirosten-(5)) mit Acetanhydrid auf 200°, Behandeln des erhaltenen Di-*O*-acetyl-pseudodiosgenins [(25*R*)-3 β .26-Diacetoxy-furostadiens-(5.20(22))] mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH (*Marker, Am. Soc. 62* [1940] 3350). Beim Erhitzen von Tetra-*O*-acetyl-trillin ((25*R*)-Spirosten-(5)-yl-(3 β)-[2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid]) mit Acetanhydrid auf 200°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit CrO₃ in Essigsäure und Erhitzen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl (*Marker, Krueger, Am. Soc. 62* [1940] 3349). Weitere Bildungsweisen s. S.1070 im Artikel 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20).

Krystalle (aus E. oder wss. Me.) (*Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 72* [1939] 182, 185; *Marker, Tsukamoto, Turner, Am. Soc. 62* [1940] 2525, 2531; *Goldberg, Aeschbacher, Helv. 22* [1939] 1185, 1187; *Marker, Krueger, Am. Soc. 62* [1940] 3349). F: 217° [Block] (*Velluz, Rousseau, Bl. 1946* 498), 216° [unkorr.] (*Bu., Sch.-Th.; Schering Corp., U.S.P. 2326756* [1938]), 213–215° (*Marker et al., Am. Soc. 63* [1941] 774, 776), 212–214° (*Ma., Ts., Tu.*), 211–213° [korr.] (*Go., Ae.*), 210–212° (*Ma., Kr.*). [α]_D: –27,5° [A.; c = 1] (*Ve., Rou.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektrenatlas* [Berlin 1965] Nr. 580; IR-Spektren (CS₂ [7,1–14,7 μ] und CCl₄ [5,5–7,7 μ]): *G. Roberts, B. S. Gallagher, R. N. Jones, Infrared Absorption Spectra of Steroids* [New York 1958] Nr. 447. UV-Absorptionsmaximum einer Lösung in Äther: 237 m μ (*Bu., Sch.-Th., l. c.* S. 183, 185; einer Lösung in Äthanol: 240m μ (*Marker et al., Am. Soc. 69* [1947] 2167, 2200; s. a. *Go., Ae.*).

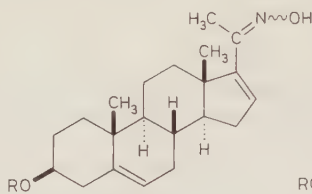
Überführung in Pregnadien-(4.16)-dion-(3.20) durch Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol: *Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 72* [1939] 182, 186. Bei der Hydrierung in wss.-äthanol. NaOH an Raney-Nickel (*Bu., Sch.-Th.*) oder in Äther an Palladium/Bariumsulfat (*Marker, Krueger, Am. Soc. 62* [1940] 3349) wird 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) erhalten. Beim Behandeln mit Natrium und Äthanol entsteht Pregnen-(5)-diol-(3 β .20 α_F) (*Marker, Tsukamoto, Turner, Am. Soc. 62* [1940] 2525, 2531; *Marker, Crooks, Wittbecker, Am. Soc. 63* [1941] 777, 778). Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH bildet sich Pregnadien-(5.16)-diol-(3 β .20 α_F) (*Marker et al., Am. Soc. 63* [1941] 779, 781).

Beim Erwärmen mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther und Toluol, Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches und anschließenden Behandeln mit Eis und NH_4Cl wird 3 β -Hydroxy-16 α -isopropyl-pregnen-(5)-on-(20) erhalten (*Marker, Crooks*, Am. Soc. **64** [1942] 1280, 1281). Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther entsteht (17*R*)-3 β -Hydroxy-20-oxo-16 β H-4'.5'-dihydro-pregnen-5-eno[17.16-*c*]pyrazol (F: 178° [korr.: Zers.]) (*Wettstein*, Helv. **27** [1944] 1803, 1811).

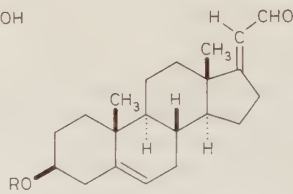
Oxim s. S. 1071.



X



XI



XII

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $C_{23}H_{32}O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20), 3 β -acetoxypregna-5,16-dien-20-one $C_{23}H_{32}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-17 β -benzoyloxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 α)-chlorid (aus 3 β ,17 β -Dihydroxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 α) hergestellt) mit Methylzinkjodid in Toluol und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Hochvakuum auf 180° (*CIBA*, U.S.P. 2333 202 [1937]). Aus 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **72** [1939] 182, 186; *Goldberg, Aeschbacher*, Helv. **22** [1939] 1185, 1187) sowie durch Erhitzen mit Acetanhydrid (*Parke, Davis & Co.*, U.S.P. 2352 851, 2352 852 [1941]). In mässiger Ausbeute aus 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-in-(20) beim Behandeln mit einem Gemisch von HgO, Acetanhydrid und Essigsäure unter Zusatz von Borfluorid-ätherat und anschliessend mit Wasser sowie beim Erwärmen mit einem Gemisch von Wasser, Benzol, HgCl₂ und Anilin (*Shoppee, Prins*, Helv. **26** [1943] 1004, 1014). Neben anderen Substanzen beim Erwärmen einer Lösung von 17-Hydroxy-3 β -acetoxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) in Pyridin mit POCl₃ (*Sh., Pr.*, l. c. S. 1007, 1013). Neben geringen Mengen Pregnatrien-(3.5.16)-on-(20) beim Erhitzen von 3 β -Acetoxy-17-benzoyloxy-17 β H-pregnen-(5)-on-(20) unter Normaldruck auf 220° und anschliessend unter 10 Torr auf 300° (*Sh., Pr.*, l. c. S. 1009).

Krystalle (aus Me. oder E. oder wss. Acn.); F: 176–178° (*Marker, Lopez*, Am. Soc. **69** [1947] 2380, 2382, 2383), 175–177° [korr.] (*Goldberg, Aeschbacher*, Helv. **22** [1939] 1185, 1187), 176° [unkorr.] (*Butenandt, Schmidt-Thomé*, B. **72** [1939] 182, 186), 173–175° [korr.; Kofler-App.] (*Shoppee, Prins*, Helv. **26** [1943] 1004, 1013). $[\alpha]_D^{25}$: –29,1° [Acn.; c = 1] (*Sh., Pr.*, l. c. S. 1011); $[\alpha]_D^{20}$: –33,4° [A.] (*Bu., Sch.-Th.*); $[\alpha]_D$: –30,1° [A.; c = 1] (*Go., Ae.*). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): *W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 582; IR-Spektrum (CS₂ [5,6–6,3 μ und 7,2–14,2 μ] sowie CCl₄ [6,8–7,7 μ]): *K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen, R. N. Jones*, Infrared Absorption Spectra of Steroids [New York 1953] Nr. 164.

Beim Erwärmen einer Lösung in Dioxan mit alkal. wss. KOI-Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. KOH entsteht 3 β -Hydroxy-androstadien-(5.16)-carbonsäure-(17) (*Marker, Wagner*, Am. Soc. **64** [1942] 1842). Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Bariumsulfat wird 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) erhalten (*Parke, Davis & Co.*, U.S.P. 2352 851 [1941]).

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Toluol, Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches und anschliessenden Behandeln mit Eis und NH_4Cl bilden sich 3 β -Hydroxy-16 α -methyl-pregnen-(5)-on-(20) und 20-Methyl-pregnadien-(5.16)-diol-(3 β .20) (?) [E III 6 5208] (*Marker, Crooks*, Am. Soc. **64** [1942] 1280, 1281). Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther entsteht (17*R*)-3 β -Acetoxy-20-oxo-16 β H-4'.5'-dihydro-pregnen-5-eno[17.16-*c*]pyrazol (F: 168–169° [korr.; Zers.]) (*Wettstein*, Helv. **27** [1944] 1803, 1810; s. a. *Villotti, Halpern, Bowers*, G. **93** [1963] 244, 249).

Oxim s. S. 1071.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{31}NO_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-acetohydroximoyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20)-oxim, 3 β -hydroxypregna-5,16-dien-20-one oxime $C_{21}H_{31}NO_2$, Formel XI (R = H).

B. Aus 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) (Goldberg, Aeschbacher, Helv. 22 [1939] 1185, 1187; Butenandt, Schmidt-Thomé, B. 72 [1939] 182, 185).

Nadeln (aus wss. Eg.); F: 219–220° [korr.; Zers.] (Go., Ae.), 215–220° [unkorr.; Zers.] (Bu., Sch.-Th.).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{33}NO_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-acetohydroximoyl-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20)-oxim, 3 β -acetoxypregna-5,16-dien-20-one oxime $C_{23}H_{33}NO_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) (Parke, Davis & Co., U.S.P. 2335616 [1941]; Rosenkranz et al., J. org. Chem. 21 [1956] 520, 521).

Krystalle (aus A.) (Parke, Davis & Co.). F: 228–230° [unkorr.] (Ro. et al.), 210–215° [Zers.] (Parke, Davis & Co.).

Beim Behandeln einer Lösung in Pyridin mit Toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und 3-tägigen Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H₂SO₄ (Parke, Davis & Co.) sowie beim Behandeln einer Lösung in Pyridin mit 4-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, anfangs unterhalb 5°, und anschliessend mit Eis und wss. H₂SO₄ (Ro. et al.) entsteht 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17).

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{30}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden-(seqtrans)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden-(seqtrans)]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20)seqtrans)-al-(21), 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20)t)-al-(21), 3 β -hydroxypregna-5,17(20)seqtrans-dien-21-al $C_{21}H_{30}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Behandeln von Lösungen der beiden 21.24-Dinor-choladien-(5.17(20)t)-triole-(3 β .22 ξ .23) vom F: 162–164° (E III 6 6490) und vom F: 194,5–196° (E III 6 6491) in Dioxan mit wss. Perjodsäure (Fuchs, Reichstein, Helv. 24 [1941] 804, 814, 816). Durch Behandlung von 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17) mit Äthoxyäthylmagnesiumbromid in Äther, Hydrierung des nach der Hydrolyse erhaltenen 21-Äthoxy-17 β H-pregnen-(5)-in-(20)-diols-(3 β .17) in Pyridin an Palladium/Calciumcarbonat und Behandlung einer Lösung des Reaktionsprodukts in Dioxan mit wss. HCl (Heusser, Eichenberger, Plattner, Helv. 33 [1950] 370, 374). Weitere Bildungsweisen s. S. 1072 im Artikel 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)seqtrans)-al-(21).

Krystalle (aus Ae. oder aus Ae. + Hexan); F: 180–181° [korr.] (Heu., Ei., Pl.), ca. 175° [korr.] (Fu., Rei.). $[\alpha]_D^{19}$: –64,8° [CHCl₃; c = 1] (Heu., Ei., Pl.). IR-Spektrum (KBr; 2–15 μ): W. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektenatlas [Berlin 1965] Nr. 586.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}O_3$.

a) (10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden-(seqcis)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregna-dien-(5.17(20)seqcis)-al-(21), 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)c)-al-(21), 3 β -acetoxy-pregna-5,17(20)seqcis-dien-21-al $C_{23}H_{32}O_3$, Formel XIII.

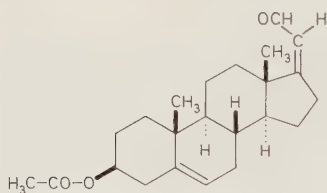
Über diese Verbindung (Krystalle [aus Ae. + Hexan]; F: 178–180° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{25}$: –106° [CHCl₃]) s. Romo, Romo de Vivar, Am. Soc. 79 [1957] 1118, 1122.

b) (10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden-(seqtrans)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregna-dien-(5.17(20)seqtrans)-al-(21), 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)t)-al-(21), 3 β -acetoxy-pregna-5,17(20)seqtrans-dien-21-al $C_{23}H_{32}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

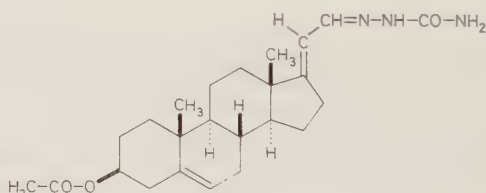
B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-al-(21) mit Acetanhydrid und Pyridin (Fuchs, Reichstein, Helv. **24** [1941] 804, 814; Heusser, Eichenberger, Plattner, Helv. **33** [1950] 370, 375). Durch Schütteln von Pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-diol-(3 β .21) mit Mangan(IV)-oxyd in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Sondheimer, Amendolla, Rosenkranz, Am. Soc. **75** [1953] 5930). Durch Erhitzen von 17-Hydroxy-3 β -acetoxy-17 β H-pregnen-(5)-al-(21) mit Essigsäure unter Stickstoff (Miescher, Wettstein, Scholz, Helv. **22** [1939] 894; CIBA, U. S. P. 2275790 [1939]). Durch Behandeln einer Suspension von [4-Dimethylamino-phenyl]-[3 β -acetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-yliden-(21 ξ)]-aminoxyd (F: ca. 170°) in Äther mit wss. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Reich, Helv. **23** [1940] 219, 221). Durch aufeinanderfolgendes Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-21-methylen-17 β H-pregnen-(5)-ol-(17) in Essigsäure mit Brom (1 Mol), mit Ozon und mit Äther und Zink-Pulver und anschliessendes Erwärmen (Mie., We., Sch., l. c. S. 906; CIBA).

Nadeln (aus wss. Acn., aus Ae. + Pentan oder aus $CHCl_3$ + Me.) (Miescher, Wettstein, Scholz, Helv. **22** [1939] 894, 906; Fuchs, Reichstein, Helv. **24** [1941] 804, 816; Sondheimer, Amendolla, Rosenkranz, Am. Soc. **75** [1953] 5930). F: 187–188° (CIBA, U.S.P. 2275790 [1939]), 186–187° [unkorr.] (So., Am., Ro.), 185–187° [korr.] (Mie., We., Sch.), 183° bis 186° (Reich, Helv. **23** [1940] 219, 221), 184–185° [korr.] (Heusser, Eichenberger, Plattner, Helv. **33** [1950] 370, 375). $[\alpha]_D^{19}$: –60° [$CHCl_3$; c = 0,8] (Heu., Ei., Pl.); $[\alpha]_D^{20}$: –58° [$CHCl_3$] (So., Am., Ro.).

Überführung in 3 β -Acetoxy-21-methyl-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-on-(21) durch mehrstäiges Behandeln mit Diazomethan in Dichlormethan: CIBA, D.R.P. 739083 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 603.



XIII



XIV

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-äthyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{35}N_3O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[2-semicarbazono-äthyliden-(*seqtrans*)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-al-(21)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-pregna-5,17(20)*seqtrans*-dien-21-al semicarbazone $C_{24}H_{35}N_3O_3$, Formel XIV.

B. Aus 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-al-(21) (Miescher, Wettstein, Scholz, Helv. **22** [1939] 894, 906).

Kristalle (aus Me.); F: 245–246° [korr.].

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{14,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{30}O_2$.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{11,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}O_3$.

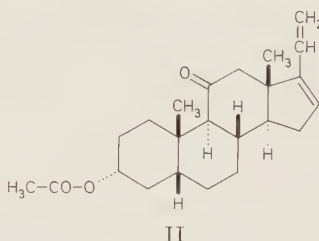
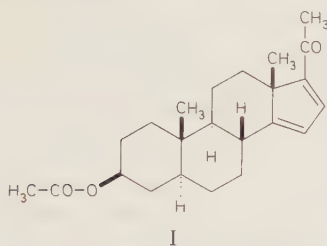
(10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(5tH.8cH.9tH)- $\Delta^{14,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-5 α -gonadien-(14.16), 3 β -Acetoxy-5 α -pregnadien-(14.16)-on-(20), 3 β -acetoxy-5 α -pregna-14,16-dien-20-one $C_{23}H_{32}O_3$, Formel I.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-5 α -androstadien-(14.16)-carbonitril-(17) mit Methylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Essigsäure und mit Wasser, Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Plattner, Meier, Heusser, Helv. **30** [1947]

905, 909). Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen einer Lösung von 3 β -Acetoxy-5 α -pregnen-(16)-on-(20) in Tetrachlormethan mit *N*-Brom-succinimid unter Belichtung (Glühlampe), Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Pyridin und anschließendes Behandeln mit Acetanhydrid (Plattner *et al.*, *Helv.* **30** [1947] 385, 390).

Kristalle (aus Me.); F: 174–175° [korrr.; evakuierte Kapillare] (*Pl.*, *Meier*, *Heu.*). $[\alpha]_D^{20}$: +340° bzw. +347° [CHCl_3 ; c = 1; bzw. c = 0,4] (*Pl.*, *Meier*, *Heu.*). UV-Spektrum (λ_{max} : 309 m μ): *Pl.*, *Meier*, *Heu.*, l. c. S. 906.

Bei 27-stdg. Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Monoperoxyphthalsäure in Äther ist 3 β -Acetoxy-14,15 β -epoxy-5 α ,14 β -pregnen-(16)-on-(20) erhalten worden (*Pl. et al.*).



3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15-tetra-
decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-
 Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phen-
anthren $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-11-oxo-10*r*,13*c*-dimethyl-17-vinyl-(5*c*H,8*c*H,9*t*H,14*t*H)- Δ^{16} -tetra-
decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-
5 β -gonen-(16), 3 α -Acetoxy-5 β -pregnadien-(16,20)-on-(11), 3 α -acetoxy-5 β -pregna-
16,20-dien-11-one $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Formel II.

B. Beim 12-stdg. Behandeln einer Lösung von 17-Hydroxy-3 α -acetoxy-5 β ,17 β H-pregne-
en-(20)-on-(11) in Chloroform und wenig Pyridin mit PBr_3 in Chloroform, anfangs bei
–60°, und Erwärmen der öligen Anteile des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in
Aceton (Sarett, *J. biol. Chem.* **162** [1946] 601, 623).

Prismen (aus PAe.); F: 127–129,5° [korrr.]. UV-Absorptionsmaximum: 238 m μ (Sa.,
l. c. S. 623).

3-Oxo-10.17-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.15.16.17-dodecahydro-
1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.17-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]- $\Delta^{4,13}$ -dodeca-
hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

(10*R*)-3-Oxo-10*r*,17*c*-dimethyl-17*t*-(*R*)-1-hydroxy-äthyl-(8*c*H,9*t*H)- $\Delta^{4,13}$ -dodeca-
hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.17 β -dimethyl-17 α -(*R*)-1-hydroxy-äthyl]-
gonadien-(4,13), 20 β _F-Hydroxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregnadien-(4,13)-on-(3),
(17*R*:20*R*)-20-Hydroxy-18(13→17)-abeo-pregnadien-(4,13)-on-(3), 20 β _F-hydroxy-
oxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregna-4,13-dien-3-one $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Formel III (R = H).

Über Konstitution und Konfiguration s. Ruzicka, Goldberg, Hardegger, *Helv.* **25** [1942]
1680, 1683; Shoppee, Prins, *Helv.* **26** [1943] 1004, 1009; Dvolaitzky, Jacques, *Bl.* **1963**
2793, 2796.

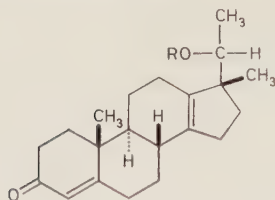
B. Beim Behandeln von 17,20 β _F-Epoxy-pregnen-(4)-on-(3) mit Essigsäure (*Ru.*,
Go., *Ha.*, l. c. S. 1684).

Nadeln (aus Acn. + W.) mit 0,5 Mol Aceton; F: 125,5–126,5° [korrr.; evakuierte
Kapillare] (*Ru.*, *Go.*, *Ha.*). $[\alpha]_D$: +30,5° [CHCl_3 ; c = 4] (*Ru.*, *Go.*, *Ha.*).

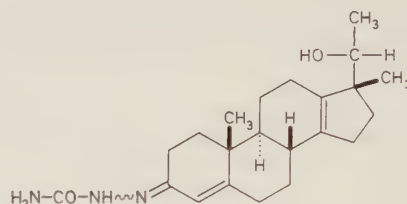
Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Monoperoxyphthalsäure unter Licht-
ausschluss entsteht eine wahrscheinlich als 20 β _F-Hydroxy-13,14-epoxy-17-methyl-
18-nor-13 ξ ,14 ξ ,17 β H-pregnen-(4)-on-(3) zu formulierende Verbindung (F: 162° [korrr.])
(*Ru.*, *Go.*, *Ha.*). Beim 35-stdg. Behandeln mit OsO_4 in Äther und Erhitzen des Reaktions-
produkts mit Na_2SO_3 in wss. Äthanol bildet sich eine wahrscheinlich als 13,14,20 β _F-Tri-
hydroxy-17-methyl-18-nor-13 ξ ,14 ξ ,17 β H-pregnen-(4)-on-(3) zu formulierende Verbindung

(F: 227—228° [kor.] (Ru., Go., Ha.). Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat und anschliessend in einem Gemisch von Essigsäure und Äthanol an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure ist 17-Methyl-18-nor-5 ξ .13 ξ .14 ξ .17 β H-pregnandion-(3.20) (F: 80—80,5° [E III 7 3576]) erhalten worden (Ru., Go., Ha.).

Semicarbazon s. u.



III



IV

3-Oxo-10.17-dimethyl-17-[1-acetoxy-äthyl]- $\Delta^{4,13}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{32}O_3$.

(10R)-3-Oxo-10.17c-dimethyl-17t-[(R)-1-acetoxy-äthyl]-(8cH.9tH)- $\Delta^{4,13}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 20 β F-Acetoxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregnadien-(4.13)-on-(3), 20 β F-acetoxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregna-4,13-dien-3-one $C_{23}H_{32}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 20 β F-Hydroxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregnadien-(4.13)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (Ruzicka, Goldberg, Hardegger, Helv. **25** [1942] 1680, 1685). In mässiger Ausbeute beim Behandeln von 17.20 β F-Epoxy-pregnen-(4)-on-(3) mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (Ru., Go., Ha.).

Nadeln (aus E.) mit 0,5 Mol H_2O ; F: 172° [kor.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D$: +58,7° [$CHCl_3$; c = 1].

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Monoperoxyphthalsäure entsteht eine wahrscheinlich als 20 β F-Acetoxy-13.14-epoxy-17-methyl-18-nor-13 ξ .14 ξ .17 β H-pregnen-(4)-on-(3) zu formulierende Verbindung (F: 220—221° [kor.] (Ru., Go., Ha., l. c. S. 1686). Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat und anschliessend in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit CrO_3 in Essigsäure ist 20 β F-Acetoxy-17-methyl-18-nor-5 ξ .13 ξ .14 ξ .17 β H-pregnanon-(3) (F: 116—117° [kor.] [S. 636]) erhalten worden (Ru., Go., Ha., l. c. S. 1688).

3-Semicarbazono-10.17-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]- $\Delta^{4,13}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{33}N_3O_2$.

(10R)-3-Semicarbazono-10.17c-dimethyl-17t-[(R)-1-hydroxy-äthyl]-(8cH.9tH)- $\Delta^{4,13}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 20 β F-Hydroxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregnadien-(4.13)-on-(3)-semicarbazon, 20 β F-hydroxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregna-4,13-dien-3-one semicarbazone $C_{22}H_{33}N_3O_2$, Formel IV.

B. Aus 20 β F-Hydroxy-17-methyl-18-nor-17 β H-pregnadien-(4.13)-on-(3) (Ruzicka, Goldberg, Hardegger, Helv. **25** [1942] 1680, 1684).

Krystalle (aus A.); F: 213—214° [kor.; evakuierte Kapillare].

14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{32}O_2$

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-allyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-allyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10.13c-dimethyl-17t-allyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -allylgonen-(4), 17-Hydroxy-21-methylen-17 β H-pregnen-(4)-on-(3), 17-Hydroxy-21.24-dinor-17 β H-choladien-(4.22)-on-(3), 17-hydroxy-21-methylene-17 β H-pregna-4-en-3-one $C_{22}H_{32}O_2$, Formel V (in der Literatur auch als 17-Allyl-testosteron bezeichnet).

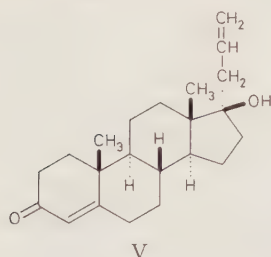
B. Durch Erhitzen von 21-Methylen-17 β H-pregnen-(5)-diol-(3 β .17) mit Cyclohexanon

und Aluminiumisopropylat in Toluol (*Butenandt, Peters, B. 71 [1938] 2688, 2692*) oder mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (*v. Euw, Reichstein, Helv. 23 [1940] 1114, 1118*). Beim Erwärmen von 3,3-Äthylendioxy-androsten-(5)-on-(17) mit Magnesium und Allylbromid unter Zusatz von Magnesium-Kupfer-Legierung in Äther, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und anschließenden Schütteln mit Schwefelsäure (*CIBA, U.S.P. 2386331 [1943]*).

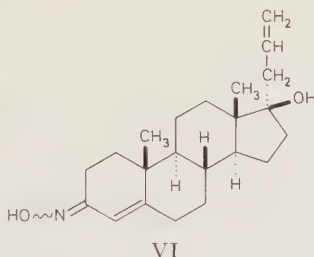
Nadeln (aus Ae. + PAe.), F: 113—114° [kor.] (*v. Euw, Reichstein, Helv. 23 [1940] 1114, 1118*); Nadeln (aus A.) mit 0,5 Mol H₂O, F: 105—107,5° [unkorr.]; Prismen (aus Acn. oder E.) mit 0,5 Mol H₂O, F: 93° (*Butenandt, Peters, B. 71 [1938] 2688, 2692*).

Beim 2-tägigen Behandeln mit OsO₄ in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na₂SO₃ in wss. Äthanol sind die beiden 17,22 ξ ,23-Trihydroxy-21,24-dinor-17 β H-chol-en-(4)-one-(3) vom F: 207—207,5° und vom F: 226—231° erhalten worden (*Butenandt, Peters, B. 71 [1938] 2688, 2693; v. Euw, Reichstein, Helv. 23 [1940] 1114, 1119, 1121; s.a. Schering A.G., D.R.P. 708711 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 731*). Beim Erhitzen mit POCl₃ und Pyridin und Erwärmen einer methanol. Lösung des Reaktionsprodukts mit wss. HCl entsteht 21,24-Dinor-cholatrien-(4,17(20)*seqtrans*,22)-on-(3) [E III 7 2023] (*Bu., Pe.; v. Euw, Rei.*).

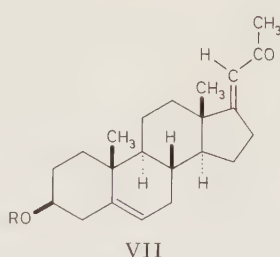
In einem von *Kuwada, Yago (J. pharm. Soc. Japan 56 [1936] 625, 628; dtsh. Ref. S. 109)* aus 21-Methylen-17 β H-pregnen-(5)-diol-(3 β ,17) (E III 6 5207) bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Brom in Essigsäure, mit CrO₃ in Essigsäure und anschließend mit Zink und Essigsäure erhaltenen, als 17-Allyl-testosteron bezeichneten Präparat (F: 150—153°) hat vermutlich unverändertes 21-Methylen-17 β H-pregnen-(5)-diol-(3 β ,17) vorgelegen (*Butenandt, Peters, B. 71 [1938] 2688*).



V



VI



VII

17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10,13-dimethyl-17-allyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₂H₃₃NO₂.

(10*R*)-17*c*-Hydroxy-3-hydroxyimino-10*r*,13*c*-dimethyl-17*t*-allyl-(8*cH*,9*tH*,14*tH*)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-21-methylen-17 β H-pregnen-(4)-on-(3)-oxim, 17-Hydroxy-21,24-dinor-17 β H-choladien-(4,22)-on-(3)-oxim, 17-hydroxy-21-methylene-17 β H-pregn-4-en-3-one oxime C₂₂H₃₃NO₂, Formel VI.

B. Aus 17-Hydroxy-21,24-dinor-17 β H-choladien-(4,22)-on-(3) (*Butenandt, Peters, B. 71 [1938] 2688, 2692*).

Kristalle (aus A. + W.) mit 0,5 Mol H₂O; F: 144—146°.

3-Hydroxy-10,13-dimethyl-17-acetoniliden-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-10,13-dimethyl-17-acetoniliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₂H₃₂O₂.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*,13*c*-dimethyl-17-[acetoniliden-(*seqtrans*)]-(8*cH*,9*tH*,14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10,13-dimethyl-17-[acetoniliden-(*seqtrans*)]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-21-methyl-pregnadien-(5,17(20)*seqtrans*)-on-(21), 3 β -Hydroxy-21-methyl-pregnadien-(5,17(20)*t*)-on-(21), 3 β -Hydroxy-21,24-dinor-choladien-(5,17(20)*seqtrans*)-on-(22), 3 β -hydroxy-21-methylpregna-5,17(20)*seqtrans*-dien-21-one C₂₂H₃₂O₂, Formel VII (R = H).

Über die Konfiguration an der semicyclischen Doppelbindung s. *Romo, Romo de Vivar, Am. Soc. 79 [1957] 1118, 1120*.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-21,24-dinor-choladien-(5,17(20)*seqtrans*)-on-(22)

mit K_2CO_3 und wss. Methanol (Plattner, Schreck, Helv. **24** [1941] 472, 477).

Krystalle (aus Acn. + Ac.), F: 171–173° [unkorr.] (Romo, R. de Vi.); Krystalle (aus Me.), F: 168–169° [korr.] (Pl., Sch.). $[\alpha]_D^{25}$: –70° [$CHCl_3$] (Romo, R. de Vi.); $[\alpha]_D$: –65° [Dioxan; c = 1] (Pl., Sch.).

Bei 12-stdg. Erwärmen mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol entsteht 21.24-Dinor-choladien-(4.17(20)*seqtrans*)-dion-(3.22) (Pl., Sch.).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetonyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{34}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[acetonyliden-(*seqtrans*)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-methyl-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-on-(21), 3 β -Acetoxy-21-methyl-pregnadien-(5.17(20)*t*)-on-(21), 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-choladien-(5.17(20)*seqtrans*)-on-(22), 3 β -acetoxy-21-methylpregna-5,17(20)*seqtrans*-dien-21-one $C_{24}H_{34}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-säure-(21)-chlorid in Benzol mit Methylzinkjodid in Toluol und Äthylacetat und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser und mit Schwefelsäure (Plattner, Schreck, Helv. **24** [1941] 472, 475). Bildung bei mehrtägigem Behandeln von 3 β -Acetoxy-pregnadien-(5.17(20)*seqtrans*)-al-(21) mit Diazomethan in Dichlormethan: CIBA, D.R.P. 739083 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 603.

Nadeln (aus $CHCl_3$ + Me.), F: 191–193° [unkorr.] (Romo, Romo de Vivar, Am. Soc. **79** [1957] 1118, 1123); Krystalle (aus Me.), F: 189–190° [korr.] (Pl., Sch.). $[\alpha]_D^{25}$: –65° [$CHCl_3$] (Romo, R. de Vi.); $[\alpha]_D$: –63° [Dioxan; c = 1] (Pl., Sch.). UV-Spektrum (A.): Pl., Sch., l. c. S. 474; UV-Absorptionsmaximum (A.): 242 m μ (Romo, R. de Vi., l. c. S. 1193).

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel ist 3 β -Acetoxy-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) erhalten worden (Pl., Sch.).

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-isopropyliden-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-isopropyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{32}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-isopropyliden-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-isopropyliden-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17), 3 β -hydroxy-16-isopropylideneandrost-5-en-17-one $C_{22}H_{32}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Aus 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-on-(17) durch Erwärmen mit Aceton und methanol. KOH (Ross, Soc. **1945** 25) sowie (mit geringerer Ausbeute) beim Behandeln mit Aceton und Natrium (oder $NaNH_2$) in Äther (Butenandt, Schmidt-Thomé, Weiss, B. **72** [1939] 417, 424).

Nadeln (aus Me. oder A.); F: 223° [unkorr.] (Bu., Sch.-Th., Weiss; Ross). UV-Spektrum: Ross.

Beim Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol entsteht 16-Isopropyliden-androstadien-(3.5)-on-(17) (Ross). Bei 16-stdg. Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 210° ist eine Verbindung $C_{20}H_{34}O_3$ (?) (Nadeln [aus PAc.], F: 190–192° [unkorr.]) erhalten worden (Ross).

Benzoyl-Derivat (F: 210–212° [unkorr.]): Ross.

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-isopropyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{34}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-isopropyliden-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16-isopropylideneandrost-5-en-17-one $C_{24}H_{34}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17) mit Acetanhydrid (Butenandt, Schmidt-Thomé, Weiss, B. **72** [1939] 417, 424; Ross, Soc. **1945** 25).

Krystalle (aus A. oder aus Acn. + Me.); F: 189° [unkorr.] (Bu., Sch.-Th., Weiss), 186–189° [unkorr.] (Ross).

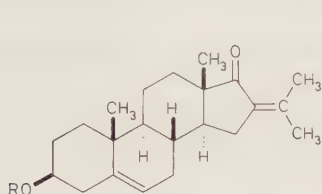
3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{32}O_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*.16-trimethyl-17-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl-gonadien-(5.16), 3 β -Hydroxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20), 3*t*-hydroxy-16-methylpregna-5,16-dien-20-one $C_{22}H_{32}O_2$, Formel IX (R = H).

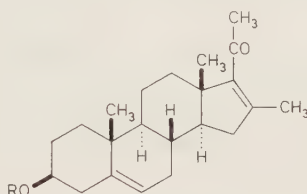
B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) mit K_2CO_3 und wss. Methanol (Wettstein, Helv. 27 [1944] 1803, 1811). Durch Erhitzen von (17*R*)-3 β -Hydroxy-20-oxo-16 β H-4'.5'-dihydro-pregn-5-eno[17.16-*c*]pyrazol (F: 178° [korrr.; Zers.]; aus 3 β -Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) hergestellt) unter 0,04 Torr auf 150–175° (We.).

Krystalle (aus Acn.); F: 197–198° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25}$: –78° [A.; c = 1].

3 β -Hydroxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) ist mit Digitonin aus Lösungen in 90%ig. wss. Äthanol fällbar.



VIII



IX

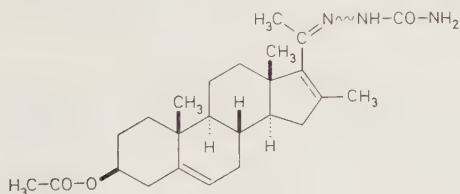
3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{34}O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16-trimethyl-17-acetyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20), 3 β -acetoxy-16-methylpregna-5,16-dien-20-one $C_{24}H_{34}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

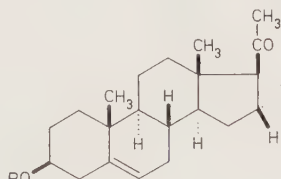
B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (Wettstein, Helv. 27 [1944] 1803, 1812). Neben geringeren Mengen einer wahrscheinlich als 3 β -Acetoxy-16 α .17 α -methano-pregnen-(5)-on-(20) zu formulierenden Verbindung (S. 1078) beim Erhitzen von (17*R*)-3 β -Acetoxy-20-oxo-16 β H-4'.5'-dihydro-pregn-5-eno[17.16-*c*]pyrazol (F: 168–169° [korrr.; Zers.]) unter 0,02 Torr auf 150–180° (We.; Sandoval, Rosenkranz, Djerassi, Am. Soc. 73 [1951] 2383).

Krystalle (aus Acn. oder E.); F: 177–178° [korrr.] (We.), 176–178° [korrr.] (Sa., Ro., Dj.). $[\alpha]_D^{25}$: –83° [A.; c = 1] (We.). UV-Spektrum (A.): We., l. c. S. 1807.

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an einem Nickel-Katalysator sind 3 β -Acetoxy-16 β -methyl-pregnen-(5)-on-(20) (S. 974) und eine nicht identifizierte Substanz (Zers. bei 180°) erhalten worden (We.).



X



XI

3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{37}N_3O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*.16-trimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-16-methylpregna-5,16-dien-20-one semicarbazone $C_{25}H_{37}N_3O_3$, Formel X.

B. Aus 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) (Wettstein, Helv. 27 [1944]

1803, 1811).

Krystalle (aus Acn.); F: 276—278° [korrr.; Zers.]. UV-Spektrum (A.): *We.*, l. c. S. 1807.

2-Hydroxy-4a.6a-dimethyl-6b-acetyl-1.2.3.4.4a.4b.5.6.6a.6b.7.7a.8.8a.8b.9-hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren¹⁾, **2-Hydroxy-4a.6a-dimethyl-6b-acetyl- Δ^{10} -hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren** $C_{22}H_{32}O_2$.

(4a*R*)-2*c*-Hydroxy-4*a*.6*a*c-dimethyl-6*b*c-acetyl-(4*b*H.7*a*cH.8*a*H.8*b*cH)- Δ^{10} -hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-16 α .17 α -methanopregnen-(5)-on-(20), 3 β -hydroxy-16 α .17-methanopregn-5-en-20-one $C_{22}H_{32}O_2$, Formel XI (R = H).

Über eine Verbindung (F: 220—222° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +76° [CHCl₃] bzw. F: 211° bis 213°; $[\alpha]_D^{20}$: +44° [CHCl₃] bzw. F: 214° bzw. F: 210—211°) der wahrscheinlich diese Konstitution und Konfiguration zukommt, s. *Villotti, Halpern, Bowers*, G. **93** [1963] 244, 245, 250; *Sandoval, Rosenkranz, Djerassi*, Am. Soc. **73** [1951] 2383; *Kocsis et al.*, Helv. **43** [1960] 2178, 2180; *Kerb, Kaspar, Wiechert*, Naturwiss. **49** [1962] 232.

2-Acetoxy-4a.6a-dimethyl-6b-acetyl- Δ^{10} -hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren $C_{24}H_{34}O_3$.

(4a*R*)-2*c*-Acetoxy-4*a*.6*a*c-dimethyl-6*b*c-acetyl-4*b*H.7*a*cH.8*a*H.8*b*cH)- Δ^{10} -hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16 α .17 α -methanopregnen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-16 α .17-methanopregn-5-en-20-one $C_{24}H_{34}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu (*Sandoval, Rosenkranz, Djerassi*, Am. Soc. **73** [1951] 2383; *Villotti, Halpern, Bowers*, G. **93** [1963] 244, 245, 246).

B. s. S. 1077 im Artikel 3 β -Acetoxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20).

Krystalle (aus Acn.), F: 202,5—205° [korrr.] (*Wettstein*, Helv. **27** [1944] 1803, 1811); Krystalle (aus E.), F: 194—196° [korrr.] (*Sa., Ro., Dj.*); Krystalle (aus CH₂Cl₂ + Me.), F: 192—194° [unkorr.] (*Vi., Ha., Bo.*, l. c. S. 250); Krystalle (aus Me.), F: 190,5—193° (*Wiechert, Kaspar*, B. **93** [1960] 1710, 1714). $[\alpha]_D^{20}$: +33° [CHCl₃] (*Sa., Ro., Dj.*); $[\alpha]_D^{25}$: +33° [CHCl₃; c = 1] (*Vi., Ha., Bo.*); $[\alpha]_D^{25}$: +27° [CHCl₃; c = 1] (*Wie., Ka.*). UV-Spektrum (A.): *Sa., Ro., Dj.*; *We.*, l. c. S. 1807.

15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{34}O_2$

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-sec-butyliden-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-sec-butyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{23}H_{34}O_2$.

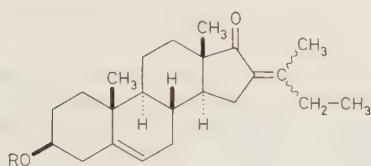
(10*R*)-3*c*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-16-[*sec*-butyliden-(ξ)]-(8*c*H.9*i*H.14*i*H)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[*sec*-butyliden-(ξ)]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-16-[*sec*-butyliden-(ξ)]-androsen-(5)-on-(17), 3 β -hydroxy-16- ξ -*sec*-butylideneandrost-5-en-17-one $C_{23}H_{34}O_2$, Formel XII (R = H), vom F: 176°.

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-androsen-(5)-on-(17) mit Butanon und Natrium (oder NaNH₂) in Äther, zuletzt unter Erwärmen (*Butenandt, Schmidt-Thomé, Weiss*, B. **72** [1939] 417, 421; s. a. *Schering A.G.*, D.R.P. 752 240 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 552; U.S.P. 2353 808 [1938]).

Nadeln (aus E.); F: 176° [unkorr.] (*Bu., Sch.-Th., Weiss*), 174—176° (*Schering*). UV-Spektrum (Ae.; $\lambda_{\max}$: 245 m μ): *Bu., Sch.-Th., Weiss*, l. c. S. 419.

Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol in Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin ist 3 β .17 β -Diacetoxy-16-[*sec*-butyliden-(ξ)]-androsen-(5) (F: 138—139°) erhalten worden (*Stodola, Kendall*, J. org. Chem. **7** [1942] 336, 338).

¹⁾ Für Cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]phenanthren wird im Ring-Index (RRI 5398) die Bezeichnung Cyclopropa[16.17]cyclopenta[*a*]phenanthren verwendet.



XII

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-sec-butyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{36}O_3$.

(**10R**)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[sec-butyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-[sec-butyliden-(ξ)]-androsten-(5)-on-(17), 3 β -acetoxy-16- ξ -sec-butylideneandro-5-en-17-one $C_{25}H_{36}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃), vom F: 156° und F: 148°.

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-16-[sec-butyliden-(ξ)]-androsten-(5)-on-(17) (F: 176°) mit Acetanhydrid (*Butenandt, Schmidt-Thomé, Weiss*, B. **72** [1939] 417, 421; s. a. *Schering A.G.*, D.R.P. 752 240 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **3** 552; U.S.P. 2353 808 [1938]).

Nadeln (aus A.), F: 156°; Blättchen (aus A.), F: 148° (*Bu., Sch.-Th., Weiss*); Nadeln (aus Acn.), F: 148° (*Schering*).

Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform und mit Ozon und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und Essigsäure sind 3 β -Acetoxy-16.17-seco-androsten-(5)-disäure-(16.17) und geringere Mengen 17 β -Hydroxy-3 β -acetoxy-androsten-(5)-on-(16) erhalten worden (*Bu., Sch.-Th., Weiss; Schering*; vgl. *Stodola, Kendall*, J. org. Chem. **7** [1942] 336).

16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{42}O_2$

3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2,4}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{42}O_2$ s. 3.6-Dioxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren (E III 7 3667).

3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2,4}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{44}O_3$.

(**10R**)-3-Acetoxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{2,4}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(2.4), 3-Acetoxy-cholestadien-(2.4)-on-(6), 3-acetoxycholesta-2,4-dien-6-one $C_{29}H_{44}O_3$, Formel I.

Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu.

B. Neben 3 β -Acetoxy-B-nor-cholesten-(5)-carbonsäure-(6) beim Erhitzen von 5.7 α -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestanon-(6) oder von 5.7 β -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -cholestanon-(6) mit Pyridin (*Heilbron et al.*, Soc. **1938** 102, 106). Durch Erhitzen von 4-Brom-3 β -acetoxy-cholesten-(4)-on-(6) mit Pyridin (*Jackson, Jones*, Soc. **1938** 1406, 1408).

Gelbliche Nadeln (aus Eg. oder Me.); F: 139–140° (*Hei. et al.*, l. c. S. 106; *Ja., Jo.*, l. c. S. 1408). $[\alpha]_D^{20}$: +27° [CHCl₃; c = 1] (*Hei. et al.*), UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 317 m μ): *Hei. et al.*, l. c. S. 106.

Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol entsteht Cholesten-(4)-dion-(3.6) (*Hei. et al.*).

3-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{27}H_{42}O_2$ s. E III 7 3674.

3-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{44}O_3$.

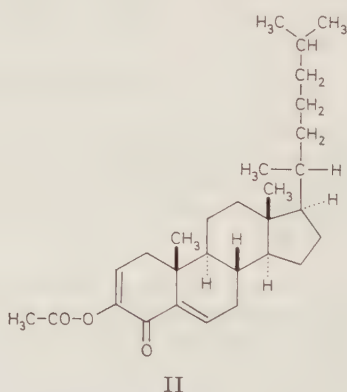
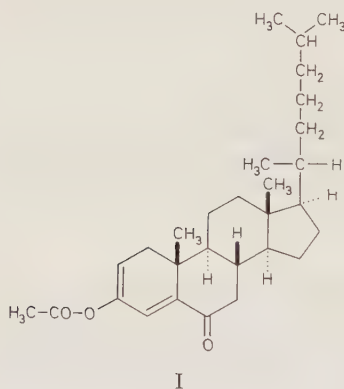
(10R)-3-Acetoxy-4-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.=14tH)- $\Delta^{2,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(2.5), 3-Acetoxy-cholestadien-(2.5)-on-(4), 3-acetoxycholesta-2,5-dien-4-one $C_{29}H_{44}O_3$, Formel II.

Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 4-Acetoxy-cholestadien-(4.6)-on-(3) angesehenen Verbindung zu (Fieser, Fieser, Rajagopalan, J. org. Chem. **13** [1948] 800).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 2 α .5.6 β -Tribrom-5 α -cholestanon-(3), von 2 α .6 β -Dibrom-cholesten-(4)-on-(3) oder von 2 α .6 α -Dibrom-cholesten-(4)-on-(3) in Benzol mit Kaliumacetat in Äthanol (Inhoffen, B. **69** [1936] 1702, 1708, 2144, 2146). Durch Behandeln von 3-Hydroxy-cholestadien-(2.5)-on-(4) mit Acetanhydrid und Pyridin (Petrow, Starling, Soc. **1940** 60, 63). Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-5.6 ξ -epoxy-5 ξ -cholestanon-(4) (F: 174°; über diese Verbindung s. Reusch, Le Mahieu, Guynn, Steroids **5** [1965] 109, 111) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Pe., St., l. c. S. 65).

Krystalle (aus wss. A., wss. Acn. oder Bzn.); F: 161–162° (Pe., St.), 158–159° [nach Sintern] (In., l. c. S. 1708). Farberscheinungen in der Schmelze bei langsamem Abkühlen: In., l. c. S. 1708; Pe., St. $[\alpha]_D^{25}$: +14,0° [CHCl₃; c = 1] (Pe., St.); $[\alpha]_D^{25}$: +11,9° [CHCl₃; c = 3] (Rivett, Wallis, J. org. Chem. **15** [1950] 35, 38); $[\alpha]_{546,1}^{19}$: +17,4° [CHCl₃; c = 1] (Pe., St.). UV-Spektrum (Ae.); In., l. c. S. 1705. In Chloroform und Benzol leicht löslich, in Methanol und Äthanol schwer löslich (In., l. c. S. 1708).

Beim Erhitzen einer Lösung in Benzol mit wss.-äthanol. HCl entsteht 4-Hydroxy-cholestadien-(4.6)-on-(3) (E III 7 3675) (In., l. c. S. 1709).



3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{42}O_2$ s. E III 7 3676.

3-Methoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{44}O_2$.

(10R)-3-Methoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.=14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(3.5), 3-Methoxy-cholestadien-(3.5)-on-(7), 3-methoxycholesta-3,5-dien-7-one $C_{28}H_{44}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-cholestadien-(3.5)-on-(7) (E III 7 3676) mit Methanol und Schwefelsäure (Barnett, Ryman, Smith, Soc. **1946** 526, 528; Greenhalgh, Henbest, Jones, Soc. **1952** 2375, 2379).

Krystalle (aus Me.) (Ba., Ry., Sm.). F: 136–137° (Ba., Ry., Sm.), 120–121° [Kofler-App.] (Gr., He., Jo.). $[\alpha]_D$: –323° [CHCl₃; c = 1,4] (Gr., He., Jo.). UV-Spektren (A. und äthanol. NaOH): Ba., Ry., Sm.; UV-Absorptionsmaximum (A.): 308 m μ (Gr., He., Jo.).

3-Äthoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_2$.

(10R)-3-Äthoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.≡14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Äthoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(3.5), 3-Äthoxy-cholestadien-(3.5)-on-(7), 3-ethoxycholesta-3,5-dien-7-one $C_{29}H_{46}O_2$, Formel III (R = C_2H_5).

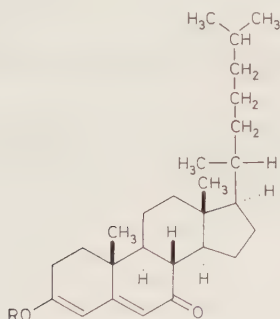
UV-Spektren (A. und äthanol. NaOH): Barnett, Ryman, Smith, Soc. 1946 526.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{44}O_3$.

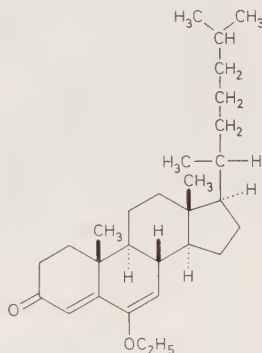
(10R)-3-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.≡14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(3.5), 3-Acetoxy-cholestadien-(3.5)-on-(7), 3-acetoxycholesta-3,5-dien-7-one $C_{29}H_{44}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-cholestadien-(3.5)-on-(7) mit Acetanhydrid und Pyridin (Barnett, Ryman, Smith, Soc. 1946 526, 528; Greenhalgh, Henbest, Jones, Soc. 1952 2375, 2379).

Amorph (aus Me.), F: 115–118° (Gr., He., Jo.); Krystalle (aus Me.), F: 106–108° (Ba., Ry., Sm.). $[\alpha]_D$: -185° [CHCl₃; c = 0,7] (Gr., He., Jo.). UV-Spektren (A. und äthanol. NaOH): Ba., Ry., Sm., l. c. S. 527; UV-Absorptionsmaximum (A.): 282,5 μ (Gr., He., Jo.).



III



IV

6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2.3.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{42}O_2$ s. 3.6-Dioxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren (E III 7 3667).

6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{46}O_2$.

(10R)-6-Äthoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.≡14tH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(4.6), 6-Äthoxy-cholestadien-(4.6)-on-(3), 6-ethoxycholesta-4,6-dien-3-one $C_{29}H_{46}O_2$, Formel IV.

Über die Konstitution s. a. Fieser, Am. Soc. 75 [1953] 4386, 4388.

B. Aus Cholesten-(4)-dion-(3.6) durch Behandeln mit äthanol. HCl (Windaus, B. 39 [1906] 2249, 2250), durch Erwärmen mit äthanol. H₂SO₄ (Petrow, Rosenheim, Starling, Soc. 1938 677, 680) sowie durch Erwärmen des Kalium-Salzes mit Äthyljodid in Äthanol (Ross, Soc. 1946 737, 739). Durch Erwärmen von 2 β .5.6 β -Tribrom-5 α -cholestanon-(3) [E III 7 1343] (Butenandt, Schramm, B. 69 [1936] 2289, 2296) oder von 2 α .5.6 β -Tri- β -brom-5 α -cholestanon-(3) [E III 7 1343] (Inhoffen, B. 69 [1936] 1134, 1137) mit NaI, Äthanol und Benzol. Durch 2-tägiges Behandeln von 2.2.5.6 β -Tetrabrom-5 α -cholestanon-(3) mit NaI, Äthanol und Benzol, anfangs bei Siedetemperatur (2h) (Bu., Sch., l. c. S.

2298). Durch Erwärmen von 2 α ,6 β -Dibrom-cholesten-(4)-on-(3) [E III 7 1604] mit Äthanol, Benzol und geringen Mengen wss. HBr (*Inhoffen*, B. **69** [1936] 1702, 1710) oder mit NaI, Äthanol und Benzol (*Bu., Sch.*, l. c. S. 2298). Durch Erhitzen von 2 ξ -Brom-6 ξ -äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) (F: 111° [S. 995]) mit HBr enthaltender Essigsäure, Äthanol und Benzol (*Butenandt, Schramm, Kudzusz*, A. **531** [1937] 176, 200) oder mit Kaliumacetat in Butanol-(1) (*Bu., Sch.*, l. c. S. 2298). Durch Erwärmen von 5-Hydroxy-5 α -cholestandion-(3,6) mit äthanol. HCl oder mit äthanol. H_2SO_4 (*van Oordt*, zit. bei *Windaus*, B. **39** [1906] 2249, 2250, 40 [1907] 257, 261).

Krystalle (aus A., Me. oder Bzn.); F: 166–167° (*Windaus*, B. **40** [1907] 257, 261), 166° (*Ross*, Soc. **1946** 737, 739), 165–166° (*Petrow, Rosenheim, Starling*, Soc. **1938** 677, 680), 164–165° (*Inhoffen*, B. **69** [1936] 1134, 1137), 163–164° (*Butenandt, Schramm*, B. **69** [1936] 2289, 2296). $[\alpha]_D^{20}$: +2° [$CHCl_3$] (*Ross*). UV-Spektrum (Ac.): *Bu., Sch.*, l. c. S. 2294; *Windaus, Inhoffen, v. Reichel*, A. **510** [1934] 248, 258; UV-Spektrum ($CHCl_3$): *Butenandt, Schramm, Kudzusz*, A. **531** [1937] 176, 180.

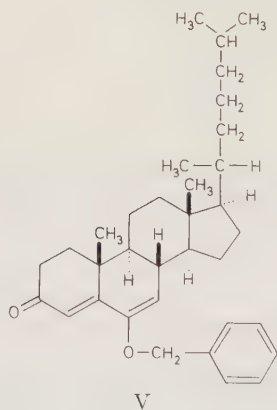
Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform und Essigsäure mit Brom (Überschuss) wird 2,2,7 ξ -Tribrom-cholesten-(4)-dion-(3,6) (F: 195° [E III 7 3672]) erhalten (*Inhoffen*, B. **69** [1936] 1134, 1138). Beim Erhitzen mit 80%ig. wss. Essigsäure (*Windaus*, B. **40** [1907] 256, 261) oder mit Zinkacetat und Essigsäure (*Windaus*, B. **39** [1906] 2249, 2253; *In.*, l. c. S. 1138) bildet sich Cholesten-(4)-dion-(3,6). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin entsteht 6-Äthoxy-3-benzoyloxy-cholestatrien-(2,4,6) (*Ross*, Soc. **1946** 737, 739).

Beim Behandeln mit $SbCl_3$ in Chloroform tritt eine gelbe Färbung auf (*Ross*, Soc. **1946** 737, 739).

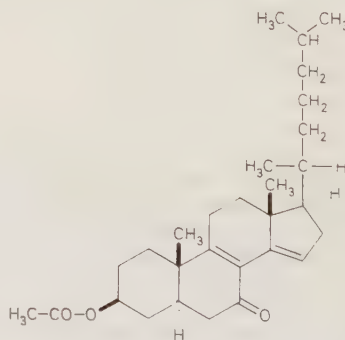
6-Benzyl-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{34}H_{48}O_2$.

(10R)-6-Benzyl-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Benzyl-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonadien-(4,6), 6-Benzyl-3-oxo-cholestadien-(4,6)-on-(3), 6-(benzyl-3-oxo-cholesta-4,6-dien-3-one) $C_{34}H_{48}O_2$, Formel V.

F: 132° (*Windaus*, B. **39** [1906] 2249, 2253 Anm. 4).



V



VI

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2,3,4,5,6,7,10,11,12,13,16,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{42}O_3$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{44}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(5tH)- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-5 α -gonadien-(8,14), 3 β -Acetoxy-5 α -cholestadien-(8,14)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -cholesta-8,14-dien-7-one $C_{29}H_{44}O_3$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-8,14-epoxy-5 α ,8 α -cholestanon-(7) mit Äthanol

und konz. wss. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (*Wintersteiner, Moore, Am. Soc. 65* [1943] 1507, 1512, 1513, 1515; *Fieser, Nakanishi, Huang, Am. Soc. 75* [1953] 4719, 4721).

Nadeln (aus Me.); F: 172–174,5° (*Fie., Na., Hu.*), 166° [nach Sintern bei 163°] (*Wi., Moore*). $[\alpha]_D^{21}$: –17,6° [CHCl_3 ; c = 1] (*Wi., Moore*); $[\alpha]_D$: –14,5° [CHCl_3 ; c = 1,5] (*Fie., Na., Hu.*). UV-Absorption (A.): *Wi., Moore*; *Fie., Na., Hu.*

An der Luft nicht beständig (*Wi., Moore, l. c. S. 1512*). Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Palladium entsteht 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(8(14))-on-(7) (*Wi., Moore*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 235–236°): *Wi., Moore*.

17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$

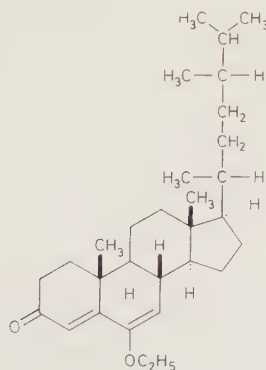
6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.8.9.10.11.12.13.14.15.=16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$
s. 3,6-Dioxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren (E III 7 3678).

6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$.

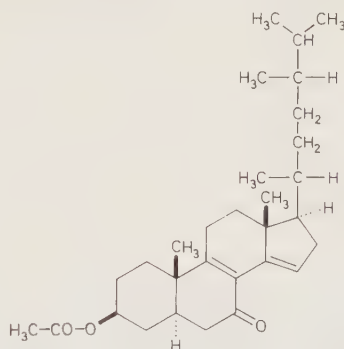
(10R)-6-Äthoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]- (8cH.9iH.14iH)- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl-gonadien-(4,6), 6-Äthoxy-24 β_F -methyl-cholestadien-(4,6)-on-(3), (24S)-6-Äthoxy-24-methyl-cholestadien-(4,6)-on-(3), 6-Äthoxy-ergostadien-(4,6)-on-(3), 6-ethoxyergosta-4,6-dien-3-one $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von Ergosten-(4)-dion-(3,6) mit Äthanol und Schwefelsäure (*Windaus, Inhoffen, v. Reichel, A. 510* [1934] 248, 257).

Nadeln (aus A.); F: 161°. UV-Spektrum (Ae.): *Wi., In., v. Rei.*



VII



VIII

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.=16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]- (5iH)- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl-5 α -gonadien-(8,14), 3 β -Acetoxy-24 β_F -methyl-5 α -cholestadien-(8,14)-on-(7), (24S)-3 β -Acetoxy-24-methyl-5 α -cholestadien-(8,14)-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -ergostadien-(8,14)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -ergosta-8,14-dien-7-one $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, Formel VIII.

Über die Konstitution dieser ursprünglich als 3 β -Acetoxy-ergostadien-(8(14)).=

9(11)-on-(7) formulierten Verbindung s. *Fieser, Nakanishi, Huang*, Am. Soc. **75** [1953] 4719.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-8.14-epoxy-5 α .8 α -ergostanon-(7) mit Äthanol und konz. wss. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (*Stavely, Bollenback*, Am. Soc. **65** [1943] 1285, 1289).

Krystalle (aus wss. A.); F: 176–178° (*St., Bo.*). $[\alpha]_D^{24}$: –22° [$CHCl_3$; c = 1] (*St., Bo.*). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 298 m μ): *St., Bo.*

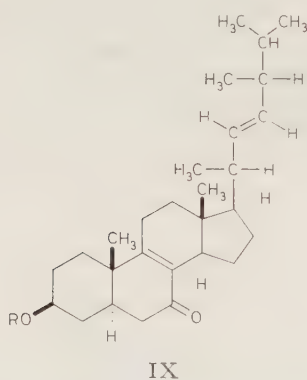
Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium entsteht 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14)-on-(7) (*St., Bo.*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 223° [Zers.]): *St., Bo.*

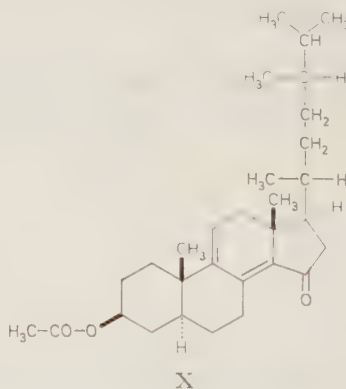
3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{44}O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexen-(2t)-yl]-(5H.14H)- Δ^8 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexen-(2t)-yl]-5 α -gonen-(8), 3 β -Hydroxy-24 β -methyl-5 α -cholestadien-(8.22t)-on-(7), (24R)-3 β -Hydroxy-24-methyl-5 α -cholestadien-(8.22t)-on-(7), 3 β -Hydroxy-5 α -ergostadien-(8.22t)-on-(7), 3 β -hydroxy-5 α -ergosta-8,22t-dien-7-one $C_{28}H_{44}O_2$, Formel IX (R = H).

Über diese Verbindung (F: 180–182°; $[\alpha]_D^{25}$: –44° [$CHCl_3$] bzw. F: 179–180°; $[\alpha]_D$: –43° [$CHCl_3$]) s. *Budziarek et al.*, Soc. **1952** 2892, 2897; *Schoenewaldt et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 2696.



IX



X

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{46}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexen-(2t)-yl]-(5H.14H)- Δ^8 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 β -methyl-5 α -cholestadien-(8.22t)-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -ergostadien-(8.22t)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -ergosta-8,22t-dien-7-one $C_{30}H_{46}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei 22-stdg. Behandeln einer Lösung von O-Acetyl- α -dehydroergosterin (3 β -Acetoxy-5 α -ergostadien (7.22t)) in Essigsäure und Benzol mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure (*Stavely, Bollenback*, Am. Soc. **65** [1943] 1290, 1293).

Krystalle (aus Me.) (*St., Bo.*). F: 213–213,5° (*Schoenewaldt et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 2696), 210–212° [korrigiert; evakuierte Kapillare] (*Heusser et al.*, Helv. **34** [1951] 2106, 2109, 2124), 206–208° [unkorrigiert] (*St., Bo.*). $[\alpha]_D^{20}$: –54° [$CHCl_3$; c = 1] (*Heusser et al.*, Helv. **35** [1952] 936, 947); $[\alpha]_D^{24}$: –53° [$CHCl_3$; c = 1] (*St., Bo.*); $[\alpha]_D$: –59° [$CHCl_3$] (*Schoenewaldt et al.*). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 252 m μ): *St., Bo.*

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium bilden sich 3 β -Acetoxy-5 α -ergostanon-(7) und 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14)) (*St., Bo.*).

Ein Semicarbazon ist nicht erhalten worden (*St., Bo.*).

3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-2.3.4.5.6.7.10.12.13.15.-16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14).9(11)}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{28}H_{44}O_2$.

3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14).9(11)}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{46}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-15-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-(5H)- $\Delta^{8(14).9(11)}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4S)-1.4.5-trimethyl-hexyl]-5 α -gonadien-(8(14).9(11)), 3 β -Acetoxy-24 β -methyl-5 α -cholestadien-(8(14).9(11))-on-(15), (24S)-3 β -Acetoxy-24-methyl-5 α -cholestadien-(8(14).9(11))-on-(15), 3 β -Acetoxy-5 α -ergostadien-(8(14).9(11))-on-(15), 3 β -acetoxy-5 α -ergosta-8(14),9(11)-dien-15-one $C_{30}H_{46}O_3$, Formel X.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-8.14-epoxy-5 α .8 α -ergostanon-(15) mit Äthanol und konz. wss. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Stavely, Bollenback, Am. Soc. **65** [1943] 1285, 1289).

Krystalle (aus wss. A.); F: 155°. UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 307 m μ): St., Bo., l. c. S. 1287, 1289.

An der Luft erfolgt Oxydation.

18. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{46}O_2$

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-2.3.4.7.8.9.10.-11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{29}H_{46}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2t)-yl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4S)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2t)-yl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-24 α -äthyl-cholestadien-(5.22t)-on-(7), (24S)-3 β -Hydroxy-24-äthyl-cholestadien-(5.22t)-on-(7), 3 β -Hydroxy-stigmastadien-(5.22t)-on-(7), 3 β -hydroxystigmasta-5,22t-dien-7-one $C_{29}H_{46}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Neben anderen Substanzen beim Leiten von Luft durch eine mit Natrium-stearat stabilisierte kolloide wss. Lösung (pH 8,5) von Stigmasterin (Stigmastadien-(5.22t)-ol-(3 β)) bei 85° (Bergström, Wintersteiner, J. biol. Chem. **145** [1942] 327, 330; Bergström, Ark. Kemi **16** A Nr. 10 [1943] 58). Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22t)-on-(7) mit K_2CO_3 und wss. Methanol (Be., Wi.; Be.).

Tafeln (aus Ae. + Pentan); F: 137° [nach Sintern bei 120°] (Be., Wi.; Be.). UV-Absorptionsmaximum: 237 m μ (Be., Wi.; Be.).

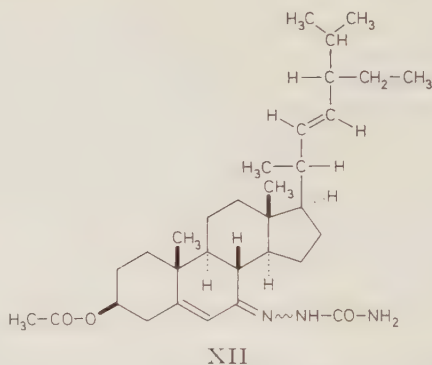
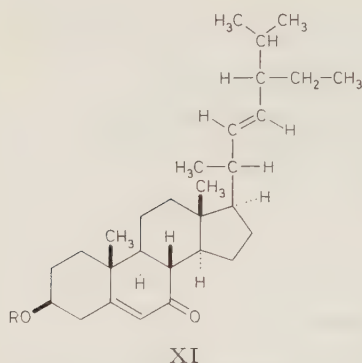
3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{31}H_{48}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4S)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2t)-yl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 α -äthyl-cholestadien-(5.22t)-on-(7), 3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22t)-on-(7), 3 β -acetoxy-stigmasta-5,22t-dien-7-one $C_{31}H_{48}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-stigmastadien-(5.22t)-on-(7) mit Acetanhydrid und Pyridin (Bergström, Wintersteiner, J. biol. Chem. **145** [1942] 327, 331; Bergström, Ark. Kemi **16** A Nr. 10 [1943] 59). Durch Erwärmen von O-Acetyl-stigmasterin (3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22t)) mit CrO_3 in Essigsäure (Linsert, Z. physiol. Chem. **241** [1936] 125, 126; Haslewood, Biochem. J. **33** [1939] 454; Mitsui, J. agric. chem. Soc. Japan **15** [1939] 795, 804; C. A. **1940** 384; Fieser, Fieser, Chakravarti, Am. Soc. **71** [1949] 2226, 2229).

Krystalle (aus Me., aus A. oder aus Ae. + Me.); F: 184–186° [korr.] (Be., Wi.; Be.), 185° (Fie., Fie., Ch.), 184–185° (Ha.), 183° (E. Merck und I.G. Farbenind., D.R.P. 701 601 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 374; Li.). $[\alpha]_D^{25}$: –110° [CHCl₃; c = 1] (Be., Wi.; Be.). UV-Absorptionsmaximum: 237 m μ (Be., Wi.; Be.). In Äther und Aceton leicht löslich (Li.).

Bei der Hydrierung in einem Gemisch von Essigsäure und Äther an Platin ist 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastanon-(7) (*Mi.*), bei der Hydrierung in Äthylacetat an Platin, zuletzt unter Zusatz von Essigsäure, ist 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastanol-(7 α) erhalten worden (*Fie., Fie., Ch.*). Beim Behandeln mit $LiAlH_4$ in Äther bilden sich Stigmastadien-(5.22*t*)-diol-(3 β .7 β) und geringe Mengen Stigmastadien-(5.22*t*)-diol-(3 β .7 α) (*Fie., Fie., Ch.*). Überführung in Stigmastadien-(5.22*t*)-diol-(3 β .7 β) durch Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Iso-propylalkohol: *Li.; Ha.*



3-Acetoxy-7-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{51}N_3O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-7-semicarbazono-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-cholestadien-(5.22*t*)-on-(7)-semicarbazon, 3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22*t*)-on-(7)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-stigmasta-5.22*t*-dien-7-one semicarbazone $C_{32}H_{51}N_3O_3$, Formel XII.

B. Aus 3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.22*t*)-on-(7) (*Schering-Kahlbaum A.G., Brit.P.* 467376 [1936]).

F: 226–228°.

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{29}H_{46}O_2$.

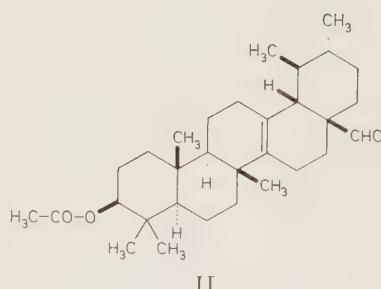
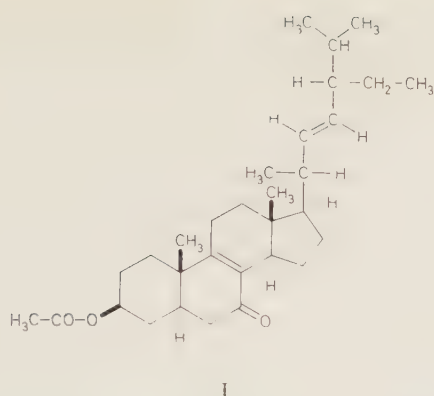
3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{48}O_3$.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-(5*tH*.14*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-5 α -gonen-(8), 3 β -Acetoxy-24 α_F -äthyl-5 α -cholestadien-(8.22*t*)-on-(7), (24*S*)-3 β -Acetoxy-24-äthyl-5 α -cholestadien-(8.22*t*)-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastadien-(8.22*t*)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -stigmasta-8.22*t*-dien-7-one $C_{31}H_{48}O_3$, Formel I.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von *O*-Acetyl- α -spinasterol (3 β -Acetoxy-5 α -stigmastadien-(7.22*t*)) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure. Erwärmen der neutralen Anteile des Reaktionsprodukts mit Äthanol und konz. wss. Salzsäure auf Siedetemperatur und Behandeln des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (*Stavely, Bollenback, Am. Soc.* **65** [1943] 1600, 1602; s. a. *Barton, Soc.* **1945** 813, 816).

Krystalle (aus Me.); F: 202–204° (*St., Bo.*). $[\alpha]_D^{25}$: -36° [$CHCl_3$; $p = 1$] (*St., Bo.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 252 $m\mu$ (*St., Bo.*).

Ein Semicarbazon ist nicht erhalten worden (*St., Bo.*).



10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl-1.2.3.4.4a.5.6.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.12b.13.14.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen $C_{29}H_{46}O_2$.

10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6a(11a)}$ -eicosahydro-picen $C_{31}H_{48}O_3$.

(4a *S*)-10c-Acetoxy-1c.2f.6b c.9.9.12a *c*-hexamethyl-4a*r*-formyl-(8a *tH*.12b *tH*.14b *cH*)- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-27-nor-ursen-(13)-al-(28)¹⁾, *O*-Acetyl-nor-chinovenolal, 3 β -acetoxy-27-norurs-13-en-28-al $C_{31}H_{48}O_3$, Formel II.

B. Durch Hydrierung von *O*-Acetyl-brenzchinovasäure-chlorid (3 β -Acetoxy-27-nor-ursen-(13)-säure-(28)-chlorid) in Xylol an Palladium/Bariumsulfat bei 150° (*Ruzicka, Marxer, Helv. 25* [1942] 1561, 1570).

Krystalle (aus Hexan); F: 170—173° [korr.].

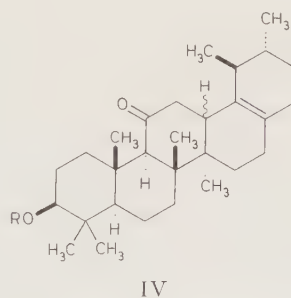
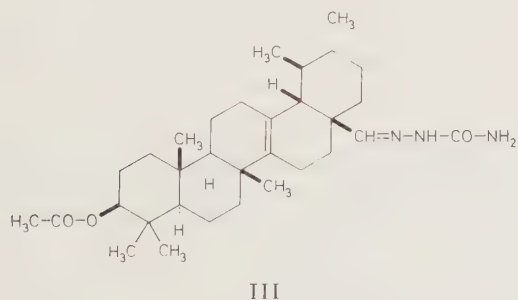
10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-semicarbazonomethyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen $C_{32}H_{51}N_3O_3$.

(4a *S*)-10c-Acetoxy-1c.2f.6b c.9.9.12a *c*-hexamethyl-4a*r*-semicarbazonomethyl-(8a *tH*.12b *tH*.14b *cH*)- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-27-nor-ursen-(13)-al-(28)-semicarbazom, 3 β -acetoxy-27-norurs-13-en-28-al semicarbazone $C_{32}H_{51}N_3O_3$, Formel III.

B. Aus 3 β -Acetoxy-27-nor-ursen-(13)-al-(28) (*Ruzicka, Marxer, Helv. 25* [1942] 1561, 1570).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + E.); F: 271—273° [korr.]. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° entsteht 27-Nor-ursen-(13)-ol-(3 β).



¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

10-Hydroxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen** $C_{29}H_{46}O_2$.

(**6aR**)-**10*t*-Hydroxy-13-oxo-1*t*.2*c*.6*a*r.6*b*t.9.9.12*a*t-heptamethyl-(8*a*c*H*.12*b*c*H*.14*a* ξ *H*)- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen**, **3 β -Hydroxy-28-nor-13 ξ -ursen-(17)-on-(11)¹⁾**, **3 β -hydroxy-28-nor-13 ξ -urs-17-en-11-one** $C_{29}H_{46}O_2$, Formel IV (R = H).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich dem nachstehend beschriebenen **Nor- α -amyrenonol** zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 5 [Cambridge 1957] S. 124).

B. Durch Erwärmen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit äthanol. KOH (J. Redel, Diss. [E.T.H. Zürich 1945] S. 60; Manson, Spring, Soc. 1951 3332, 3334).

Nadeln (aus A.) (*Ma.*, *Sp.*). F: 257—259° [unkorr.] (*Ma.*, *Sp.*), 245—248° [unkorr.] (*Re.*).

10-Acetoxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen $C_{31}H_{48}O_3$.

(**6aR**)-**10*t*-Acetoxy-13-oxo-1*t*.2*c*.6*a*r.6*b*t.9.9.12*a*t-heptamethyl-(8*a*c*H*.12*b*c*H*.14*a* ξ *H*)- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen**, **3 β -Acetoxy-28-nor-13 ξ -ursen-(17)-on-(11)¹⁾**, **3 β -acetoxy-28-nor-13 ξ -urs-17-en-11-one** $C_{31}H_{48}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich dem nachstehend beschriebenen **O-Acetyl-nor- α -amyrenonol** („Nor- α -amyrenonylacetat“) zu (s. die Bemerkung im vorangehenden Artikel).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-11-oxo-ursen-(12)-säure-(28) („Ketoacetylursolsäure“) mit Chinolin unter Kohlendioxyd auf 260° (J. Redel, Diss. [E.T.H. Zürich 1945] S. 59) oder unter Stickstoff auf Siedetemperatur (Manson, Spring, Soc. 1951 3332, 3334; s. a. R. Barth, Diss. [E.T.H. Zürich 1947] S. 49).

Krystalle (aus wss. A. oder aus Acn. + Me.); F: 216—217° [unkorr.] (*Ma.*, *Sp.*), 209—211° [unkorr.] (*Re.*). [α]_D: +37° [CHCl₃; c = 1] (*Ma.*, *Sp.*). Die Verbindung absorbiert im UV nicht selektiv (*Ma.*, *Sp.*, l. c. S. 3333).

Beim Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bei 0° ist eine Verbindung $C_{31}H_{48}O_4$ (F: 222°) erhalten worden (*Re.*; *Ma.*, *Sp.*).

3-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14-eicosahydro-picen, **3-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen**, $C_{29}H_{46}O_2$ und **4-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14-eicosahydro-picen**, **4-Hydroxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen** $C_{29}H_{46}O_2$.

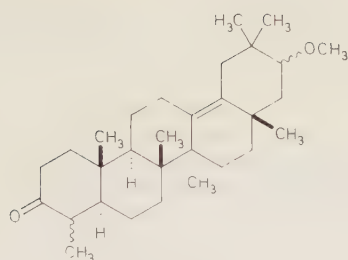
3-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen $C_{30}H_{48}O_2$ und **4-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

(**4aS**)-**3 ξ -Methoxy-10-oxo-2.2.4*a*r.6*a*t.6*b*c.9 ξ .12*a*c-heptamethyl-(8*a*t*H*.12*b*t*H*)- Δ^{14a} -eicosahydro-picen**, **21 ξ -Methoxy-23(oder 24)-nor-oleanen-(13(18))-on-(3)²⁾**, **21 ξ -methoxy-23(or 24)-norolean-13(18)-en-3-one** $C_{30}H_{48}O_2$, Formel V. und (**4aR**)-**4 ξ -Methoxy-10-oxo-2.2.4*a*r.6*a*t.6*b*c.9 ξ .12*a*c-heptamethyl-(8*a*t*H*.12*b*t*H*)- Δ^{14a} -eicosahydro-picen**, **22 ξ -Methoxy-23(oder 24)-nor-oleanen-(13(18))-on-(3)²⁾**, **22 ξ -methoxy-23(or 24)-norolean-13(18)-en-3-one** $C_{30}H_{48}O_2$, Formel VI.

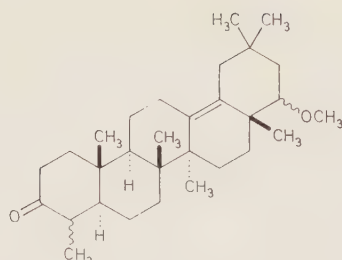
Eine Verbindung (Blättchen [aus Acn.]; F: 202°; Oxim $C_{30}H_{49}NO_2$, 21 ξ (oder 22 ξ)-Methoxy-23(oder 24)-nor-oleanen-(13(18))-on-(3)-oxim, Nadeln [aus Me.], F: 223°), der wahrscheinlich eine dieser Formeln zukommt, ist beim Erhitzen von Soja-sapogenol-D (21 ξ (oder 22 ξ)-Methoxy-oleanen-(13(18))-diol-(3 β .24) [E III 6 6500]) mit Kupfer-Pulver unter 4 Torr auf 280° erhalten worden (Tsuda, Kitagawa, B. 71 [1938] 1604, 1608).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

²⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.



V



VI

10-Hydroxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14.14a-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen $C_{29}H_{46}O_2$.

10-Acetoxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen $C_{31}H_{48}O_3$.

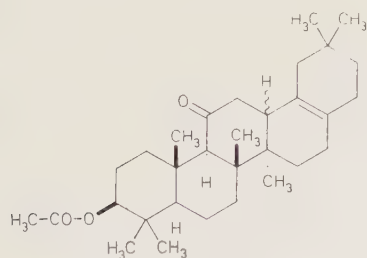
(6a *R*)-10*t*-Acetoxy-13-oxo-2.2.6a*r*.6b*t*.9.9.12a*t*-heptamethyl-(8a*cH*.12b*cH*.14a *ξ H*)- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-nor-13 ξ -oleanen-(17)-on-(11)¹⁾, 3 β -acetoxy-28-nor-13 ξ -olean-17-en-11-one $C_{31}H_{48}O_3$, Formel VII.

Diese Konstitution kommt wahrscheinlich dem nachstehend beschriebenen *O*-Acetyl-nor- β -amyrenonol zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (*Ruzicka, Jeger, Winter*, *Helv.* **26** [1943] 265, 271; *J. Simonsen, W. C. J. Ross*, *The Terpenes*, Bd. 5 [Cambridge 1957] S. 237, 238).

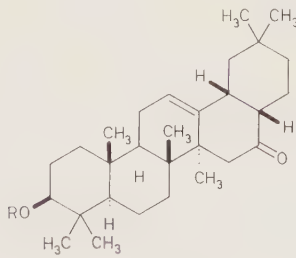
B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-11-oxo-oleanen-(12)-säure-(28) („Ketoacetyloleanolsäure“) in Chinolin (*Bilham, Kon, Ross*, *Soc.* **1942** 535, 539; *Ru., Je., Wi.*, l. c. S. 269, 278; *Manson, Spring*, *Soc.* **1951** 3332, 3334).

Nadeln (aus Me. oder aus $CHCl_3$ + Me.); F: 238–239° [unkorr.] (*Ma., Sp.*), 237–238° [korr.; im Hochvakuum] (*Ru., Je., Wi.*). $[\alpha]_D^{15-19}$: +50° [$CHCl_3$; c = 0,5] (*Ma., Sp.*); $[\alpha]_D$: +52° [$CHCl_3$; c = 1] (*Ru., Je., Wi.*). UV-Spektrum: *Ru., Je., Wi.*, l. c. S. 270.

Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° ist eine nicht identifizierte, mit 28-Nor-oleanen-(17)-ol-(3 β) nicht identische Verbindung vom F: 217–219° erhalten worden (*Bi., Kon, Ross*).



VII



VIII

10-Hydroxy-5-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-5-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{29}H_{46}O_2$.

(4a *S*)-10*c*-Hydroxy-5-oxo-2.2.6a*t*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-(4a*rH*.8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-28-nor-oleanen-(12)-on-(16)¹⁾, Norchinoscystenolon, 3 β -hydroxy-28-norolean-12-en-16-one $C_{29}H_{46}O_2$, Formel VIII (R = H).

Bezüglich der Konfiguration vgl. die entsprechende Angabe im folgenden Artikel.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-16-oxo-oleanen-(12)-säure-(28)-methylester („Acetoxy-keto-echinocystsäure-methylester“) mit äthanol. KOH (*White, Noller*, *Am. Soc.* **61** [1939] 983, 988). Weitere Bildungsweise s. im folgenden Artikel.

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

Krystalle (aus Me.); F: 230—233°; über eine bei 268—271° schmelzende Modifikation (?) s. *Wh.*, No. $[\alpha]_D^{25}$: —86,7°; $[\alpha]_{546}^{25}$: —106° [jeweils in Dioxan].

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit CrO_3 in Wasser, zuletzt bei Siedetemperatur, entsteht 28-Nor-oleanen-(12)-dion-(3.16).

10-Acetoxy-5-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{31}H_{48}O_3$.

(4a*S*)-10c-Acetoxy-5-oxo-2.2.6a*f*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-(4a*H*.8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-nor-oleanen-(12)-on-(16), 3 β -acetoxy-28-norolean-12-en-16-one $C_{31}H_{48}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

Konfiguration: *Djerassi, Osiecki, Closson*, Am. Soc. **81** [1959] 4587, 4592, 4599.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 16 α -Hydroxy-3 β -acetoxy-oleanen-(12)-säure-(28) („Monoacetyl-echinocystsäure“) in Essigsäure mit CrO_3 in Wasser, zuletzt bei Siedetemperatur (*White, Noller*, Am. Soc. **61** [1939] 983, 988).

Krystalle (aus Me.); F: 204—207°; $[\alpha]_D^{24}$: —55,9°; $[\alpha]_{546}^{24}$: —65,1° [jeweils in Dioxan] (*Wh.*, No.).

Beim Erwärmen mit Methanol und Schwefelsäure entsteht 3 β -Hydroxy-28-nor-oleanen-(12)-on-(16) (*Wh.*, No.). Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° wird Norechinocystenol-A (28-Nor-oleanen-(12)-ol-(3 β) [E III 6 2874]) erhalten (*Harris, Noller*, Am. Soc. **66** [1944] 1005).

19. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{48}O_2$

3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,

3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{30}H_{48}O_2$.

(10*S*)-3*t*-Hydroxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(1*E*:3*E*)-2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]-(5*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3 β -Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17 β -[(1*E*:3*E*)-2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]-5 β .10 α -gonen-(8), *ent*-3 β -Hydroxy-5 β .10 α .20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-lanosten-(8)-on-(21)¹⁾, 3 α -Hydroxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-euphen-(8)-on-(21)²⁾, 3 α -Hydroxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8)-on-(21)³⁾, *ent*-3 β -hydroxy-21.24 ξ -cyclo-5 β .10 α .20 ξ *H*-lanost-8-en-21-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel IX (R = H).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (s. die im Artikel 21.24 ξ -Cyclo-20 ξ *H*-tirucallen-(8)-ol-(3 α) (E III 6 2886) angegebene Literatur).

B. Durch Erhitzen von 3 α -Acetoxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 133° bis 136° [S. 1091]) oder von 3 α -Acetoxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 179—180° [S. 1091]) mit äthanol. KOH auf 205° bzw. auf Siedetemperatur (*Ruzicka et al.*, *Helv.* **30** [1947] 2119, 2124).

Nadeln (aus Me.); F: 195—196° [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D$: +92,5° [$CHCl_3$; c = 0,4].

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin wird 3 α -Acetoxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 133—136° [S. 1091]) erhalten.

3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{50}O_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(1*E*:3*E*)-2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]-(5*tH*)- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3 β -Acetoxy-5 β .10 α .20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-lanosten-(8)-on-(21), 3 α -Acetoxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-euphen-(8)-on-(21), 3 α -Acetoxy-20 ξ *H*-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8)-on-(21), *ent*-3 β -acetoxy-21.24 ξ -cyclo-5 β .10 α .20 ξ *H*-lanost-8-en-21-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

Diese Formeln kommen wahrscheinlich den beiden nachstehend beschriebenen Stereo-

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Lanostan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 1.

²⁾ Stellungsbezeichnung bei von Euphan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 2.

³⁾ Stellungsbezeichnung bei von Tirucallen abgeleiteten Namen s. S. 1222.

isomeren zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (vgl. die Bemerkung im vorangehenden Artikel).

a) Stereoisomeres vom F: 136°.

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren bei der Hydrierung von 3 α -Acetoxy-9 β .20 ξ H-21.24-cyclo-tirucalladien-(7.24)-on-(21) (F: 192–193° [S. 1222]) in einem Gemisch von Äthylacetat und Essigsäure an Platin (Ruzicka *et al.*, Helv. 30 [1947] 2119, 2124). Durch Erhitzen von 3 α -Hydroxy-20 ξ H-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 195–196° [S. 1090]) mit Acetanhydrid und Pyridin (Ru. *et al.*).

Krystalle (aus Me.); F: 133–136° [korr.; evakuierte Kapillare]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 295 m μ (Ru. *et al.*, l. c. S. 2120).

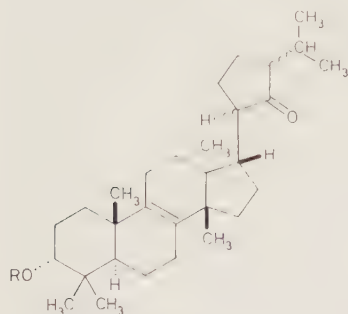
Beim Erhitzen mit äthanol. KOH auf 205° bildet sich 3 α -Hydroxy-20 ξ H-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 195–196° [S. 1090]). Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und Äthanol und anschliessend mit äthanol. Natriumäthylat auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin wird 3 α -Acetoxy-20 ξ H-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?) (F: 147–148° [E III 6 2887]) erhalten.

b) Stereoisomeres vom F: 180°.

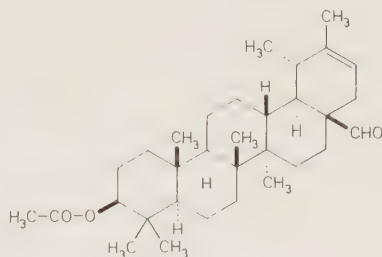
B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Me.); F: 179–180° [korr.; evakuierte Kapillare] (Ruzicka *et al.*, Helv. 30 [1947] 2119, 2124). $[\alpha]_D$: –114° [CHCl₃; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 295 m μ (Ru. *et al.*, l. c. S. 2120).

Beim Erhitzen mit äthanol. KOH auf Siedetemperatur entsteht 3 α -Hydroxy-20 ξ H-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8?)-on-(21) (F: 195–196° [S. 1090]).



IX



X

10-Hydroxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl-1.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12. β 12a.12b.13.14.14a.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^2 -eicosahydro-picen C₃₀H₄₈O₂.

10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^2 -eicosahydro-picen C₃₂H₅₀O₃.

(4a R)-10c-Acetoxy-11.2.6a.6b.9.9.12ac-heptamethyl-4ar-formyl-(8a.11.12b.11.14acH.14b.11H)- Δ^2 -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-18 α .19 β H-ursen-(20)-al-(28)¹⁾, 3 β -Acetoxy-taraxasten-(20)-al-(28)¹⁾, O-Acetyl-heterobetulinaledehyd, 3 β -acetoxytaraxast-20-en-28-al C₃₂H₅₀O₃, Formel X.

B. Aus O-Acetyl-heterobetulin (3 β -Acetoxy-taraxasten-(20)-ol-(28)) durch kurzes Erhitzen (8 min) mit Kupfer-Pulver auf 320° sowie durch Schütteln einer Lösung in Benzol mit CrO₃ in wss. Essigsäure (Lardelli *et al.*, Helv. 31 [1948] 1159, 1160).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 266–267° [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D$: +53° [CHCl₃; c = 1].

Überführung in Heterolupeol (Taraxasten-(20)-ol-(3 β)) durch Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und Äthanol und mit äthanol. Natriumäthylat: La. *et al.*

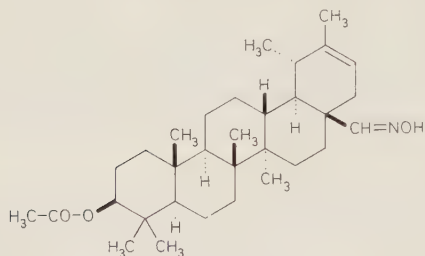
¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan und von Taraxastan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formohydroximoyl- Δ^2 -eicosahydro-picen $C_{32}H_{51}NO_3$.

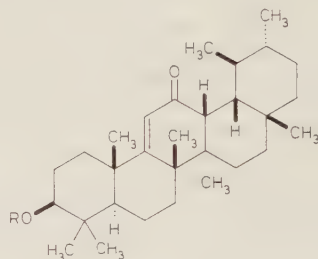
(4a *R*)-10c-Acetoxy-1t.2.6a f.6b c.9.9.12a c-heptamethyl-4a r-formohydroximoyl-(8a tH.12b tH.14a cH.14b tH)- Δ^2 -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-18 α .19 β H-ursen-(20)-al-(28)-oxim, 3 β -Acetoxy-taraxasten-(20)-al-(28)-oxim, 3 β -acetoxytaraxast-20-en-28-al oxime $C_{32}H_{51}NO_3$, Formel XI.

B. Aus 3 β -Acetoxy-taraxasten-(20)-al-(28) (Lardelli et al., Helv. **31** [1948] 1159, 1161).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 253–255° [korrr.; evakuierte Kapillare].



XI



XII

10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.14.14a.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{30}H_{48}O_2$.

(4a *R*)-10c-Hydroxy-14-oxo-1c.2t.4a r.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.14a cH.14b cH)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-ursen-(9(11))-on-(12)¹⁾, Iso- α -amyrenonol, 3 β -hydroxyurs-9(11)-en-12-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XII (R = H).

Bezüglich der Konfiguration vgl. die entsprechende Angabe im folgenden Artikel.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Benzoyloxy-ursen-(9(11))-on-(12) bzw. von 3 β -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12) mit äthanol. KOH (Seymour, Sharples, Spring, Soc. **1939** 1075, 1078; McLean, Silverstone, Spring, Soc. **1951** 935, 937).

Nadeln (aus wss. A. oder wss. Acn.); F: 241–242° [unkorr.] (McL., Si., Sp.), 236–238° (Sey., Sh., Sp.). $[\alpha]_D^{25}$: +72° bis +75° [$CHCl_3$; c = 2] (McL., Si., Sp.); $[\alpha]_D^{19.5}$: +72,4° [$CHCl_3$; c = 1] (Sey., Sh., Sp.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 250 m μ (Sey., Sh., Sp., l. c. S. 1078). In Chloroform leicht löslich, in Aceton mässig löslich (Sey., Sh., Sp.).

Die Konstitution und Konfiguration einer von McLean, Ruff, Spring (Soc. **1951** 1093, 1095) als Iso- α -amyrenonol-II bezeichneten, aus O-Benzoyl- α -amyradienol (3 β -Benzoyloxy-ursadien-(9(11).12)) durch Erwärmen mit wss. H_2O_2 und Essigsäure und Erhitzen des erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. KOH hergestellten Verbindung (F: 211–212° [unkorr.]; $[\alpha]_D$: –15,5° [$CHCl_3$]; O-Acetyl-Derivat $C_{32}H_{50}O_3$, F: 200° bis 202° [unkorr.], $[\alpha]_D^{16}$: +14° [$CHCl_3$]; O-Benzoyl-Derivat $C_{37}H_{52}O_3$, F: 242° [unkorr.], $[\alpha]_D^{16}$: +21° [$CHCl_3$]), für die ebenfalls die Formulierung als 3 β -Hydroxy-ursen-(9(11))-on-(12) in Betracht gezogen worden ist (J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 4 [Cambridge 1957] S. 143, 144), bleibt ungewiss.

10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4a *R*)-10c-Acetoxy-14-oxo-1c.2t.4a r.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.14a cH.14b cH)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12), O-Acetyl-iso- α -amyrenonol, 3 β -acetoxyurs-9(11)-en-12-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

Konfiguration: Djerassi, Osiecki, Closson, Am. Soc. **81** [1959] 4587, 4597, 4600.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-ursen-(9(11))-on-(12) mit Acetanhydrid und Pyridin (Seymour, Sharples, Spring, Soc. **1939** 1075, 1078). Neben geringeren Mengen 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-on-(11) bei 14-tägigem Behandeln von O-Acetyl- α -amyradienol (3 β -Acetoxy-ursadien-(9(11).12)) mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bei 2° (McLean, Ruff, Spring, Soc. **1951** 1093, 1095; s. a. Spring, Vickerstaff, Soc. **1937** 249, 251).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me. oder aus Bzl. + Me.) (Easton, Spring, Soc. **1955** 2120,

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

2123; McLean, Silverstone, Spring, Soc. 1951 935, 937). F: 290,5—293° [korrr.; evakuierte Kapillare] (Kaye, Fieser, Fieser, Am. Soc. 77 [1955] 5936, 5938), 285—288° (Ea., Sp.), 284—286° [unkorr.; Zers.] (McL., Si., Sp.), 282—284° [korrr.] (Ruzicka et al., Helv. 30 [1947] 140, 144 Anm. 2). $[\alpha]_D^{16}$: +87° [CHCl₃; c = 2] (McLean, Ruff, Spring, Soc. 1951 1093, 1095, 1096); $[\alpha]_D^{18}$: +83° [CHCl₃; c = 2] (McL., Si., Sp.); $[\alpha]_D$: +82° [CHCl₃; c = 1] (Ea., Sp.); +84,5° [CHCl₃; c = 1] (Ru. et al.); $[\alpha]_D$: +92,2° [CHCl₃; c = 2] (Kaye, Fie., Fie.); $[\alpha]_D$: +101° [Dioxan; c = 0,1] (Djerassi, Osiecki, Closson, Am. Soc. 81 [1959] 4587, 4600).

Bei 24-stdg. Erhitzen mit SeO₂ (4—6 Mol) in Essigsäure sind O-Acetyl-iso- α -amyradienonol (β 3-Acetoxy-D-friedo-ursadien-(9(11).14)-on-(12) [S. 1223]) (Ruzicka et al., Helv. 30 [1947] 140, 144) und vermutlich auch O-Acetyl-iso- α -amyradienonol-II (β 3-Acetoxy-13 α .27-cyclo-ursen-(9(11).-on-(12) [S. 1226]) (Easton, Spring, Soc. 1955 2120, 2123), bei 2-stdg. Erhitzen mit SeO₂ in Essigsäure ist nur O-Acetyl-iso- α -amyradienonol (Laird, Spring, Stevenson, Soc. 1961 2638, 2641) erhalten worden.

10-Hydroxy-5-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-5-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₀H₄₈O₂.

Über die Konstitution und Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. Klyne, Stokes, Soc. 1954 1979, 1982; Laird, Spring, Stevenson, Am. Soc. 82 [1960] 4108.

a) (4a S)-10c-Hydroxy-5-oxo-1c.2f.4ar.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.-14b cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β 3-Hydroxy-ursen-(12)-on-(16)¹⁾, Breinonol-B, β 3-hydroxyurs-12-en-16-one C₃₀H₄₈O₂, Formel I (R = H).

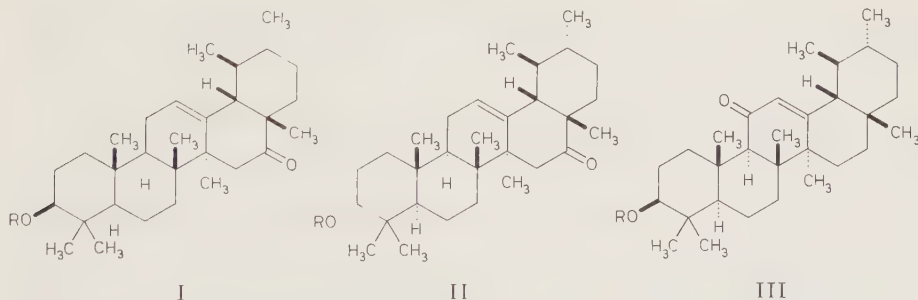
B. Durch Erwärmen von β 3-Acetoxy-ursen-(12)-on-(16) mit methanol. KOH (Büchi, Jeger, Ruzicka, Helv. 29 [1946] 442, 447). Neben grösseren Mengen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von Breindion (Ursen-(12)-dion-(3.16)) mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol (Morice, Simpson, Soc. 1942 201; Bü., Je., Ru., l. c. S. 446). Bildungsweisen des Acetyl-Derivats s. u. und S. 1094.

Krystalle (aus Me. oder aus CHCl₃ + Me.); F: 226—227° [unkorr.] (Mo., Si.), 224° bis 225° [korrr.] (Bü., Je., Ru.). $[\alpha]_D^{18}$: +48° [CHCl₃; c = 3] (Mo., Si.).

b) (4a S)-10f-Hydroxy-5-oxo-1c.2f.4ar.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.-14b cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β 3-Hydroxy-ursen-(12)-on-(16)¹⁾, Breinonol-A, β 3-hydroxyurs-12-en-16-one C₃₀H₄₈O₂, Formel II (R = H).

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Me. oder aus CHCl₃ + Me.); F: 208—209° [unkorr.] (Morice, Simpson, Soc. 1942 198, 201), 204—204,5° [korrr.] (Büchi, Jeger, Ruzicka, Helv. 29 [1946] 442, 446). $[\alpha]_D^{17}$: +37° [CHCl₃; c = 2] (Mo., Si.).



10-Acetoxy-5-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₂H₅₀O₃.

a) (4a S)-10c-Acetoxy-5-oxo-1c.2f.4ar.6a f.6b c.9.9.12a c-octamethyl-(8a tH.12b tH.-14b cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β 3-Acetoxy-ursen-(12)-on-(16), O-Acetyl-breinonol-B, β 3-acetoxyurs-12-en-16-one C₃₂H₅₀O₃, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von β 3-Hydroxy-ursen-(12)-on-(16) mit Acetanhydrid und Pyridin (Morice, Simpson, Soc. 1942 198, 202; Büchi, Jeger, Ruzicka, Helv. 29 [1946] 442, 446).

¹⁾ Stellungenbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-ol-(16 β) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (Bü., Je., Ru., Helv. **29** 447; Laird, Spring, Stevenson, Am. Soc. **82** [1960] 4108). Durch partielle Hydrierung von Breindion (Ursen-(12)-dion-(3.16)) in Essigsäure an Platin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Bü., Je., Ru., Helv. **29** 447).

Nadeln (aus Me. oder aus CHCl₃ + Me.); F: 212–213° [unkorr.] (Mo., Si.), 210° bis 212° (Laird, Sp., St.), 206–207° [korr.] (Bü., Je., Ru., Helv. **29** 447). $[\alpha]_D^{22}$: +46° [CHCl₃; c = 1] (Mo., Si.); $[\alpha]_D$: +47° [CHCl₃; c = 1] (Bü., Je., Ru., Helv. **29** 447; Laird, Sp., St.).

Beim Erhitzen mit SeO₂ in Dioxan auf 200° entsteht in geringer Menge eine Verbindung C₃₂H₄₈O₄ (gelbe Krystalle; F: 240–241° [unkorr.; evakuierte Kapillare]; $[\alpha]_D$: +181° [CHCl₃]; vermutlich 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-dion-(15.16)) (Büchi, Jeger, Ruzicka, Helv. **29** 448, **31** [1948] 139). Beim Erhitzen mit CrO₃ (Überschuss) in wasserhaltiger Essigsäure bildet sich eine Verbindung C₃₂H₄₆O₅ (gelbe Krystalle. F: 251–254° [korr.]; $[\alpha]_D$: +153° [CHCl₃], λ_{max} [A.]: 235 m μ und 340 m μ ; vermutlich 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-trion-(11.15.16)), die durch Erwärmen mit Methanol und konz. wss. Salzsäure in eine Verbindung C₃₀H₄₄O₄ (gelbe Krystalle [aus CHCl₃ + Me.]; F: 255–257° [korr.]; $[\alpha]_D$: –22° [CHCl₃]; vermutlich 3 β -Hydroxy-ursen-(12)-trion-(11.15.16)), durch Schütteln mit methanol. KOH und wss. H₂O₂ in eine als Dimethylester C₃₂H₅₀O₆ (F: 208–208,5° [korr.]; $[\alpha]_D$: –22° [CHCl₃]; vermutlich 3 β -Hydroxy-11-oxo-15.16-seco-ursen-(12)-disäure-(15.16)-dimethylester) und als Acetyl-Derivat des Anhydrids C₃₂H₄₆O₆ (Krystalle [aus CHCl₃ + Me.]; F: 216–217° [korr.]; $[\alpha]_D$: +10° [CHCl₃]; vermutlich 3 β -Acetoxy-11-oxo-15.16-seco-ursen-(12)-disäure-(15.16)-anhydrid) charakterisierte amorphe Hydroxydicarbonsäure übergeführt wird (Bü., Je., Ru., Helv. **31** 141). Beim Erhitzen mit Hydrazin und äthanol. Natriumäthylat auf 250° entsteht Ursen-(12)-ol-(3 β) (Laird, Sp., St.).

b) (4a*S*)-10*t*-Acetoxy-5-oxo-1*c*.2*t*.4*a*r.6*a*f.6*b*c.9.9.12*a*c-octamethyl-(8*a*t*H*.12*b*t*H*.-14*b*c*H*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 α -Acetoxy-ursen-(12)-on-(16), *O*-Acetyl-breïnnon-ol-A, 3 α -acetoxyurs-12-en-16-one C₃₂H₅₀O₃, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 α -Hydroxy-ursen-(12)-on-(16) mit Acetanhydrid und Pyridin (Morice, Simpson, Soc. **1942** 198, 202; Büchi, Jeger, Ruzicka, Helv. **29** [1946] 442, 446).

Krystalle (aus wss. Me. oder aus CHCl₃ + Me.), F: 133–135° [unkorr.] (Mo., Si.), 132–133° [korr.] (Bü., Je., Ru.). $[\alpha]_D^{22}$: –13° [CHCl₃; c = 1] (Mo., Si.).

Beim Erhitzen mit Hydrazin und äthanol. Natriumäthylat auf 250° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 3 α -Acetoxy-ursen-(12) (Bü., Je., Ru., l. c. S. 448).

10-Hydroxy-13-oxo-1.2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-octamethyl-1.2.3.4.4*a*.5.6.6*a*.6*b*.7.8.8*a*.9.10.11.-12.12*a*.12*b*.13.14*b*-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-1.2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₀H₄₈O₂.

(4*a*R)-10*c*-Hydroxy-13-oxo-1*c*.2*t*.4*a*r.6*a*f.6*b*c.9.9.12*a*c-octamethyl-(8*a*t*H*.12*b*t*H*.-14*b*c*H*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-ursen(12)-on-(11)¹⁾, α -Amyrenonol, 3 β -hydroxyurs-12-en-11-one C₃₀H₄₈O₂, Formel III (R = H) (H 6 594; dort als Oxy- α -amyrin bezeichnet).

B. Durch Eintragen einer Lösung von CrO₃ in wss. Essigsäure (85%ig) in eine heisse Suspension von *O*-Benzoyl- α -amyrin (3 β -Benzoyloxy-ursen-(12)) in Essigsäure und Erwärmen des erhaltenen 3 β -Benzoyloxy-ursen-(12)-ons-(11) mit äthanol. KOH (Spring, Vickerstaff, Soc. **1937** 249, 250).

Krystalle (aus Bzl. + PAe. oder aus Bzn.); F: 208° (Spring, Vickerstaff, Soc. **1937** 249, 251), 206–208° [korr.] (Ruzicka, Leuenberger, Schellenberg, Helv. **20** [1937] 1271, 1278). UV-Absorptionsmaxima (A.): 250 m μ und 315 m μ (Sp., Vi., Soc. **1937** 251).

Beim Erhitzen mit Bleicherde in Xylol (Ruzicka, Volli, Jeger, Helv. **28** [1945] 1628, 1631), beim Schütteln einer äther. Lösung mit P₂O₅ (Ewen, Gillam, Spring, Soc. **1944** 28, 30) sowie bei schnellem Eintragen in eine Suspension von PCl₅ in Benzin und 12-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches (Spring, Vickerstaff, Soc. **1937** 249, 251) entsteht

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

α -Amyradienon-II (5(4 $\rightarrow$ 3)-Abeo-ursadien-(3(5).12)-on-(11) [E III 7 2043]). Beim langsamen Eintragen in eine Suspension von PCl_5 in Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Siedetemperatur sind α -Amyradienon-I (5(4 $\rightarrow$ 3)-Abeo-ursadien-(3.12)-on-(11) [E III 7 2044]) sowie in geringeren Mengen α -Amyradienon-II und eine Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (F: 210° [korr.]) erhalten worden (Sp., Vi., Soc. 1937 251; Ruzicka, Jeger, Volli, Helv. 28 1945] 767, 769; Ru., Vo., Je.; Allan et al., Soc. 1955 3371, 3375).

Überführung in Ursen-(12)-dion-(3.11) („ α -Amyronoxyd“) durch Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure: Spring, Vickerstaff, Soc. 1934 1859, 1861.

Bildung geringer Mengen α -Amyrin (Ursen-(12)-ol-(3 β)) bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin: Ruzicka, Leuenberger, Schellenberg, Helv. 20 [1937] 1271, 1279. Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol bilden sich Ursen-(12)-diol-(3 β .11 α) (Kristalle [aus Acn.]; F: $231-232^\circ$ [unkorr.; Zers.]; $[\alpha]_D: +48^\circ$ [CHCl_3] und Ursen-(12)-diol-(3 β .11 β) (amorph; $[\alpha]_D: +108^\circ$ [CHCl_3]) (Corsano, Piancatelli, Ann. Chimica 55 [1965] 742, 744, 751; vgl. Ewen, Spring, Vickerstaff, Soc. 1939 1303, 1304); beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol in konzentrierter Lösung ist Dehydro- α -amyrenol (Ursadien-(9(11).12)-ol-(3 β)) erhalten worden (Sp., Vi., Soc. 1937 251; Ewen, Sp., Vi., l. c. S. 1306; Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. 22 [1939] 767, 775; Co., Pi., l. c. S. 747, 748 Anm. 12, 753). Beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure entsteht α -Amyradienon-III (5-Methyl-3 ξ H.5 β -5(4 $\rightarrow$ 3)-abeo-25-nor-ursadien-(9.12)-on-(11) [E III 7 2042]) (Ewen, Gi., Sp.; Allan et al., l. c. S. 3376).

Bei 2-tägigem Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und anschliessendem Behandeln mit Eis und wss. HCl bildet sich 11-Methylen-ursen-(12)-ol-(3 β) [E III 6 3141] (Ru., Mü., Sch., l. c. S. 777).

10-Acetoxy-13-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{11} -eicosahydro-picen $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$.

(4aR)-10c-Acetoxy-13-oxo-1c.2t.4aR.6a.t.6b.c.9.9.12a-c-octamethyl-(8a.tH.12b.tH. $\neq$ 14b.cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-on-(11), O-Acetyl- α -amyrenonol, 3 β -acetoxyurs-12-en-11-one $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$, Formel III (R = CO-CH $_3$) auf S. 1093 (H 6 594; E II 6 569).

B. Neben anderen Verbindungen aus O-Acetyl- α -amyradienol (3 β -Acetoxy-ursadien-(9(11).12)) bei 14-tägigem Behandeln mit Peroxybenzoesäure in Chloroform bei 2° (McLean, Ruff, Spring, Soc. 1951 1093, 1095; s. a. Spring, Vickerstaff, Soc. 1937 249, 251) sowie beim 15-stdg. Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Ozon und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. Essigsäure (Ewen, Spring, Soc. 1940 1196, 1197; McL., Ruff, Sp., l. c. S. 1094). Durch Erhitzen von 9-Hydroxy-3 β -acetoxy-9 ξ -ursen-(12)-on-(11) (F: $315-317^\circ$) mit methanol. KOH auf 175° bzw. auf 210° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin bzw. mit Acetanhydrid (Beaton et al., Soc. 1955 2606, 2608; Ruzicka et al., Helv. 28 [1945] 199, 208).

Kristalle (aus CHCl_3 + Me. oder aus E.); F: $285-286^\circ$ [korr.; evakuierte Kapillare] (Ru. et al.), 285° (Bea. et al.), $284-287^\circ$ (Corsano, Piancatelli, Ann. Chimica 55 [1965] 742, 750), 276° (McL., Ruff, Sp.), $275-276^\circ$ (Ewen, Sp.). $[\alpha]_D^{25}: +96^\circ$ [CHCl_3 ; c = 0,7] (McL., Ruff, Sp.); $[\alpha]_D: +98^\circ$ [CHCl_3 ; c = 1] (Bea. et al.); $[\alpha]_D: +93^\circ$ [CHCl_3 ; c = 1] (Ru. et al.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 248 m μ (Ru. et al., l. c. S. 203; Bea. et al.).

Bei der Hydrierung in Essigsäure (Suspension) an Platin bei 60° sind geringe Mengen O-Acetyl- α -amyrin (3 β -Acetoxy-ursen-(12)) erhalten worden (Ruzicka, Leuenberger, Schellenberg, Helv. 20 [1937] 1271, 1278).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (Ru. et al.).

10-Hydroxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10. $\neq$ 11.12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$.

10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{11} -eicosahydro-picen $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$.

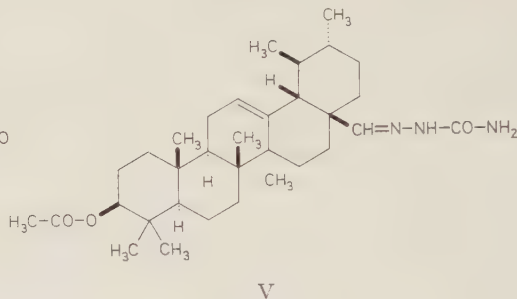
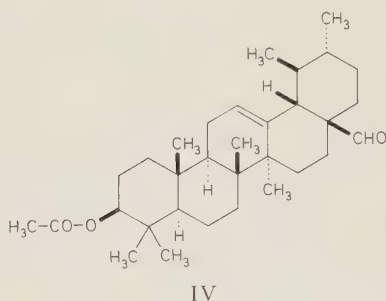
(4aS)-10c-Acetoxy-1c.2t.6a.t.6b.c.9.9.12a-c-heptamethyl-4aR-formyl-(8a.tH.12b.tH. $\neq$ 14b.cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-al-(28)¹⁾, O-Acetyl-ursolaldehyd, 3 β -acetoxyurs-12-en-28-al $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$, Formel IV.

B. Durch Hydrierung von O-Acetyl-ursolsäure-chlorid (3 β -Acetoxy-ursen-(12)-

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

säure-(28)-chlorid) in Nylol an Palladium/Bariumsulfat bei 150–170° (Goodson, Soc. 1938 999, 1000).

Nadeln (aus Bzn.); F: 244° [korrr.; nach Sintern bei 236°]. $[\alpha]_D^{25} + 71,4^\circ$ [Bzl.; c = 2].



10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-1*c*.2*t*.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-heptamethyl-4*a**r*-semicarbazonomethyl-(8*a**t**H*.12*b**t**H*.14*b**c**H*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-al-(28)-semicarbazon, 3 β -acetoxyurs-12-en-28-al semicarbazone $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel V.

B. Aus 3 β -Acetoxy-ursen-(12)-al-(28) (Goodson, Soc. 1938 999, 1000).

Nadeln (aus wss. A.); F: 264–267° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25} + 50,7^\circ$ [A.; c = 1].

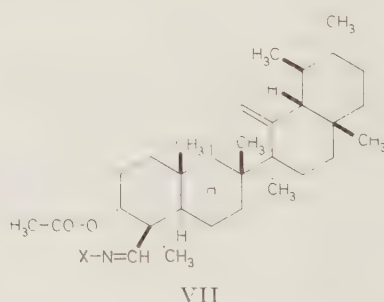
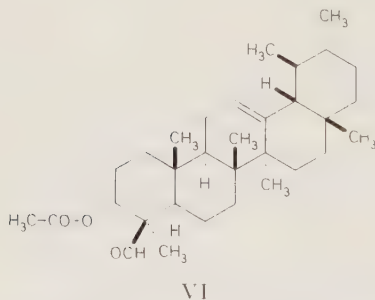
Überführung in α -Amyrin (Ursen-(12)-ol-(3 β)) durch Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 200°; Goo.

3-Hydroxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.14.14a.14b-eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{30}H_{48}O_2$.

3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4*aR*)-3*c*-Acetoxy-4*c*.6*a**t*.6*b**c*.8*a**t*.11*c*.12*t*.14*b**t*-heptamethyl-4*t*-formyl-(4*a**r**H*.12*a**t**H*.14*a**c**H*)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 α -Acetoxy-ursen-(12)-al-(24)¹⁾, *O*-Acetyl- β -boswellinaldehyd, 3 α -acetoxyurs-12-en-24-al $C_{32}H_{50}O_3$, Formel VI.

Über diese Verbindung s. im folgenden Artikel.



3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formohydroximoyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{51}NO_3$.

(4*aR*)-3*c*-Acetoxy-4*c*.6*a**t*.6*b**c*.8*a**t*.11*c*.12*t*.14*b**t*-heptamethyl-4*t*-formohydroximoyl-(4*a**r**H*.12*a**t**H*.14*a**c**H*)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 α -Acetoxy-ursen-(12)-al-(24)-oxim, 3 α -acetoxyurs-12-en-24-al oxime $C_{32}H_{51}NO_3$, Formel VII (X = OH).

B. Durch Hydrierung von *O*-Acetyl- β -boswellinsäure-chlorid (3 α -Acetoxy-ursen-(12)-säure-(24)-chlorid) in Toluol an Palladium/Bariumsulfat bei Siedetemperatur und Erwärmen des erhaltenen *O*-Acetyl- β -boswellinaldehyds (3 α -Acetoxy-ursen-(12)-al-(24));

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

nicht krystallin) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol (*Ruzicka, Wirz*, *Helv.* **22** [1939] 948, 950).

Krystalle (aus Me.); F: 226° [korr.] (*Ru., Wirz*).

3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-semicarbazonomethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(**4aR**)-3c-Acetoxy-4c.6af.6bc.8af.11c.12f.14bf-heptamethyl-4f-semicarbazonomethyl-(**4aH.12aH.14aH**)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 α -Acetoxy-ursen-(12)-al-(24)-semicarbazon, 3 α -acetoxyurs-12-en-24-al semicarbazone $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel VII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus O-Acetyl- β -boswellinaldehyd (3 α -Acetoxy-ursen-(12)-al-(24); Rohprodukt; s. im vorangehenden Artikel) (*Ruzicka, Wirz*, *Helv.* **22** [1939] 948, 950).

Nadeln (aus Me.), F: 281—284° [korr.; Zers.].

Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 200° ist α -Amyrin (Ursen-(12)-ol-(3 β)) erhalten worden.

10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.14.14a.14b-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

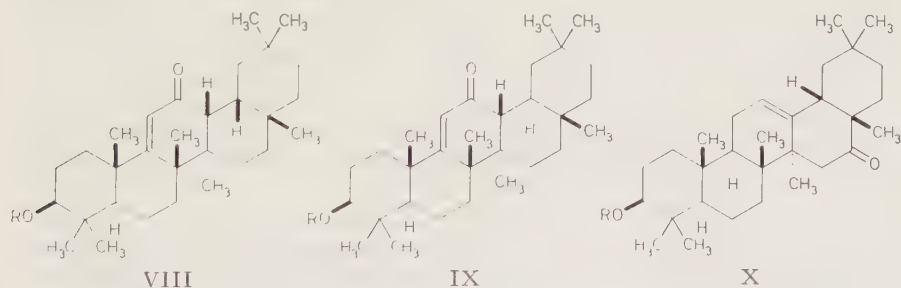
a) (**4aR**)-10c-Hydroxy-14-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(**8afH.14aH.14bcH**)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-oleanen-(9(11))-on-(12)¹⁾, Iso- β -amyrenonol, 3 β -hydroxyolean-9(11)-en-12-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-oleanen-(9(11))-on-(12) mit äthanol. KOH (*Picard, Sharples, Spring*, *Soc.* **1939** 1045, 1047; *Budziarek et al.*, *Soc.* **1951** 3019, 3023).

Krystalle (aus Me. oder wss. Me.); F: 249—250° [korr.] (*Bu. et al.*), 232—233° [unkorr.] (*Pi., Sh., Sp.*). [α]_D: +57,5° [CHCl₃; c = 1,5] (*Bu. et al.*).

b) (**4aR**)-10c-Hydroxy-14-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(**8afH.14aH.14btH**)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-18 α -oleanen-(9(11))-on-(12)¹⁾, 3 β -hydroxy-18 α -olean-9(11)-en-12-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel IX (R = H).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 318—320°; [α]_D: +138° [CHCl₃]) s. *Allan, Spring*, *Soc.* **1955** 2125, 2130.



10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

a) (**4aR**)-10c-Acetoxy-14-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(**8afH.14aH.14bcH**)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(9(11))-on-(12), O-Acetyl-iso- β -amyrenonol, 3 β -acetoxyolean-9(11)-en-12-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von O-Acetyl- β -amyranonol (3 β -Acetoxy-oleananon-(12)) in Essigsäure mit Brom in HBr enthaltender Essigsäure bei 40° (*Picard, Sharples, Spring*, *Soc.* **1939** 1045, 1047; *Budziarek et al.*, *Soc.* **1951** 3019, 3023). Durch Erwärmen von 11 β -Brom-3 β -acetoxy-oleananon-(12) („Brom- β -amyranonylacetat“) mit Essigsäure (*Seymour, Spring*, *Soc.* **1941** 319).

Tafeln (aus Acn. oder wss. Acn.); F: 290—291,5° [korr.] (*Bu. et al.*, l. c. S. **3023**), 289—290° [unkorr.] (*Pi., Sh., Sp.*), 286—287° (*Sey., Sp.*). [α]_D²⁰: +73,7° [CHCl₃; c = 1] (*Pi., Sh., Sp.*); [α]_D: +61,5° [CHCl₃; c = 1] (*Bu. et al.*). UV-Absorptionsmaxima (A.): 247 m μ und 328 m μ (*Pi., Sh., Sp.*), 248 m μ (*Sey., Sp.*).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

Beim Erhitzen mit SeO_2 in Dioxan auf 200° erfolgt keine Veränderung (*Ruzicka, Jeger, Norymberski*, *Helv.* **25** [1942] 457, 459 Anm. 5). Bei 20-stdg. bzw. 48-stdg. Erhitzen mit SeO_2 in Essigsäure (*Green et al.*, *Soc.* **1944** 527, 531; *Bu. et al.*, *l. c.* S. 3024), beim Erwärmen mit Brom in Essigsäure (*Gr. et al.*, *l. c.* S. 532) sowie beim Erwärmen mit Brom in HBr enthaltender Essigsäure (*Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **28** [1945] 209, 212; *Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **33** [1950] 700) entsteht *O*-Acetyl-iso- β -amyradienonol (β -Acetoxy-D-friedo-oleanadien-(9(11).14)-on-(12) [S. 1225]). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin bildet sich β -Acetoxy-oleanen-(9(11)) (E III 6 2894) (*Je., Ru.*, *l. c.* S. 211; *Bu. et al.*). Beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid wird β -Acetoxy-oleanadien-(9(11).12) (E III 6 3138) erhalten (*Pi., Sh., Sp.*).

b) (4aR)-10c-Acetoxy-14-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8aH.14acH.-14bH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Acetoxy-18 α -oleanen-(9(11))-on-(12), β -acetoxy-18 α -olean-9(11)-en-12-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 261–263°; $[\alpha]_D$: +145° [CHCl₃]) s. *Allan, Spring*, *Soc.* **1955** 2125, 2130.

10-Hydroxy-5-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-5-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{30}H_{48}O_2$.

(4aS)-10c-Hydroxy-5-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8aH.12bH.14bCH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Hydroxy-oleanen-(12)-on-(16)¹⁾, Manilaonol, β -hydroxy-olean-12-en-16-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch partielle Hydrierung von Maniladien (Oleanen-(12)-dion-(3.16)) in Essigsäure an Platin (*Jeger, Montavon, Ruzicka*, *Helv.* **29** [1946] 1124, 1126).

Nadeln (aus CHCl₃ + Me.); F: 214–215° [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D$: +43,5° [CHCl₃; c = 1].

Überführung in β -Amyrin (Oleanen-(12)-ol-(3 β)) durch Erhitzen mit Hydrazin und methanol. Natriummethylat auf 230°; *Je., Mo., Ru.*

10-Acetoxy-5-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4aS)-10c-Acetoxy-5-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8aH.12bH.14bCH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(16), *O*-Acetyl-manilaonol, β -acetoxy-olean-12-en-16-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (*Jeger, Montavon, Ruzicka*, *Helv.* **29** [1946] 1124, 1126). Durch Behandeln von β -Acetoxy-oleanen-(12)-ol-(16 β) („Maniladiol-monoacetat“) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (*Je., Mo., Ru.*, *l. c.* S. 1127).

Nadeln (aus CHCl₃ + Me.); F: 232–233° [korr.; im Vakuum]. $[\alpha]_D$: +26° [CHCl₃; c = 1].

10-Hydroxy-6-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-6-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{30}H_{48}O_2$.

(4aR)-10c-Hydroxy-6-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8aH.12bH.14bCH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Hydroxy-oleanen-(12)-on-(15)¹⁾, β -hydroxy-olean-12-en-15-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XI (R = H) (in der Literatur auch als β -Ketoskimmiol bezeichnet).

B. Durch Erwärmen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit methanol. KOH (*Takeda*, *J. pharm. Soc. Japan* **62** [1942] 390, 395; *dtsh. Ref. S.* 114, 116; *C. A.* **1951** 4696).

Nadeln (aus wss. A.); F: 179–181°. $[\alpha]_D^{25}$: +13,8° [CHCl₃; c = 0,4]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Überführung in Oleanen (12) dion (3.15) (E III 7 3759) durch Behandlung mit CrO₃ in Essigsäure; *Ta.* Beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol entsteht Oleanen-(12)-diol (β .15 α).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

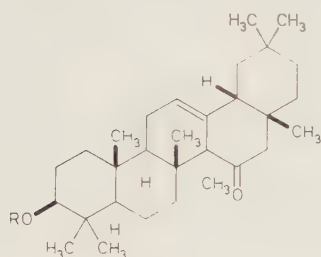
10-Acetoxy-6-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4*aR*)-10*c*-Acetoxy-6-oxo-2.2.4*a**r*.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*b*cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(15), 3 β -acetoxyolean-12-en-15-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

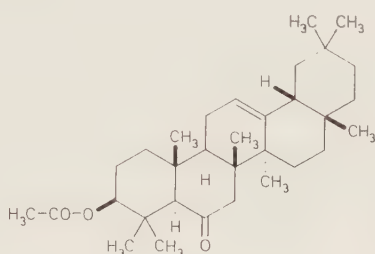
B. Durch Erwärmen einer Lösung von 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-ol-(15 α) („ β -Acetoxy-skimmol“) in Essigsäure und Benzol mit CrO₃ in Essigsäure auf 50° (Takeda, J. pharm. Soc. Japan **62** [1942] 390, 395; dtsh. Ref. S. 114, 116; C.A. **1951** 4696).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me., aus Bzl. oder aus Bzl. + PAe.); F: 278–280° (Beaton *et al.*, Soc. **1955** 2131, 2136), 278–279° (Ta.), 274–277° (Brooks, Soc. **1955** 1675, 1677). $[\alpha]_D^{20}$: +27° [CHCl₃; c = 1] (Bea. *et al.*); $[\alpha]_D^{25}$: +15° [CHCl₃; c = 1] (Br.); $[\alpha]_D^{25}$: +4,1° [CHCl₃; c = 1] (Ta.). In Chloroform und Äthylacetat löslich, in Petroläther, Aceton, Methanol, Äthanol und Benzol in der Wärme löslich, in Äther schwer löslich (Ta.).

Beim Erhitzen mit Natrium und Amylalkohol entsteht Oleanen-(12)-diol-(3 β .15 α) (Ta.).



XI



XII

10-Hydroxy-8-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-8-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.**10-Acetoxy-8-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen** $C_{32}H_{50}O_3$.

(4*aR*)-10*c*-Acetoxy-8-oxo-2.2.4*a**r*.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*b*cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(6)¹⁾, 3 β -acetoxyolean-12-en-6-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XII.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-ol-(6 β) (E III 6 5231) in Benzol mit CrO₃ in Essigsäure (Bischof, Jeger, Helv. **31** [1948] 1205, 1208).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 256–256,5° [korrr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D^{20}$: +62° [CHCl₃; c = 1].

10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

a) (4*aR*)-10*c*-Hydroxy-13-oxo-2.2.4*a**r*.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-octamethyl-(8*a*H.12*b*H.14*b*cH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-oleanen-(12)-on-(11)¹⁾, β -Amyrenol, 3 β -hydroxyolean-12-en-11-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(11) mit äthanol. KOH (5%ig) (Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. **22** [1939] 758, 763; Simpson, Soc. **1940** 230, 235). Durch Erwärmen einer Lösung von 3 β -Benzoyloxy-oleanen-(12)-on-(11) in wenig Benzol mit äthanol. KOH (10%ig) (Ru., Mü., Sch.; Si.; Picard, Spring, Soc. **1940** 1198, 1200; s. a. Beynon, Sharples, Spring, Soc. **1938** 1233, 1236).

Nadeln (aus wss. Me., A. oder Acn.); F: 233–234° [unkorr.] (Si., l. c. S. 235), 231° bis 233° (Pi., Sp.), 230–231° [korrr.] (Ru., Mü., Sch.). $[\alpha]_D^{20}$: +104° [CHCl₃; c = 4] (Si.); $[\alpha]_D^{20}$: +102° [CHCl₃; c = 1] (Ru., Mü., Sch.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 245 m μ (Ru., Mü., Sch.).

Bei 2-tägigem Erwärmen mit äthanol. KOH (10%ig) ist eine Verbindung $C_{30}H_{48}O_2$ (F: 247–248°; $[\alpha]$: +81,5° [CHCl₃]; λ_{max} [A.]: 243 m μ und 330 m μ) erhalten worden

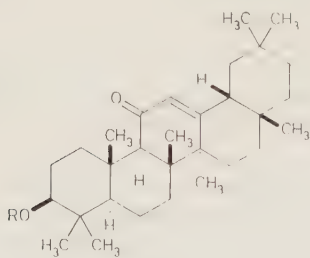
¹⁾ Stollungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

(Ru., Mü., Sch.), in der vermutlich β -Hydroxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11) (s. u.) vorgelegen hat (Budziarek, Manson, Spring, Soc. 1951 3336, 3339). Überführung in Oleanen-(12)-dion-(3.11) durch Erwärmen mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure: Bey., Sh., Sp. Beim Erhitzen mit Natrium und Isoamylalkohol entsteht Oleanen-(12)-diol-(3 β .11 α) (F: 238–239°) (Agata et al., J. org. Chem. 30 [1965] 1698, 1707); Bildung von β -Acetoxy-oleanadien-(9(11).12) (E III 6 3138) beim Erhitzen mit Natrium und Äthanol bzw. mit Natrium und Amylalkohol und Erhitzen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat: Pi., Sp., l. c. S. 1200; Bey., Sh., Sp.; Si., l. c. S. 235. Beim 2-tägigen Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther und Behandeln des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin bildet sich β -Acetoxy-11-methylen-oleanen-(12) [E III 6 3142] (Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. 22 [1939] 767, 771).

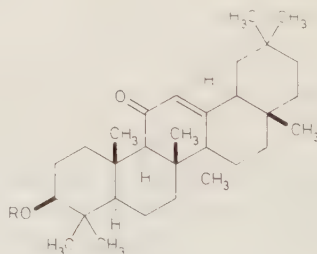
b) (4aR)-10c-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-(8aH.12bH.14bH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Hydroxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11)¹⁾, β -hydroxy-18 α -olean-12-en-11-one $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XIV (R = H) (in der Literatur auch als 18-Iso- β -amyrenonol bezeichnet).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von β -Benzoyloxy-oleanen-(12)-on-(11) mit Äthanol. KOH (Budziarek, Manson, Spring, Soc. 1951 3336, 3339). Über die Bildung einer vermutlich als β -Hydroxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11) zu formulierenden Verbindung s. im vorangehenden Artikel.

Tafeln (aus Me.); F: 254–255° [korrr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +84° [$CHCl_3$; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 244 m μ .



XIII



XIV

10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

a) (4aR)-10c-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-(8aH.12bH.14bH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(11), O-Acetyl- β -amyrenonol, β -acetoxyolean-12-en-11-one $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von β -Hydroxy-oleanen-(12)-on-(11) mit Acetanhydrid und Pyridin (Picard, Spring, Soc. 1940 1198, 1200; s. a. Beynon, Sharples, Spring, Soc. 1938 1233, 1236; Simpson, Soc. 1940 230, 234). Durch Erhitzen von O-Acetyl- β -amyrin (β -Acetoxy-oleanen-(12)) mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure (Ruzicka, Müller, Schellenberg, Helv. 22 [1939] 758, 762; Obata, Inamoto, J. agric. chem. Soc. Japan 18 [1942] 125; C.A. 1951 3912; s. a. Dieterle, Brass, Schaal, Ar. 275 [1937] 557, 567).

Krystalle (aus A., Acn. oder E.); F: 264–265° [korrr.] (Ru., Mü., Sch.), 264–265° (Ob., In.), 262–264° (Picard, Spring, Soc. 1941 35, 38), 261,5–262,5° (Simpson, Soc. 1940 230, 234), 260–261° (Bey., Sh., Sp.). $[\alpha]_D^{20}$: +116°; $[\alpha]_D^{20}$: +117° [$CHCl_3$; c = 1] (Pi., Sp., Soc. 1940 1200); $[\alpha]_D^{20}$: +96° [$CHCl_3$; c = 2] (Si.); $[\alpha]_D^{25}$: +126,6° [$CHCl_3$; c = 0,3] (Bey., Sh., Sp.; Pi., Sp., Soc. 1940 1200 Anm.). UV-Spektrum (A.): Ob., In.; UV-Absorptionsmaxima (A.): 245 m μ und 330 m μ (Bey., Sh., Sp., l. c. S. 1235).

Bei 20-stdg. Erhitzen mit SeO_2 in Essigsäure ist eine Verbindung $C_{32}H_{46}O_5$ (F: 252–253°; $[\alpha]_D^{20}$: +35° [$CHCl_3$]) erhalten worden (Mower, Green, Spring, Soc. 1944 256, 258), in der vermutlich ein 19-Hydroxy- β -acetoxy-11-oxo-C-nor-9 ξ .13 α -oleanen-(18)-carbonsäure-(13) lacton vorgelegen hat (McKean, Spring, Soc. 1954 1989; Brownlie,

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

Spring, Soc. **1956** 1949). Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit Brom auf 75° entsteht 3 β -Acetoxy-oleanadien-(12.18)-on-(11) (*Picard*, *Spring*, Soc. **1941** 35, 39).

b) (4*aR*)-10*c*-Acetoxy-13-oxo-2.2.4*aR*.6*aI*.6*bC*.9.9.12*aC*-octamethyl-(8*aI*H.12*bI*H.14*bI*H)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11), 3 β -acetoxy-18 α -olean-12-en-11-one C₃₃H₅₀O₃, Formel XIV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Budziarek*, *Manson*, *Spring*, Soc. **1951** 3336, 3339).

Prismen (aus CHCl₃ + Me.); F: 277,5–279° [korrr.]. [α]_D: +75° [CHCl₃; c = 2]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 245 m μ .

3 β -Acetoxy-18 α -oleanen-(12)-on-(11) hat vermutlich auch in einer von *Green et al.* (Soc. **1944** 527, 531) beim Erhitzen von 3 β -Acetoxy-oleanadien-(12.18)-on-(11) (S. 1224) mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin erhaltenen, als allo- β -Amyrenonyl-acetat bezeichneten Verbindung (Krystalle [aus Me. + Acn.]; F: 262–265°; [α]_D: +67° [CHCl₃]) vorgelegen (*Bu.*, *Ma.*, *Sp.*).

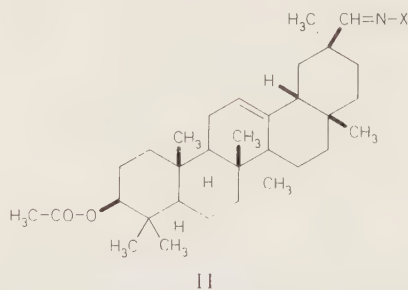
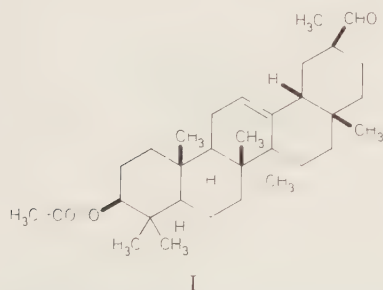
10-Hydroxy-2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-heptamethyl-2-formyl-1.2.3.4.4*a*.5.6.6*a*.6*b*.7.8.8*a*.9.10.11.12.12*a*.12*b*.13.14*b*-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-heptamethyl-2-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₀H₁₈O₂.

10-Acetoxy-2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-heptamethyl-2-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₂H₅₀O₃.

(4*aS*)-10*c*-Acetoxy-2*f*.4*aR*.6*aI*.6*bC*.9.9.12*aC*-heptamethyl-2*c*-formyl-(8*aI*H.12*bI*H.14*bC*H)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(30)¹⁾, O-Acetyl-desoxo-glycyrrhetinaldehyd, 3 β -acetoxyolean-12-en-30-al C₃₂H₅₀O₃, Formel I.

B. Durch Hydrierung von O-Acetyl-desoxoglycyrrhetinsäure-chlorid (3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-säure-(30)-chlorid) in Xylol an Palladium/Bariumsulfat unter Zusatz von mit Schwefel erhitztem Chinolin bei 155° (*Ruzicka*, *Marxer*, *Helv.* **22** [1939] 195, 198).

Krystalle (aus E.); F: 243–246° [korrr.; nach Sintern bei 238°] (*Ru.*, *Ma.*).



10-Acetoxy-2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-heptamethyl-2-formohydroximoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₂H₅₁N₃O₃.

(4*aS*)-10*c*-Acetoxy-2*f*.4*aR*.6*aI*.6*bC*.9.9.12*aC*-heptamethyl-2*c*-formohydroximoyl-(8*aI*H.12*bI*H.14*bC*H)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(30)-oxim, 3 β -acetoxyolean-12-en-30-al oxime C₃₂H₅₁N₃O₃, Formel II (X = OH).

B. Aus 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(30) (*Ruzicka*, *Marxer*, *Helv.* **22** [1939] 195, 198).

Krystalle (aus A. + W.); F: 252–255° [korrr.; Zers.].

10-Acetoxy-2.4*a*.6*a*.6*b*.9.9.12*a*-heptamethyl-2-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₃H₅₃N₃O₃.

(4*aS*)-10*c*-Acetoxy-2*f*.4*aR*.6*aI*.6*bC*.9.9.12*aC*-heptamethyl-2*c*-semicarbazonomethyl-(8*aI*H.12*bI*H.14*bC*H)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(30)-semicarbazom, 3 β -acetoxyolean-12-en-30-al semicarbazone C₃₃H₅₃N₃O₃, Formel II (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(30) (*Ruzicka*, *Marxer*, *Helv.* **22** [1939] 195, 199).

Krystalle (aus CHCl₃ + E.), F: 342° [korrr.]; im vorgeheizten Bad schmilzt die Ver-

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

bindung oberhalb 230°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt erneut bei ca. 340°.

Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 200° bilden sich Oleanen-(12)-ol-(3β) und Oleanen-(12)-diol-(3β.30).

10-Hydroxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4a*S*)-**10c-Acetoxy-2.2.6a*f*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-4a*r*-formyl-(8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, **3β-Acetoxy-oleanen-(12)-al-(28)**¹⁾, *O*-Acetyl-oleanol=aldehyd, **3β-acetoxyolean-12-en-28-al** $C_{32}H_{50}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).**

B. Durch Hydrierung von *O*-Acetyl-oleanolsäure-chlorid (3β-Acetoxy-oleanen-(12)-säure-(28)-chlorid) in Xylol an Palladium/Bariumsulfat unter Zusatz von mit Schwefel erhitztem Chinolin bei 150° (Ruzicka, Schellenberg, Helv. **20** [1937] 1553, 1554).

Blättchen (aus E.); F: 227–229° [korrr.].

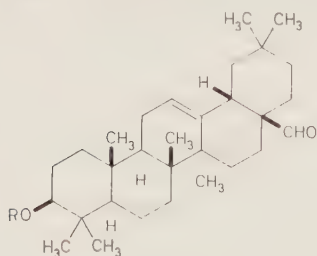
Oxim s. u.; Semicarbazon s. S. 1103.

10-Stearoyloxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{48}H_{82}O_3$.

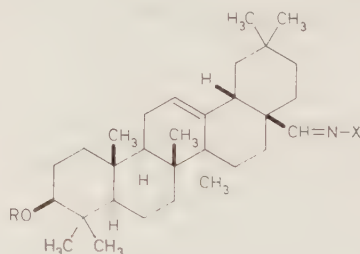
(4a*S*)-**10c-Stearoyloxy-2.2.6a*f*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-4a*r*-formyl-(8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, **3β-Stearoyloxy-oleanen-(12)-al-(28)**, Stearinsäure-[**28-oxo-oleanen-(12)-yl-(3β)-ester**], *O*-Stearoyl-oleanolaldehyd, **3β-(stearoyloxy)-olean-12-en-28-al** $C_{48}H_{82}O_3$, Formel III (R = CO-[CH₂]₁₆-CH₃).**

B. Durch Erwärmen von 3β-Stearoyloxy-oleanen-(12)-ol-(28) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure (Zimmermann, Helv. **19** [1936] 247, 250).

Als Oxim (s. u.) isoliert.



III



IV

10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formohydroximoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{51}NO_3$.

(4a*S*)-**10c-Acetoxy-2.2.6a*f*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-4a*r*-formohydroximoyl-(8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, **3β-Acetoxy-oleanen-(12)-al-(28)-oxim**, **3β-acetoxyolean-12-en-28-al oxime** $C_{32}H_{51}NO_3$, Formel IV (R = CO-CH₃, X = OH).**

B. Aus 3β-Acetoxy-oleanen-(12)-al-(28) (Ruzicka, Schellenberg, Helv. **20** [1937] 1553, 1555).

Nadeln (aus A.); F: 190–200° [korrr.; Zers.].

10-Stearoyloxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formohydroximoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{48}H_{83}NO_3$.

(4a*S*)-**10c-Stearoyloxy-2.2.6a*f*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-4a*r*-formohydroxyimoyl-(8a*tH*.12b*tH*.14b*cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, **3β-Stearoyloxy-oleanen-(12)-al-(28)-oxim**, Stearinsäure-[**28-hydroxyimino-oleanen-(12)-yl-(3β)-ester**], **3β-(stearoyloxy)olean-12-en-28-al oxime** $C_{48}H_{83}NO_3$, Formel IV (R = CO-[CH₂]₁₆-CH₃, X = OH).**

B. Aus 3β-Stearoyloxy-oleanen-(12)-al-(28) (Zimmermann, Helv. **19** [1936] 247, 250). Blättchen (aus A.); F: 132°.

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(**4aS**)-**10c-Acetoxy-2.2.6af.6bc.9.9.12ac-heptamethyl-4ar-semicarbazonomethyl-(8aH.12bH.14bcH)- Δ^{14} -eicosahydro-picen**, **3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(28)-semicarbazon**, **3 β -acetoxyolean-12-en-28-al semicarbazone** $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃, X = NH-CO-NH₂).

B. Aus **3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(28)** (*Ruzicka, Schellenberg, Helv. 20* [1937] 1553, 1555).

F: 240–250° [korr.; Zers.].

Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 200° bilden sich Oleanen-(12)-ol-(3 β) und Oleanen-(12)-diol-(3 β .28).

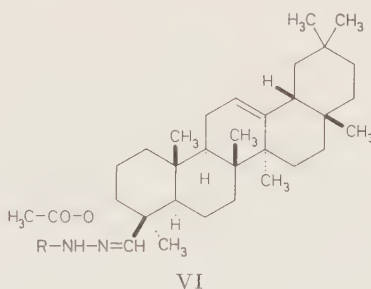
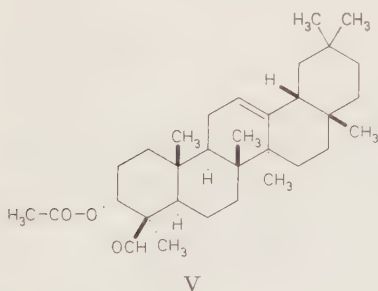
3-Hydroxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.14.14a.14b-eicosahydro-picen, **3-Hydroxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(**4aR**)-**3c-Acetoxy-4c.6af.6bc.8af.11.11.14bt-heptamethyl-4f-formyl-(4arH.12aH.14acH)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen**, **3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(24)¹⁾**, **O-Acetyl- α -boswellinaldehyd**, **3 α -acetoxyolean-12-en-24-al** $C_{32}H_{50}O_3$, Formel V.

B. Durch Hydrierung von O-Acetyl- α -boswellinsäure-chlorid (**3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-säure-(24)-chlorid**) in siedendem Toluol an Palladium/Bariumsulfat (*Ruzicka, Wirz, Helv. 23* [1940] 132, 133).

Kristalle (aus Hexan); F: 203–206° [korr.; im Vakuum; nach Sintern]. [α]_D: +33,9° [CHCl₃; c = 2].



3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formohydrazonoyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{52}N_2O_2$.

(**4aR**)-**3c-Acetoxy-4c.6af.6bc.8af.11.11.14bt-heptamethyl-4f-formohydrazonoyl-(4arH.12aH.14acH)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen**, **3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(24)-hydrazon**, **3 α -acetoxyolean-12-en-24-al hydrazone** $C_{32}H_{52}N_2O_2$, Formel VI (R = H).

B. Aus **3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(24)** (*Ruzicka, Wirz, Helv. 23* [1940] 132, 133).

Kristalle (aus CHCl₃ + Hexan); F: 207–209° [korr.] (*Ru., Wirz, Helv. 23* 133).

Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° sind Oleanen-(12)-ol-(3 α) und geringe Mengen Oleanen-(12)-ol-(3 β) erhalten worden (*Ruzicka, Wirz, Helv. 23* 133, **24** [1941] 248, 250).

3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-semicarbazonomethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(**4aR**)-**3c-Acetoxy-4c.6af.6bc.8af.11.11.14bt-heptamethyl-4f-semicarbazonomethyl-(4arH.12aH.14acH)- Δ^{12b} -eicosahydro-picen**, **3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(24)-semicarbazon**, **3 α -acetoxyolean-12-en-24-al semicarbazone** $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel VI (R = CO-NH₂).

B. Aus **3 α -Acetoxy-oleanen-(12)-al-(24)** (*Ruzicka, Wirz, Helv. 23* [1940] 132, 133).

Kristalle (aus Me.); F: 203–205° [korr.].

¹⁾ Stellungenbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

10-Hydroxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.12b.13.14-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$.

(4a*S*)-10c-Hydroxy-1-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8a*III*.12b*III*)- Δ^{14a} -eicosahydro-picen, **3 β -Hydroxy-oleanen-(13(18))-on-(19)¹**, *3 β -hydroxyolean-13(18)-en-19-one* $C_{30}H_{48}O_2$, Formel VII (R = H).

Diese Formel kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (*Ruzicka, Jeger*, *Helv.* **24** [1941] 1236, 1240).

B. Durch Hydrierung von **3 β -Hydroxy-oleanadien-(9(11).13(18))-dion-(12.19)** in Essigsäure an Platin (*Ru., Je.*, l. c. S. 1247).

Nadeln (aus $CHCl_3$ + Hexan); F: 254,5–256° [korr.].

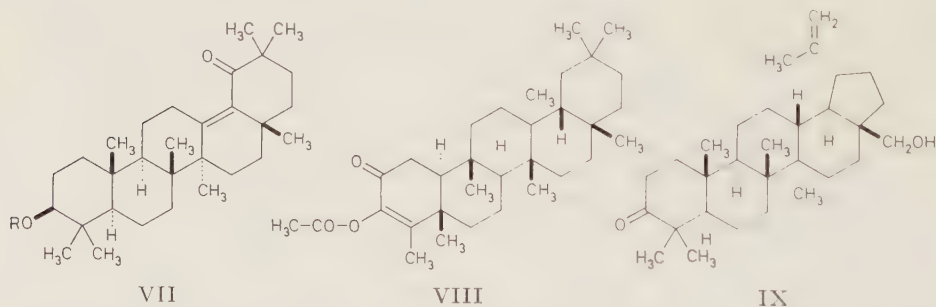
10-Acetoxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4a*S*)-10c-Acetoxy-1-oxo-2.2.4ar.6af.6bc.9.9.12ac-octamethyl-(8a*III*.12b*III*)- Δ^{14a} -eicosahydro-picen, **3 β -Acetoxy-oleanen-(13(18))-on-(19)**, *3 β -acetoxyolean-13(18)-en-19-one* $C_{32}H_{50}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

Diese Formel kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu; die Position der Doppelbindung ist nicht bewiesen (*Ruzicka, Jeger*, *Helv.* **24** [1941] 1236, 1240).

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ru., Je.*, l. c. S. 1247). Durch katalytische Hydrierung von **3 β -Acetoxy-oleanadien-(9(11).13(18)(?))-on-(19)** (F: 200° [S. 1224]) (*Ru., Je.*, l. c. S. 1241).

Blättchen (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 219–219,5° [korr.]. UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 259 m μ): *Ru., Je.*, l. c. S. 1241, 1247.



10-Hydroxy-11-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.11.12.12a.12b.13.14.14a.14b-eicosahydro-picen, **10-Hydroxy-11-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl- Δ^9 -eicosahydro-picen** $C_{30}H_{48}O_2$ s. 10.11-Dioxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen (E III 7 3683).

10-Acetoxy-11-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl- Δ^9 -eicosahydro-picen $C_{32}H_{50}O_3$.

(4a*R*)-10-Acetoxy-11-oxo-2.2.4ar.6ac.8ac.9.12bc.14at-octamethyl-(6b*III*.12a*III*.14b*III*)- Δ^9 -eicosahydro-picen, **3-Acetoxy-friedelen-(3)-on-(2)²**, *3-Acetoxy-D:A-friedo-oleanen-(3)-on-(2)²*, *3-acetoxyfriedel-3-en-2-one* $C_{32}H_{50}O_3$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von Friedelandion-(2.3) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Jeger, Ringnes*, *Helv.* **27** [1944] 972, 983).

Blättchen (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 283–285° [korr.]. $[\alpha]_D^{25}$: +3° [$CHCl_3$; c = 1]. UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 247 m μ): *Ru., Je., Ri.*, l. c. S. 976.

¹) Stellsbezeichnung bei von Oleanen abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

²) Stellsbezeichnung bei von Friedelan (D:A-Friedo-oleanan) abgeleiteten Namen s. E III 5 1341, 1342.

9-Oxo-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-hydroxymethyl-1-isopropenyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{30}H_{48}O_2$.

(3a*S*)-9-Oxo-5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-pentamethyl-3a*r*-hydroxymethyl-1*t*-isopropenyl-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[a]chrysen, **28-Hydroxy-lupen-(20(29))-on-(3)¹⁾**, Betulon, *28-hydroxylup-20(29)-en-3-one* $C_{30}H_{48}O_2$, Formel IX.

B. Neben grösseren Mengen Betulonaldehyd (3-Oxo-lupen-(20(29))-al-(28)) bei 15-stdg. Erwärmen von Betulin (Lupen-(20(29))-diol-(3β.28)) mit Benzochinon-(1.4) und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Ruzicka, Rey, Helv. **24** [1941] 529, 532).

Nadelen (aus $CHCl_3$ + A.); F: 188–189° [korrigiert]; $[\alpha]_D^{25}$: +54° [$CHCl_3$; c = 1] (Ru.,

Seite 1105, Zeile 11 v. o. An Stelle von „Helv. **24** [1941]“ ist zu setzen „Helv. **23** [1940]“.

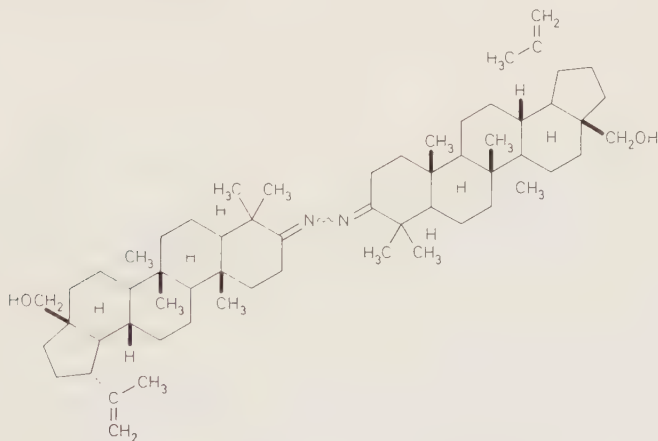
Phenylcarbamoyl-Derivat (F: 220,0–221°); *Acetone, Heinenman, Helv. **23** [1940] 1515*.

Bis-[5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-hydroxymethyl-1-isopropenyl-eicosahydro-cyclopenta[a]chrysenyliden-(9)]-hydrazin $C_{60}H_{96}N_2O_2$.

Bis-[(3a*S*)-5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-pentamethyl-3a*r*-hydroxymethyl-1*t*-isopropenyl-(7a*tH*.11b*tH*.13b*tH*)-eicosahydro-cyclopenta[a]chrysenyliden-(9)]-hydrazin, Bis-[28-Hydroxy-lupen-20(29))-yliden-(3)]-hydrazin, **28-Hydroxy-lupen-(20(29))-on-(3)-azin**, *28-hydroxylup-20(29)-en-3-one azine* $C_{60}H_{96}N_2O_2$, Formel X.

Bildung beim Erhitzen von *O*-Phenylcarbamoyl-betulon (28-Phenylcarbamoyloxy-lupen-(20(29))-on-(3)) mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat: Ruzicka, Heineman, Helv. **23** [1940] 1512, 1516.

Kristalle (aus Bzl. + A.); F: 356–357° [korrigiert; Zers.].



X

9-Hydroxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-1-isopropenyl-3a-formyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{30}H_{48}O_2$.

(3a*S*)-9*c*-Hydroxy-5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-pentamethyl-1*t*-isopropenyl-3a*r*-formyl-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[a]chrysen, **3β-Hydroxy-lupen-(20(29))-al-(28)¹⁾**, Betulinaldehyd, *3β-hydroxylup-20(29)-en-28-al* $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erwärmen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit methanol. KOH (Ruzicka, Rey, Helv. **24** [1941] 529, 533; s. a. Vesterberg, B. **65** [1932] 1305).

Nadeln (aus wss. A.); F: 192–193° [korrigiert] (Ru., Rey). $[\alpha]_D^{25}$: +19,2° [$CHCl_3$; c = 1] (Ru., Rey).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Lupan abgeleiteten Namen s. E III 5 1342.

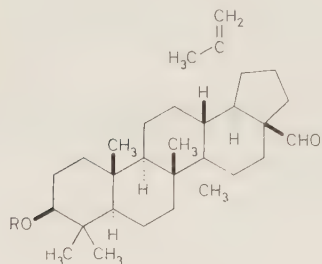
9-Acetoxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-1-isopropenyl-3a-formyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{32}H_{50}O_3$.

(3a*S*)-9c-Acetoxy-5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-pentamethyl-1*t*-isopropenyl-3a*r*-formyl-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(28), O-Acetyl-betulinaldehyd, 3β-acetoxyilup-20(29)-en-2*S*-al $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

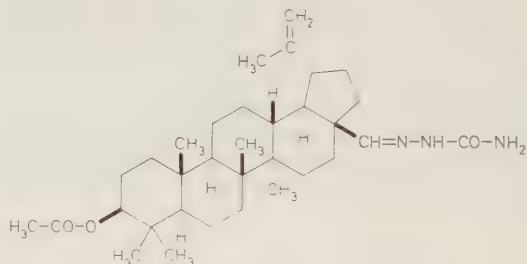
B. Durch Behandeln von O-Acetyl-betulin (3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-ol-(28)) mit CrO₃ in wasserhaltiger Essigsäure, anfangs bei 3° (Ruzicka, Brenner, Helv. **22** [1939] 1523, 1525; s. a. Vesterberg, B. **65** [1932] 1305).

Krystalle (aus Ae. + Me.); F: 199–200° [korrr.; evakuierte Kapillare] (Ru., Br.). $[\alpha]_D^{25}$: +30,3° [CHCl₃; c = 2] (Ru., Br.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 285 mμ (Ru., Br., l. c. S. 1526).

Beim Erwärmen mit Semicarbazid-acetat in Methanol ist neben dem Semicarbazon (s. u.) eine in Methanol schwerer lösliche stickstoffhaltige Substanz vom F: 291–294° erhalten worden (Ru., Br., l. c. S. 1526).



XI



XII

9-Acetoxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-semicarbazonomethyl-1-isopropenyl-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(3a*S*)-9c-Acetoxy-5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-pentamethyl-3a*r*-semicarbazonomethyl-1*t*-isopropenyl-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(28)-semicarbazon, O-Acetyl-betulinaldehyd-semicarbazon, 3β-acetoxyilup-20(29)-en-2*S*-al semicarbazone $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel XII.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Aldehyd (Ruzicka, Brenner, Helv. **22** [1939] 1523, 1526).

Krystalle (aus CHCl₃ + A.), die zwischen 270° und 280° [korrr.; evakuierte Kapillare] schmelzen; der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig.

9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-formyl-vinyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{30}H_{48}O_2$.

(3a*R*)-9c-Hydroxy-3a*r*.5a*t*.5b*c*.8.8.11a*c*-hexamethyl-1*t*-[1-formyl-vinyl]-(7a*tH*.11b*tH*.13a*cH*.13b*tH*)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Hydroxy-lupen-(20(29))-al-(30)¹⁾, 3β-hydroxyilup-20(29)-en-30-al $C_{30}H_{48}O_2$, Formel XIII (R = H).

Über die Konstitution dieser in der Literatur auch als Ketolupeol und als Lupenalol bezeichneten Verbindung s. Ruzicka, Rosenkranz, Helv. **23** [1940] 1311, 1312.

B. Durch Erwärmen von 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(30) (Jones, Meakins, Soc. **1940** 1335, 1338) oder von 3β-Benzoyloxy-lupen-(20(29))-al-(30) (Ruzicka, Rosenkranz, Helv. **22** [1939] 778, 787; s. a. Jo., Mea., l. c. S. 1337) mit methanol. KOH.

Nadeln (aus Acn. oder A.); F: 232–233° [korrr.] (Ru., Ro., Helv. **22** 787), 225–226° [unkorr.] (Jo., Mea.). $[\alpha]_D^{20}$: +1,1° [CHCl₃; c = 2] (Jo., Mea.). UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 225 mμ und 318 mμ): Jo., Mea., l. c. S. 1336; s. a. Ru., Ro., Helv. **22** 781.

Oxim s. S. 1107.

¹⁾ Stellungenbezeichnung bei von Lupan abgeleiteten Namen s. E III 5 1342.

9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-formyl-vinyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{32}H_{50}O_3$.

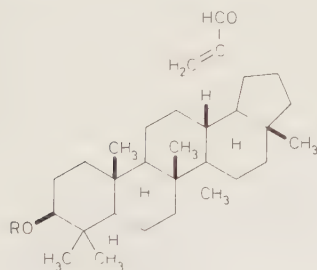
(3aR)-9c-Acetoxy-3ar.5at.5bc.8.8.11ac-hexamethyl-1t-[1-formyl-vinyl]-(7atH.11btH.13acH.13btH)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(30), 3β-acetoxylup-20(29)-en-30-al $C_{32}H_{50}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch 3-stdg. bzw. mehrtägiges Erhitzen von 3β-Acetoxy-lupen-(20(29)) mit SeO₂ in Essigsäure (*Ruzicka, Rosenkrantz*, *Helv.* **23** [1940] 1311, 1319) bzw. in Benzol (*Ruzicka, Rosenkrantz*, *Helv.* **22** [1939] 778, 788; *Jones, Meakins*, *Soc.* **1940** 1335, 1337).

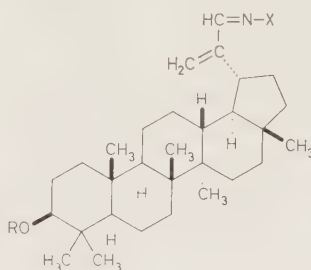
Nadeln (aus CHCl₃ + Me. oder aus A.); F: 224–226° [korr.] (*Ru.*, *Ro.*), 221–222° (*Jo.*, *Mea.*). $[\alpha]_D^{20}$: +17° [CHCl₃; c = 1] (*Jo.*, *Mea.*); $[\alpha]_D$: +4,2° [CHCl₃; c = 3] (*Ru.*, *Ro.*, *Helv.* **23** 1319). UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 225 mμ und 325 mμ): *Jo.*, *Mea.*, l.c. S. 1336, 1337; *Ru.*, *Ro.*, *Helv.* **22** 781, **23** 1312.

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Ozon und anschließenden Erhitzen mit Wasser bilden sich 3β-Acetoxy-29.30-dinor-lupansäure-(20) und Formaldehyd (*Jo.*, *Mea.*). Überführung in 3β-Acetoxy-29.30-dinor-lupansäure-(20) durch Erwärmen mit CrO₃ in wss. Essigsäure: *Ru.*, *Ro.*, *Helv.* **23** 1322. Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol werden Lupen-(20(29))-diol-(3β.30) und 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-ol-(30) erhalten (*Jones, Meakins*, *Soc.* **1941** 757, 760). Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat in Amylalkohol und mit Natriumamylat auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 3β-Acetoxy-lupen-(20(29)) (*Ru.*, *Ro.*, *Helv.* **23** 1321).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 252° [unkorr.; Zers.]): *Jo.*, *Mea.*; Semicarbazon s. u.



XIII



XIV

9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-formohydroximoyl-vinyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{30}H_{49}NO_2$.

(3aR)-9c-Hydroxy-3ar.5at.5bc.8.8.11ac-hexamethyl-1t-[1-formohydroximoyl-vinyl]-(7atH.11btH.13acH.13btH)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Hydroxy-lupen-(20(29))-al-(30)-oxim, 3β-hydroxylup-20(29)-en-30-al oxime $C_{30}H_{49}NO_2$, Formel XIV (R = H, X = OH).

B. Durch Erwärmen von 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(30) mit Hydroxylamin-hydrochlorid, Natriumacetat und Äthanol (*Ruzicka, Rosenkrantz*, *Helv.* **23** [1940] 1311, 1320).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 245–246° [korr.]; $[\alpha]_D$: +2° [CHCl₃; c = 3]. UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 227 mμ); *Ru.*, *Ro.*, l. c. S. 1312.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-säure-(30)-nitril.

9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-semicarbazonomethyl-vinyl]-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen $C_{33}H_{53}N_3O_3$.

(3aR)-9c-Acetoxy-3ar.5at.5bc.8.8.11ac-hexamethyl-1t-[1-semicarbazonomethyl-vinyl]-(7atH.11btH.13acH.13btH)-eicosahydro-1H-cyclopenta[a]chrysen, 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(30)-semicarbazon, 3β-acetoxylup-20(29)-en-30-al semicarbazone $C_{33}H_{53}N_3O_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃, X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 3β-Acetoxy-lupen-(20(29))-al-(30) (*Jones, Meakins*, *Soc.* **1940** 1335, 1338).

Tafeln (aus Bzl.); F: 251° [unkorr.; Zers.]. UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 265 mμ): *Jo.*, *Mea.*, l. c. S. 1336, 1338. [Frölich]

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$

6-Hydroxy-5-oxo-5H-benzocyclohepten, 6-Hydroxy-benzocycloheptenon-(5), 6-hydroxy-5H-benzocyclohepten-5-one $C_{11}H_8O_2$, Formel I (X = H), **5-Hydroxy-6-oxo-6H-benzocyclohepten**, 5-Hydroxy-benzocycloheptenon-(6), 5-hydroxy-6H-benzocyclohepten-6-one $C_{11}H_8O_2$, Formel II (X = H), und **5,6-Dioxo-6,7-dihydro-5H-benzocyclohepten**, Benzocycloheptendion-(5,6), 5H-benzocycloheptene-5,6(7H)-dione $C_{11}H_8O_2$, Formel III (in der Literatur auch als 3,4-Benzotropolon bezeichnet).

B. Aus 5,6-Dioxo-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten durch Erhitzen mit Palladium/Kohle in 1,2,4-Trichlor-benzol unter Stickstoff auf Siedetemperatur (Cook, Somerville, Nature **163** [1949] 410; Cook et al., Soc. **1952** 603, 605, 606) sowie durch Behandlung mit Brom in Essigsäure und Hydrierung des Reaktionsprodukts ($C_{11}H_7BrO_2$) (7-Brom-6-hydroxy-5-oxo-5H-benzocyclohepten [Formel I (X = Br)] $\rightleftharpoons$ 7-Brom-5-hydroxy-6-oxo-6H-benzocyclohepten [Formel II (X = Br)] und Tautomeres; gelbe Prismen [aus Eg.]; F: 143–144°) in äthanol. Triäthylamin-Lösung an Palladium/Kohle (Cook et al.).

Gelbliche Nadeln (aus Cyclohexan); F: 85–86° (Cook, So.; Cook et al.). Bei 65–70°/0,05 Torr sublimierbar (Cook et al.). UV-Absorption (A.): Cook et al. In konz. wss. Salzsäure mit gelber Farbe löslich; aus der Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert fällbar (Cook, So.; Cook et al.). In wss. NaOH löslich (Cook, So.).

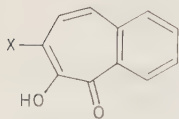
Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin ist ein Gemisch der stereoisomeren 5,6-Dihydroxy-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocycloheptene erhalten worden (Cook, So.; Cook et al., l. c. S. 606).

3,5-Dinitro-benzoyl-Derivat (F: 174–175°); Cook et al.

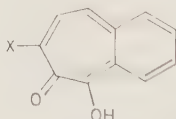
Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine rote Färbung auf (Cook et al.).

Kupfer-Salz. Olivgrüne Nadeln (aus $CHCl_3$); F: 249–250° (Cook et al.).

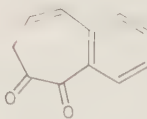
Verbindung mit Pikrinsäure $2C_{11}H_8O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Orangefarbene Prismen (aus A.); F: 63–64° (Cook et al.).



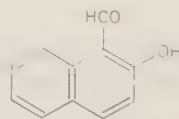
I



II



III



IV

2-Hydroxy-1-formyl-naphthalin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1), 2-hydroxy-1-naphthaldehyde $C_{11}H_8O_2$, Formel IV (H 143; E I 564; E II 171)¹⁾.

B. Durch Eintragen von Chloroform in alkal. wss.-äthanol. Natrium-[naphtholat-(2)]-Lösung bei 70–80° (Russell, Lockhart, Org. Synth. Coll. Vol. III [1955] 463; vgl. H 144). Durch Erwärmen von Naphthol-(2) mit Hexamethylentetramin in Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl (Duff, Bills, Soc. **1934** 1305, 1307). Durch Eintragen von Naphthol-(2) in ein zuvor auf 170° erhitztes Gemisch von Glycerin, Borsäure und Hexamethylentetramin bei 160° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H_2SO_4 unter Durchleiten von Wasserdampf (Duff, Soc. **1941** 547, 549). Durch Erhitzen von Naphthol-(2) mit Formamid und $AlCl_3$ auf 130–140° (I.G. Farbenind., D.R.P. 519806 [1928]; Frdl. **17** 566; Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807693 [1928]). Durch Eintragen von Naphthol-(2) in eine Lösung des aus N-Methyl-formanilid und $POCl_3$

¹⁾ Berichtigung zu E II 172, Zeile 15 v. o.: Nach „bei 0°“ ist einzufügen „und mit konz. wss. Ammoniak und Äther“.

erhältlichen Reaktionsprodukts in Benzol bei 10° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 514415 [1927]; *Erdl.* **17** 564; *Gen. Aniline Works*). Durch Erhitzen von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-phenylimin mit wss. NaOH oder wss.-äthanol. NaOH (*Wingfoot Corp.*, U.S.P. 2343111 [1942]; vgl. E II 171).

Kristalle (aus wss. A. oder wss. Eg.) (*Ruggli, Burckhardt*, *Helv.* **23** [1940] 445, 447; *Duff, Bills*, *Soc.* **1934** 1305, 1307). F: 84° (*Ru., Bu.*), 82,2—82,5° (*Calvin, Melchior*, *Am. Soc.* **70** [1948] 3273), 82° (*Duff, Bi.*). UV-Spektren (Octan, Me., wss.-methanol. HCl und wss.-methanol. NaOH): *Melchior*, *Am. Soc.* **71** [1949] 3647, 3648, 3651, 3653. Scheinbarer Dissoziationsexponent pK'_a in 50%ig. wss. Äthanol (potentiometrisch ermittelt) bei 25°: 8,27 (*Arnold, Sprung*, *Am. Soc.* **60** [1938] 1163). In wss. Na₂CO₃ (20%ig) löslich (*Iglesias*, *An. Soc. españ.* **33** [1935] 119, 120).

Beim Eintragen in wss. Salpetersäure (D: 1,47) bei -5° bis 0° entsteht 6-Nitro-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (*Ruggli, Burckhardt*, *Helv.* **23** [1940] 445, 447; vgl. H 144; E II 171). Beim Erhitzen mit PCl₅ auf 165° und anschliessenden Erhitzen mit Ameisensäure bildet sich 2-Chlor-naphthaldehyd-(1) (*Shoesmith, Mackie*, *Soc.* **1930** 1584, 1585).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 200°/250 at sind 2-Hydroxy-1-methyl-decalin (Kp₁₀: 112—119°) und geringe Mengen 6-Hydroxy-5-methyl-tetralin erhalten worden (*Adkins, Hager*, *Am. Soc.* **71** [1949] 2965, 2967). Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink, wss. HCl und Essigsäure (*Buu-Hoi, Hiong-Ki-Wei, Royer*, *C. r.* **220** [1945] 361, 362) oder mit verkupferten Zink-Pulver und Essigsäure (*Robinson, Heygand*, *Soc.* **1941** 386, 389) entsteht 1-Methyl-naphthol-(2). Beim Erwärmen mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äther sind neben 1-Hydroxymethyl-naphthol-(2) und Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan (s. H 144) geringe Mengen 1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthylen (F: 252°) erhalten worden (*Cook, Downer, Hornung*, *Soc.* **1941** 502, 504).

Geschwindigkeit der Freisetzung von HCl beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Äthanol sowie beim Behandeln mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in wss. Äthanol, jeweils bei 0°: *Vavon, Montheard*, *Bl.* [5] **7** [1940] 551, 555.

Acetal-Bildung in wss. Methanol: *Melchior*, *Am. Soc.* **71** [1949] 3651, 3653.

Bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Butanon (Überschuss), konz. Schwefelsäure und wss. HClO₄ (70%ig) bildet sich 2,3-Dimethyl-benzo[f]chromenylum-perchlorat (*Dilthey, Quint*, *J. pr.* [2] **131** [1931] 1, 25; vgl. E II 171). Beim Erwärmen mit 1-[2-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) und wss.-äthanol. NaOH entsteht 1-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) (F: 153°) (*Acharya, Shah, Wheeler*, *Soc.* **1940** 817, 818); beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und 1-[2-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) wird 3-[2-Methoxy-phenyl]-benzo[f]chromenylum-chlorid erhalten (*Russell, Speck*, *Am. Soc.* **63** [1941] 851). Bildung von 3-Oxo-3H-benzo[f]chromen-carbonsäure-(2) („5,6-Benzocumarin-carbonsäure-(3)“) bei der Umsetzung mit Malonsäure (vgl. H 8 144, H 18 438): *Pandya, Vaidy*, *Pr. Indian Acad.* [A] **6** [1937] 181, 183). Beim Erwärmen mit Malonsäure-diäthylester (1 Mol) unter Zusatz von Piperidin entsteht 3-Oxo-3H-benzo[f]chromen-carbonsäure-(2)-äthylester (*Boehm, Profft*, *Ar.* **269** [1931] 25, 34; *Smith, Horner*, *Am. Soc.* **60** [1938] 676, 678). Beim Erhitzen mit Bernsteinsäure-anhydrid und Dinatrium-succinat auf 180° bilden sich [3-Oxo-3H-benzo[f]chromenyl-(2)]-essigsäure und 3,3'-Dioxo-3H.3'H-[2,2']bi[benzo[f]chromenyl] (Syst. Nr. 2776) (*Dey, Rau, Sankaranarayanan*, *J. Indian chem. Soc.* **9** [1932] 71, 77). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) (1 Mol), Acetessigsäure-äthylester (0,5 Mol), wss. HClO₄ (70%ig) und Äther wird 3-[3-Oxo-3H-benzo[f]chromenyl-(2)]-benzo[f]chromenylum-perchlorat erhalten; bei Anwendung von 3-Oxo-3-phenyl-propionsäure-äthylester (1 Mol) an Stelle des Acetessigsäure-äthylesters entsteht 3-Oxo-2-benzoyl-3H-benzo[f]chromen (*LeFèvre*, *Soc.* **1934** 450, 453). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch mit Lävulinsäure (1 Mol) sind 4-Oxo-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-valeriansäure-lacton und eine grüne, bei 233° schmelzende Substanz erhalten worden (*Sen, Roy*, *J. Indian chem. Soc.* **7** [1930] 401, 415, 416). Beim Erhitzen mit Glycin, Acetanhydrid und Natriumacetat auf 140° bildet sich 2-Acetamino-3-oxo-3H-benzo[f]chromen; bei Anwendung von Hippursäure an Stelle des Glycins wird 2-Benzamino-3-oxo-3H-benzo[f]chromen erhalten (*Dey, Lakshminarayanan*, *J. Indian chem. Soc.* **11** [1934] 827, 829, 831).

Beim Behandeln mit 3,3'-Dinitroxy-benzidin und Essigsäure tritt Orangefärbung auf (*Wasicky, Frehden*, *Mikroch. Acta* **1** [1937] 55, 59).

Natrium-Salz $NaC_{11}H_7O_2$ (H 145). In Äthanol fast unlöslich (*Wingfoot Corp.*, U.S.P. 2343111 [1942]).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot H_2O$. Hellgrün, nach dem Trocknen bei 140° olivfarben (*Calvin, Melchior*, Am. Soc. 70 [1948] 3273, 3274). Potentiometrisch ermittelte Komplex-Stabilität in wss. Dioxan: *Calvin, Wilson*, Am. Soc. 67 [1945] 2003, 2005; in wss. HNO_3 : *Ca., Me.*

Zink-Salz $Zn(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 2 H_2O$. Hellgrün (*Ca., Me.*).

Kobalt(II)-Salz $Co(C_{11}H_7O_2)_2$. Krystalle (aus Py.) mit 2 Mol Pyridin (*Ca., Me.*). Potentiometrisch ermittelte Komplex-Stabilität in wss. HNO_3 : *Ca., Me.*

Nickel(II)-Salz $Ni(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 2 H_2O$. Grüngelb, nach dem Trocknen bei 140° orange-rot (*Ca., Me.*). Potentiometrisch ermittelte Komplex-Stabilität in wss. HNO_3 : *Ca., Me.*

2-Methoxy-1-formyl-naphthalin, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1), 2-methoxy-1-naphthaldehyde $C_{12}H_{10}O_2$, Formel V ($R = CH_3$) (H 145; E I 564; E II 172).

B. Durch Sättigen eines Gemisches von 2-Methoxy-naphthalin, Zinkcyanid, $AlCl_3$ und KCl in Äther mit HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (*Acharya, Shah, Wheeler*, Soc. 1940 817, 818; vgl. E II 172). Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthalin mit *N*-Methyl-formanilid und $POCl_3$ (*Fuson, Chadwick*, J. org. Chem. 13 [1948] 484, 485).

Krystalle (aus Me.); F: 81—84° (*Fu., Ch.*). $Kp_{0,6}$: 153—154° (*Martin, Robinson*, Soc. 1943 491, 493).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 100°/100 at entsteht 6-Methoxy-5-methyl-tetralin (*Ma., Ro.*).

Azin und Semicarbazon s. S. 1114.

2-Äthoxy-1-formyl-naphthalin, 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1), 2-ethoxy-1-naphthaldehyde $C_{13}H_{12}O_2$, Formel V ($R = C_2H_5$) (H 145; E I 564).

B. Durch Eintragen von 2-Äthoxy-naphthalin in ein Gemisch von *N*-Methyl-formanilid und $POCl_3$ und anschliessendes Erwärmen auf 90° (*Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1807693 [1928]; *Wood, Bost*, Org. Synth. Coll. Vol. III [1955] 98).

F: 111—112° (*Wood, Bost*, Org. Synth. Coll. Vol. III 99), 111° (*Gen. Aniline Works*).

Beim Einleiten von HCl und H_2S in eine kalte Lösung in Äthylacetat und Benzol entsteht 2.4.6-Tris-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-[1.3.5]trithian (F: 283°) (*Wood, Bost*, Am. Soc. 59 [1937] 1721, 1722).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 258°): *Wood, Bost*, Am. Soc. 59 1722.

2-Hydroxy-1-formimidoyl-naphthalin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-imin, 1-formimidoyl-2-naphthol $C_{11}H_8NO$, Formel VI ($R = H$) (H 146).

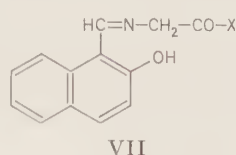
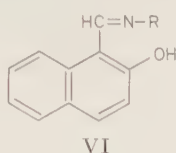
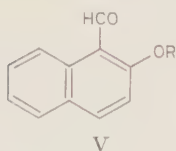
Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{11}H_8NO)_2$. B. Aus dem Kupfer(II)-Salz des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) durch Erwärmen mit methanol. NH_3 oder durch Behandeln mit methanol. NH_3 unter Zusatz von Pyridin (*Pfeiffer, Glaser*, J. pr. [2] 153 [1939] 265, 277). — Olivgrüne Blättchen (aus Dioxan unter Einleiten von NH_3); F: 246—248°.

2-Hydroxy-1-[*N*-methyl-formimidoyl]-naphthalin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-methylimin, 1-(*N*-methylformimidoyl)-2-naphthol $C_{12}H_{11}NO$, Formel VI ($R = CH_3$).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{12}H_{11}NO)_2$. B. Aus dem Kupfer(II)-Salz des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) durch Erwärmen mit Methylamin in wss. Methanol (*Pfeiffer, Glaser*, J. pr. [2] 153 [1939] 265, 278). Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Methylamin und Kupfer(II)-acetat in Äthanol (*Pfeiffer, Krebs*, J. pr. [2] 155 [1940] 77, 106). — Braune Prismen (aus Py.); grüne Nadeln (aus Py. + Me.) (*Pf., Gl.*). F: 235° (*Pf., Kr.*), 233—234° (*Pf., Gl.*). Die grüne Modifikation wandelt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 140° sowie bei mehrtägigem Behandeln mit Pyridin und Methanol in die braune Modifikation um (*Pf., Gl.; Pf., Kr.*). Krystalstruktur-Analyse der braunen Modifikation (monoklin) und der grünen Modifikation (rhombisch): *v. Stuckelberg*, Z. anorg. Ch. 253 [1947] 136, 153, 154. Dichte der Krystalle der braunen Modifikation: 1,50 [pyknometrisch ermittelt] bzw. 1,52 [ber.]; der grünen Modifikation: 1,42 [ber.] (*v. St.*). Beide Modifikationen lösen sich in Chloroform, Amylalkohol und Dioxan mit brauner Farbe (*Pf., Kr.*). Lösungen beider Modifikationen in Pyridin sind in der Kälte grün, in der Wärme braun (*Pf., Gl.; Pf., Kr.*).

2-Hydroxy-1-[N-äthyl-formimidoyl]-naphthalin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-äthylimin, 1-(N-ethylformimidoyl)-2-naphthol $C_{13}H_{13}NO$, Formel VI ($R = C_2H_5$).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{13}H_{12}NO)_2$. B. Durch Erwärmen einer Suspension des Kupfer(II)-Salzes des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) in Methanol mit wss. Äthylamin (Pfeiffer, Glaser, J. pr. [2] 153 [1939] 265, 279). — Olivgrüne Nadeln (aus Py.).



2-Hydroxy-1-[N-(2-brom-äthyl)-formimidoyl]-naphthalin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-[2-brom-äthylimin], 1-[N-(2-bromoethyl)formimidoyl]-2-naphthol $C_{13}H_{12}BrNO$, Formel VI ($R = CH_2 \cdot CH_2Br$).

B. Durch Behandeln einer wss. Lösung von 2-Brom-äthylamin-hydrochlorid mit einer Äthanol. Lösung von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und anschliessend mit wss. NaOH bei 50° (Liggett, Diehl, Iowa Coll. J. 22 [1948] 141, 147).

F: 117° .

[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-essigsäure, N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin, N-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)glycine $C_{13}H_{11}NO_3$, Formel VII ($X = OH$).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Glycin in Äthanol und wenig Methanol (McIntire, Am. Soc. 69 [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-essigsäure-äthylester, N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin-äthylester, N-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)glycine ethyl ester $C_{15}H_{15}NO_3$, Formel VII ($X = OC_2H_5$).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{15}H_{14}NO_3)_2$. B. Durch Erwärmen des Kupfer(II)-Salzes des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) mit Glycin-äthylester-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol (Pfeiffer, Offermann, Werner, J. pr. [2] 159 [1942] 313, 328). — Goldbraune Nadeln (aus Bzl.), die sich von 186° an zersetzen. In Chloroform, Aceton, Benzol und Pyridin mit hellbrauner Farbe löslich, in Äthanol schwer löslich, in Benzin, Äther und Wasser fast unlöslich.

[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-essigsäure-butylester, N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin-butylester, N-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)glycine butyl ester $C_{17}H_{19}NO_3$, Formel VII ($X = O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{17}H_{18}NO_3)_2$. B. Durch Erhitzen des im vorangehenden Artikel beschriebenen Kupfer(II)-Salzes mit Butanol-(1) (Pfeiffer, Offermann, Werner, J. pr. [2] 159 [1942] 313, 333). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol); F: ca. 177° [nach Erweichen].

[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenaminoacetamino]-essigsäure, N-[N-(2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen)-glycyl]-glycin, [2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-diglycin, N-[N-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)glycyl]glycine $C_{15}H_{14}N_2O_4$, Formel VII ($X = NH \cdot CH_2 \cdot COOH$).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und N-Glycyl-glycin analog N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (s. o.) (McIntire, Am. Soc. 69 [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

(±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-propionsäure, N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-alanin, N-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-alanine $C_{14}H_{13}NO_3$, Formel VIII ($R = CH(CH_3) \cdot COOH$).

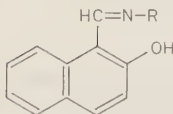
B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Alanin analog N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (s. o.) (McIntire, Am. Soc. 69 [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

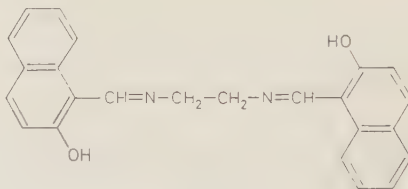
(±)-α-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-isovaleriansäure, *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-valin, *N*-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-valine $C_{16}H_{17}NO_3$, Formel VIII (R = CH(COOH)-CH(CH₃)₂).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Valin analog *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (S. 1111) (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.



VIII



IX

(±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-4-methyl-valeriansäure, *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-leucin, *N*-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-leucine $C_{17}H_{19}NO_3$, Formel VIII (R = CH(COOH)-CH₂-CH(CH₃)₂).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Leucin analog *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (S. 1111) (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

Opt.-inakt. 2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-3-methyl-valeriansäure, *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-isoleucin, *N*-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-isoleucine $C_{17}H_{19}NO_3$, Formel VIII (R = CH(COOH)-CH(CH₃)-CH₂-CH₃).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Isoleucin analog *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (S. 1111) (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

(±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-4-methylmercapto-buttersäure, *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-methionin, *N*-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-methionine $C_{16}H_{17}NO_3S$, Formel VIII (R = CH(COOH)-CH₂-CH₂-S-CH₃).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Methionin analog *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (S. 1111) (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

(±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-glutarsäure, *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-glutaminsäure, *N*-(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-glutaminic acid $C_{16}H_{15}NO_5$, Formel VIII (R = CH(COOH)-CH₂-CH₂-COOH).

B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Glutaminsäure analog *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin (S. 1111) (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Nadeln (aus A.). In Methanol löslich, in Wasser fast unlöslich.

1.2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan, *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-äthylendiamin, 1,1'-[ethylenebis(nitrilomethylidene)]di(2-naphthol) $C_{24}H_{20}N_2O_2$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Äthylendiamin in Äthanol (*Pfeiffer et al.*, J. pr. [2] **149** [1937] 217, 247) oder mit Äthylendiamin und Natriumacetat in wss. Äthanol (*Calvin, Melchior*, Am. Soc. **70** [1948] 3273, 3274). Bildung beim Behandeln von 1.2-Bis-salicylidenamino-äthan mit 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) in Äthanol: *Liggett, Diehl*, Iowa Coll. J. **22** [1948] 141, 148.

Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol); F: 311° (*Pf. et al.*, J. pr. [2] **149** 247). In Nitrobenzol und Pyridin leicht löslich, in Äthanol und Chloroform schwer löslich (*Pf. et al.*, J. pr. [2] **149** 247).

Kupfer(II)-Salz $CuC_{24}H_{18}N_2O_2$. B. Aus 1.2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan und Kupfer(II)-acetat in Äthanol (*Ca., Me.*). Aus dem Kupfer(II)-Salz des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) und Äthylendiamin in wss. Äthanol oder in wss.

Methanol (*Pfeiffer et al.*, A. **503** [1933] 84, 117; *Pfeiffer, Glaser*, J. pr. [2] **153** [1939] 265, 276). Bildung beim Erhitzen der Kupfer(II)-Salze des 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-methylinims, des 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-phenylimins und des *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-*o*-phenyldiamins mit Äthylendiamin in wss. Pyridin: *Pf.*, *Gl.*, l. c. S. 281, 282, 283. — Grüne Blättchen (aus $\text{CHCl}_3 + \text{Ac.}$) (*Pf. et al.*, A. **503** 117); olivbraune Blättchen (aus Nitrobenzol), die unterhalb 250° nicht schmelzen (*Pf.*, *Gl.*, l. c. S. 276); hellbraune Blättchen (aus Nitrobenzol) (*v. Stackelberg*, Z. anorg. Ch. **253** [1947] 136, 157). Monoklin; Krystallstruktur-Analyse: *v. St.* Dichte der Krystalle: 1,47 [pyknometrisch ermittelt] bzw. 1,57 [ber.] (*v. St.*). In Pyridin mit dunkelolivgrüner Farbe leicht löslich; in Chloroform mit hellroter Farbe schwer löslich; in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich (*Pf. et al.*, A. **503** 117).

Über ein gelbes Zink-Salz der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2$ s. *Ca.*, *Me.*, l. c. S. 3274.

Vanadyl-Salz $[\text{VO}] \text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Aus 1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan und Vanadylacetat in heissem Pyridin (*Pf. et al.*, J. pr. [2] **149** 273). — Grüne Nadeln (aus Py.). In Chloroform und Dioxan leicht löslich; in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich.

Uranyl-Salz $[\text{UO}_2] \text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan mit Uranylacetat in Pyridin (*Pf. et al.*, J. pr. [2] **149** 264). — Orangerote Nadeln (aus Me.) mit 1 Mol Methanol. In Pyridin, Aceton und Dioxan leicht löslich. Gegen konz. Schwefelsäure und gegen Essigsäure nicht beständig.

Kobalt(II)-Salz $\text{CoC}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan mit Kobalt(II)-acetat in Äthanol (*Ca.*, *Me.*) oder in Nitrobenzol und Äthanol (*Endo*, J. chem. Soc. Japan **65** [1944] 667, 719, 720; C. A. **1948** 1577). — Rot (*Ca.*, *Me.*); rotviolettbraune Tafeln (aus Nitrobenzol) (*Endo*). In Chloroform, Benzol und Nitrobenzol löslich, in Äthanol schwer löslich, in Wasser fast unlöslich (*Endo*, l. c. S. 720). Bildung einer Additionsverbindung mit Bromoform: *Endo*, l. c. S. 668.

Nickel(II)-Salz $\text{NiC}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-äthan mit Nickel(II)-acetat in Äthanol (*Ca.*, *Me.*). — Orangerot.

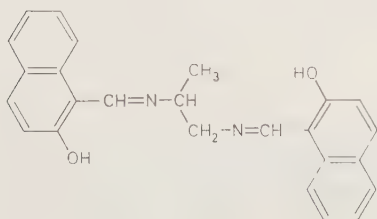
($\pm$)-1,2-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-propan, ($\pm$)-*N,N'*-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-propyldiamin, ($\pm$)-1,1'-[propylenbis(nitromethylidene)]di-(2-naphthol) $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, Formel X.

Kupfer(II)-Salz $\text{CuC}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Aus dem Kupfer(II)-Salz des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) und ($\pm$)-Propyldiamin in Methanol (*Pfeiffer, Glaser*, J. pr. [2] **153** [1939] 265, 276). — Olivgrüne dichroitische Nadeln (aus Dioxan); gelbliche Nadeln (aus Acn.); rotbraune Blättchen (aus CHCl_3).

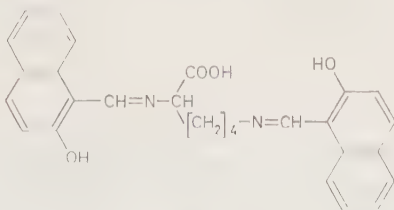
($\pm$)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-5-guanidino-valeriansäure, N^α -[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-DL-arginin, N^α -(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-arginine $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$, Formel VIII (R = $\text{CH}(\text{COOH})\text{-(CH}_2)_3\text{-NH-C(NH}_2)_2\text{=NH}$), und Tautomeres.

B. Durch 2-tägiges Verrühren von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) in einem Gemisch von Äthanol und wenig Methanol mit DL-Arginin-carbonat (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Krystalle (aus A.); Zers. bei $235\text{--}240^\circ$. In Wasser fast unlöslich.



X



XI

(±)-2.6-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-hexansäure-(1), $N^\alpha.N^\epsilon$ -Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-DL-lysine, $N^\alpha.N^\epsilon$ -bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylene)-DL-lysine $C_{28}H_{26}N_2O_4$, Formel XI.

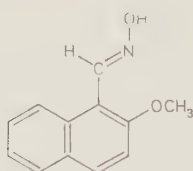
B. Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und DL-Lysin analog der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (*McIntire*, Am. Soc. **69** [1947] 1377, 1378).

Gelbe Krystalle (aus A.); Zers. $>140^\circ$. In Wasser fast unlöslich.

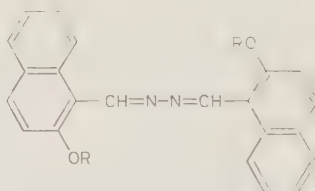
2-Methoxy-1-formohydroximoyl-naphthalin, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-oxim $C_{12}H_{11}NO_2$.

2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-*seqtrans*-oxim, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-*syn*-oxim, 2-methoxy-1-naphthaldehyde *seqtrans*-oxime $C_{12}H_{11}NO_2$, Formel XII (E II 173; dort als 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)- α -oxim bezeichnet).

Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Natrium-Amalgam unter ständigem Neutralisieren mit wss. Essigsäure bilden sich 2-Methoxy-1-aminomethyl-naphthalin und 2-Methoxy-naphthalin (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 359, 372). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid wird 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril erhalten (*Fuson, Chadwick*, J. org. Chem. **13** [1948] 484, 485).



XII



XIII

Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde azine $C_{22}H_{16}N_2O_2$, Formel XIII (R = H) (H 146).

Krystalle (aus Butanol-(1)); F: $>300^\circ$ (*Blout, Gofstein*, Am. Soc. **67** [1945] 13, 16). Absorptionsspektrum (A.; 220–420 m μ): *Bl., Go.*, l.c. S. 14; UV-Spektrum (Dioxan): *Pflaumer*, Reichsamt Wirtschaftsausbau Chem. Ber. Prüf.-Nr. 160 [1942] 586, 604. Über die Fluoreszenz der Krystalle und von Lösungen s. *Pf.*, l.c. S. 595, 596, 606; s.a. *I.G. Farbenind.*, D.R.P. 728 303 [1940]; D.R.P. Org. Chem. **2** 1602.

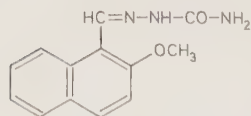
Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-azin, 2-methoxy-1-naphthaldehyde azine $C_{24}H_{20}N_2O_2$, Formel XIII (R = CH₃) (H 146; E I 564).

B. Aus 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (*Schapiro*, B. **66** [1933] 1103, 1107).

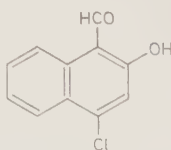
Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: 265–266° [nach Sintern]. In heisser Essigsäure und Toluol schwer löslich, in Äthanol fast unlöslich.

2-Methoxy-1-semicarbazonomethyl-naphthalin, 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon, 2-methoxy-1-naphthaldehyde semicarbazone $C_{13}H_{13}N_3O_2$, Formel I.

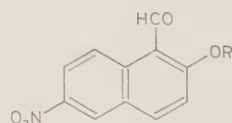
B. Aus 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 359, 372). F: 213°.



I



II



III

4-Chlor-2-hydroxy-1-formyl-naphthalin, 4-Chlor-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1), 4-chloro-2-hydroxy-1-naphthaldehyde $C_{11}H_7ClO_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 4-Chlor-naphthol-(2) mit wss.-äthanol. NaOH und mit Chloroform bei 65° (*Burton*, Soc. **1945** 280, 282).

Krystalle (aus A. oder Eg.); F: 118—119° [nach Sintern].

Überführung in ein Semicarbazon (unterhalb 280° nicht schmelzend): Bu.

6-Nitro-2-hydroxy-1-formyl-naphthalin, 6-Nitro-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1), 2-hydroxy-6-nitro-1-naphthaldehyde $C_{11}H_7NO_4$, Formel III (R = H).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit wss. HNO_3 (D: 1,47) unterhalb 0° (Ruggli, Burckhardt, Helv. **23** [1940] 445, 447).

Krystalle (aus Eg.); F: 239°.

6-Nitro-2-methoxy-1-formyl-naphthalin, 6-Nitro-2-methoxy-naphthaldehyd-(1), 2-methoxy-6-nitro-1-naphthaldehyde $C_{12}H_9NO_4$, Formel III (R = CH_3) (H 146; E II 173).

B. Durch Erwärmen einer methanol. Lösung von 6-Nitro-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Ruggli, Burckhardt, Helv. **23** [1940] 445, 447). Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit wss. HNO_3 (D: 1,47), anfangs bei -10° (Ru., Bu., l. c. S. 448; vgl. H 146).

Hellgelbe Nadeln (aus Dioxan + W.); F: 174°.

4-Hydroxy-1-formyl-naphthalin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1), 4-hydroxy-1-naphthaldehyde $C_{11}H_8O_2$, Formel IV (R = H) (H 146; E I 565; E II 173).

B. Aus Naphthol-(1), Zinkcyanid und HCl (Kerkhof, R. **51** [1932] 739, 740; vgl. E II 173). Durch Eintragen von Naphthol-(1) in eine Lösung des aus *N*-Methyl-formanilid und $POCl_3$ erhältlichen Reaktionsprodukts in Benzol bei 10° (I.G. Farbenind., D.R.P. 514415 [1927]; Frdl. **17** 564; Gen. Aniline Works, U.S.P. 1807693 [1928]).

F: 181° (Vavon, Montheard, Bl. [5] **7** [1940] 551, 559). UV-Absorption (wss. HCl und wss. NaOH): Šantavý, Collect. **14** [1949] 145, 153. Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol bei 30° : Arnold, Sprung, Am. Soc. **61** [1939] 2475. Polarographie: Ša., l. c. S. 151.

Beim Behandeln mit wss. HNO_3 (D: 1,4) und Essigsäure, anfangs bei -10° , entsteht 2,4-Dinitro-naphthol-(1) (Ke., l. c. S. 745). Geschwindigkeit der Freisetzung von HCl beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid sowie beim Behandeln mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in wss. Äthanol, jeweils bei 0° : Va., Mo., l. c. S. 555.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 238—239° [Zers.]): Ke., l. c. S. 741; Oxim s. S. 1116; Azin und Semicarbazon s. S. 1117.

4-Methoxy-1-formyl-naphthalin, 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1), 4-methoxy-1-naphthaldehyde $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IV (R = CH_3) (H 147; E I 565; E II 173).

B. Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 1-Methoxy-naphthalin, Cyanwasserstoff und $ZnCl_2$ und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (Lora Tamayo, Viguera, Martín Panizo, An. Soc. españ. **41** [1945] 1325, 1331; vgl. E I 565).

F: 34° ; Kp_{34} : 205—207° (Lora Ta., Vi., Ma. Pa.). UV-Absorption (wss. HCl und wss. NaOH): Šantavý, Collect. **14** [1949] 145, 153. Polarographie: Ša., l. c. S. 151.

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) wird entgegen Angaben von Madinaveitia (An. Soc. españ. **17** [1919] 125) und Shoesmith, Rubli (Soc. **1927** 3098, 3101) beim Behandeln mit hochprozentiger wss. Kalilauge bei Raumtemperatur nicht verändert (Schreiber, Kennedy, J. org. Chem. **21** [1956] 1310). Beim Erwärmen mit Äthylmagnesiumjodid (3 Mol) in Äther ist eine Verbindung $C_{28}H_{28}O_2$ (Krystalle [aus Bzl.]; F: 198° ; vermutlich ein Dimeres eines 4-Methoxy-1-propenyl-naphthalins) erhalten worden (Lora Ta., Vi., Ma. Pa., l. c. S. 1332). Bildung von 4-Methoxy-1-propenyl-naphthalin (Kp_{30} : 190—192°) und 2-Hydroxy-1,2-bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) bei 18-stdg. Erhitzen mit Natriumpropionat und Propionsäure-anhydrid auf 200° : Lora Ta., Vi., Ma. Pa., l. c. S. 1331.

Oxim s. S. 1116.

4-[2,4-Dinitro-phenoxy]-1-formyl-naphthalin, 4-[2,4-Dinitro-phenoxy]-naphthaldehyd-(1), 4-(2,4-dinitrophenoxy)-1-naphthaldehyde $C_{17}H_{10}N_2O_6$, Formel V.

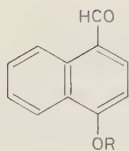
B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und Natriumäthylat in Äthanol (Brady, Bodger, Soc. **1932** 952, 955).

Gelbe Nadeln (aus A. + Acn.); F: 168° .

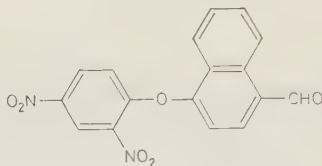
4-Acetoxy-1-formyl-naphthalin, 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(1), 4-acetoxy-1-naphthaldehyde $C_{13}H_{10}O_3$, Formel IV ($R = CO-CH_3$) (E I 565).

B. Durch Erhitzen von 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Essigsäure, Acetanhydrid und Natriumacetat (Arnold, Sprung, Am. Soc. **61** [1939] 2475).

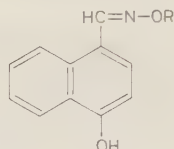
Krystalle (aus A.); F: 103–105° [nicht rein erhalten].



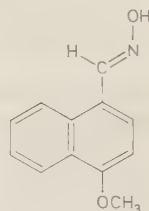
IV



V



VI



VII

4-Äthoxycarbonyloxy-1-formyl-naphthalin, 4-Äthoxycarbonyloxy-naphthaldehyd-(1), Kohlensäure-äthylester-[4-formyl-naphthyl-(1)-ester], carbonic acid ethyl ester 4-formyl-1-naphthyl ester $C_{14}H_{12}O_4$, Formel IV ($R = CO-OC_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Chlorameisensäure-äthylester und wss. NaOH (Dey, Rajagopalan, Ar. **277** [1939] 359, 382).

Nadeln (aus A.); F: 89°.

4-Hydroxy-1-formohydroximoyl-naphthalin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxim, 4-hydroxy-1-naphthaldehyde oxime $C_{11}H_9NO_2$, Formel VI ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(1) mit Hydroxylamin-hydrochlorid, Natriumacetat und $NaHCO_3$ in wss. Methanol (Arnold, Sprung, Am. Soc. **61** [1939] 2475).

Krystalle (aus W.); Zers. bei 150°.

4-Hydroxy-1-acetoxyiminomethyl-naphthalin, N-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-O-acetyl-hydroxylamin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-[O-acetyl-oxim], 4-hydroxy-1-naphthaldehyde O-acetyloxime $C_{13}H_{11}NO_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxim mit Essigsäure und Acetanhydrid (Arnold, Sprung, Am. Soc. **61** [1939] 2475).

Fest; Zers. bei 155°.

Beim Erhitzen mit Pyridin und Äthanol entsteht 4-Hydroxy-naphthoesäure-(1)-nitril.

4-Methoxy-1-formohydroximoyl-naphthalin, 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-oxim $C_{12}H_{11}NO_2$.

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-seqtrans-oxim, 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-syn-oxim, 4-methoxy-1-naphthaldehyde seqtrans-oxime $C_{12}H_{11}NO_2$, Formel VII (E II 174; dort als 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)- α -oxim bezeichnet).

B. Aus 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (Dey, Rajagopalan, Ar. **277** [1939] 359, 379). Nadeln (aus Bzl.); F: 108°.

Beim Erwärmen einer Äthanol. Lösung mit Natrium-Amalgam unter ständigem Neutralisieren mit wss. Essigsäure entsteht 4-Methoxy-1-aminomethyl-naphthalin.

N,N'-Bis-[hydroxy-(4-hydroxy-naphthyl-(1))-methyl]-hydrazin $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

In dem H 147 unter dieser Konstitution beschriebenen Präparat (Zers. bei 220–236°) hat wahrscheinlich ein Dihydrat des Bis-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazins vorgelegen (Kerkhof, R. **51** [1932] 739, 741).

N,N'-Bis-[hydroxy-(4-methoxy-naphthyl-(1))-methyl]-hydrazin $C_{24}H_{24}N_2O_4$.

In dem H 147 unter dieser Konstitution beschriebenen Präparat (Zers. bei 160–182°) hat vermutlich hydratisiertes Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin vorgelegen (vgl. diesbezüglich Kerkhof, R. **51** [1932] 739, 741).

Bis-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin, 4-hydroxy-1-naphthaldehyde azine $C_{22}H_{16}N_2O_2$, Formel VIII (H 147).

B. Aus 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 741; Blout, Gofstein, Am. Soc. 67 [1945] 13, 16).

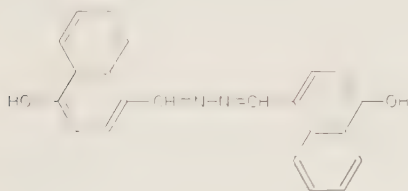
Krystalle (aus Dioxan), F: 239—240° [korr.; Zers.] (Bl., Go.); Krystalle (aus wss. A.) mit 6 Mol H_2O , F: 225—235°; bei 30-stdg. Erhitzen auf 150° werden 2 Mol H_2O abgegeben (Ke.). UV-Spektrum (A.): Bl., Go., l.c. S. 14.

Über ein Dihydrat dieser Verbindung s. S. 1116 im Artikel N.N'-Bis-[hydroxy-(4-hydroxy-naphthyl-(1))-methyl]-hydrazin.

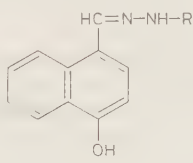
[4-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxamoyl-hydrazin, Oxalsäure-amid-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenhydrazid], Oxamidsäure-[4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenhydrazid], 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxamoylhydrazon, oxamic acid [(4-hydroxy-1-naphthyl)methylene]hydrazide $C_{13}H_{11}N_3O_3$, Formel IX ($R = CO-CO-NH_2$).

B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Oxalsäure-amid-hydrazid in wss. Äthanol (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 742).

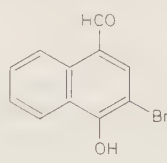
Gelbes Pulver (aus wss. A.); F: 268° [Zers.]. In Essigsäure, Äthanol und Aceton leicht löslich, in Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther fast unlöslich.



VIII



IX



X

4-Hydroxy-1-semicarbazonomethyl-naphthalin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon, 4-hydroxy-1-naphthaldehyde semicarbazone $C_{12}H_{11}N_3O_2$, Formel IX ($R = CO-NH_2$).

B. Aus 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 741).

Krystalle (aus wss. A.); F: 225°. In Aceton, Äthanol und warmem Methanol mit gelber Farbe löslich; in Benzol, Chloroform und Petroläther fast unlöslich.

3-Brom-4-hydroxy-1-formyl-naphthalin, 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1), 3-bromo-4-hydroxy-1-naphthaldehyde $C_{11}H_7BrO_2$, Formel X (H 148).

F: 144° (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 742).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Brom entsteht 2,4-Dibrom-naphthol-(1). Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit wss. HNO_3 (D: 1,4) bildet sich 2,4-Dinitro-naphthol-(1) (Ke., l.c. S. 744).

Phenylhydrazon (F: 122° [Zers.]) und 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 218—219° [Zers.]): Ke., l.c. S. 743; Azin und Oxamoylhydrazon s. u.; Semicarbazon s. S. 1118.

Bis-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin, 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin, 3-bromo-4-hydroxy-1-naphthaldehyde azine $C_{22}H_{14}Br_2N_2O_2$, Formel XI.

B. Aus 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 742).

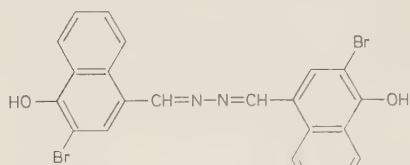
F: 246° [Zers.]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin fast unlöslich.

[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-oxamoyl-hydrazin, Oxalsäure-amid-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenhydrazid], Oxamidsäure-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)-methylenhydrazid], 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxamoylhydrazon, oxamic acid [(3-bromo-4-hydroxy-1-naphthyl)methylene]hydrazide $C_{13}H_{10}BrN_3O_3$, Formel XII ($R = CO-CO-NH_2$).

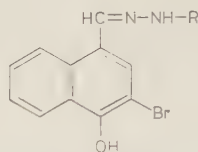
B. Durch Erwärmen von 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Oxalsäure-amid-hydrazid in wss. Äthanol (Kerkhof, R. 51 [1932] 739, 744).

F: 247—248°. In siedendem Nitrobenzol leicht löslich, in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther fast unlöslich. In Methanol, Äthanol und Aceton mit gelber, in Essigsäure

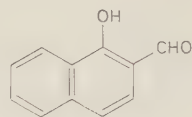
mit grüner Farbe mässig löslich; beim Erhitzen der mit Wasser verdünnten Lösungen scheidet sich eine grüne Substanz ab.



XI



XII



XIII

3-Brom-4-hydroxy-1-semicarbazonomethyl-naphthalin, 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon, 3-bromo-4-hydroxy-1-naphthaldehyde semicarbazone $C_{12}H_{10}BrN_3O_2$, Formel XII ($R = CO-NH_2$).

B. Aus 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (Kerkhof, R. **51** [1932] 739, 743).

Nadeln (aus A.); Zers. bei 219–222°. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan, Petroläther, Aceton und Benzol fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser tritt eine grüne Färbung auf; beim Erhitzen mit 50%ig. wss. Äthanol scheidet sich eine dunkelgrüne Substanz ab.

1-Hydroxy-2-formyl-naphthalin, 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2), 1-hydroxy-2-naphthaldehyde $C_{11}H_8O_2$, Formel XIII (H 148; E I 566; E II 174).

B. Durch Behandeln einer Lösung von Natrium-glyoxylat mit Naphthol-(1) und wss. KOH und Erwärmen der vom Naphthol-(1) befreiten Reaktionslösung mit $CuSO_4$ und wss. NaOH (Riedel-de Haën, D.R.P. 621 567 [1932]; Frdl. **21** 395). Durch Hydrierung von 1-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in Xylol an Palladium/Bariumsulfat in Gegenwart von mit Schwefel behandeltem Chinolin bei 150° und Erhitzen der vom Katalysator befreiten Reaktionslösung mit wss. NaOH (Calvin, Melchior, Am. Soc. **70** [1948] 3273).

F: 59–60° (Ca., Me.). UV-Spektren (Heptan, wss.-methanol. HCl und wss.-methanol. NaOH): Melchior, Am. Soc. **71** [1949] 3647, 3648. Scheinbarer Dissoziationsexponent pK'_a in 50%ig. wss. Äthanol (potentiometrisch ermittelt) bei 25°: 7.86 (Arnold, Sprung, Am. Soc. **60** [1938] 1163). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol bei 30°: Arnold, Sprung, Am. Soc. **61** [1939] 2475.

Acetal-Bildung in wss. Methanol: Melchior, Am. Soc. **71** [1949] 3651, 3653.

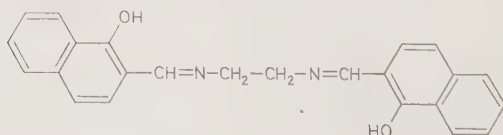
Oxim s. S. 1119.

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{11}H_7O_2)_2$ (gelbbraun), Zink-Salz $Zn(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 1,5 H_2O$ (gelbgrün), Kobalt(II)-Salz $Co(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 2 H_2O$ (orangefarben; nach dem Trocknen bei 140° gelbbraun) und Nickel(II)-Salz $Ni(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 2 H_2O$ (grüngelb; nach dem Trocknen bei 140° orangefarben): Ca., Me., l. c. S. 3274; potentiometrisch ermittelte Komplex-Stabilität der Salze in wss. HNO_3 : Ca., Me.

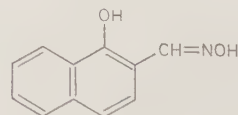
1.2-Bis-[1-hydroxy-naphthyl-(2)-methylenamino]-äthan, N,N'-Bis-[1-hydroxy-naphthyl-(2)-methylen]-äthylendiamin, 2,2'-(ethylenebis(nitrilomethylidene))di(1-naphthol) $C_{24}H_{20}N_2O_2$, Formel I.

B. Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) mit Äthylendiamin und Natriumacetat in wss. Äthanol (Calvin, Melchior, Am. Soc. **70** [1948] 3273, 3274).

Kupfer(II)-Salz $CuC_{24}H_{18}N_2O_2$ (braun), Zink-Salz $Zn(C_{24}H_{18}N_2O_2)_2$ (?) (gelb), Kobalt(II)-Salz $CoC_{24}H_{18}N_2O_2$ (rotviolett) und Nickel(II)-Salz $NiC_{24}H_{18}N_2O_2$ (braunrot): Ca., Me.



I



II

1-Hydroxy-2-formohydroximoyl-naphthalin, 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-oxim, 1-hydroxy-2-naphthaldehyde oxime $C_{11}H_9NO_2$, Formel II (H 148).

B. Aus 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) (*McRae, Marion*, Canad. J. Res. [B] **15** [1937] 480, 483).

F: 145° [kor.] (*McRae, Ma.*). In Wasser schwer löslich (*Ephraim*, B. **64** [1931] 1210, 1212).

Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in wss. Äthanol entsteht 1-Hydroxy-naphthoesäure-(2)-nitril (*McRae, Ma.*).

3-Hydroxy-2-formyl-naphthalin, 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2), 3-hydroxy-2-naphthaldehyde $C_{11}H_9O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Hydrierung von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat in Gegenwart von mit Schwefel behandeltem Chinolin und Erhitzen der vom Katalysator befreiten Reaktionslösung mit wss. NaOH (*Calvin, Melchior*, Am. Soc. **70** [1948] 3273; s. a. *Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 28).

Gelbe Krystalle (aus wss. Eg. oder wss. A.) (*Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 28; *Calvin, Melchior*, Am. Soc. **70** [1948] 3273). F: 99–100° (*Boehm, Pr.*), 98–98,5° (*Arnold, Sprung*, Am. Soc. **60** [1938] 1163), 97–98° (*Ca., Me.*). UV-Spektren (Heptan, wss.-methanol. HCl und wss.-methanol. NaOH): *Melchior*, Am. Soc. **71** [1949] 3647, 3648, 3649. Scheinbarer Dissoziationsexponent pK'_a in 50%ig. wss. Äthanol (potentiometrisch ermittelt) bei 25°: 9,93 (*Ar., Sp.*, Am. Soc. **60** 1163). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol bei 30°: *Arnold, Sprung*, Am. Soc. **61** [1939] 2475. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser schwer löslich (*Boehm, Pr.*).

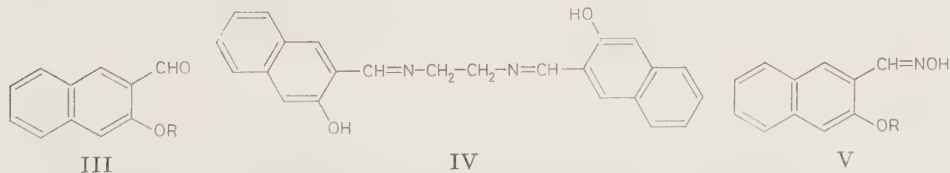
Acetal-Bildung in wss. Methanol: *Melchior*, Am. Soc. **71** [1949] 3651, 3653. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 180° wird 2-Oxo-2H-benzo[g]chromen erhalten (*Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 32). Beim Erwärmen mit Malonsäure (1,2 Mol) in Äthanol unter Zusatz von äthanol. NH_3 oder von Anilin entsteht 2-Oxo-2H-benzo[g]chromen-carbonsäure-(3) (*Boehm, Pr.*, l.c. S. 34). Beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester (1 Mol) unter Zusatz von Piperidin bildet sich 2-Oxo-2H-benzo[g]chromen-carbonsäure-(3)-äthylester; beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester (1 Mol) in Äthanol unter Zusatz von Piperidin wird 2-Oxo-3-acetyl-2H-benzo[g]chromen erhalten (*Boehm, Pr.*, l.c. S. 35). Beim Behandeln mit Cyanessigsäure-äthylester (2 Mol) in Äthanol unter Zusatz von Piperidin entsteht Cyan-[2-oxo-3-cyan-3,4-dihydro-2H-benzo[g]chromenyl-(4)]-essigsäure-äthylester (F: 158–159°) (*Boehm, Pr.*, l.c. S. 36).

Phenylimin (F: 158–159°), Phenylhydrazon (F: 246–248°) und 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 271–273°): *Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 29; Oxim und Semicarbazon s. S. 1120.

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{11}H_7O_2)_2$. Rot (*Calvin, Melchior*, Am. Soc. **70** [1948] 3273, 3274). Potentiometrisch ermittelte Komplex-Stabilität in wss. Dioxan: *Calvin, Wilson*, Am. Soc. **67** [1945] 2003, 2005.

Kobalt(II)-Salz $Co(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 2,5H_2O$. Orangefarben, nach dem Trocknen bei 140° orangerot (*Ca., Me.*).

Nickel(II)-Salz $Ni(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Orangerot, nach dem Trocknen bei 140° rot (*Ca., Me.*).



3-Acetoxy-2-formyl-naphthalin, 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2), 3-acetoxy-2-naphthaldehyde $C_{13}H_{10}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Neben geringen Mengen 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-anhydrid bei der Hydrierung von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in Xylol an Palladium/Bariumsulfat in Gegenwart von mit Schwefel behandeltem Chinolin bei 130–140° (*Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 27).

Hellgelbe Nadeln (aus Bzl. oder Xylol); F: 100–101°. In der Wärme in Äthanol,

Äthylacetat, Aceton, Chloroform und Essigsäure leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 213–214°): *Boehm, Pr.*, l. c. S. 30; Oxim und Semi-carbazon s. u.

1,2-Bis-[3-hydroxy-naphthyl-(2)-methylenamino]-äthan, *N,N'*-Bis-[3-hydroxy-naphthyl-(2)-methylen]-äthylendiamin, 3,3'-[äthylenebis(nitrilomethylidene)]di(2-naphthol) $C_{24}H_{20}N_2O_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) mit Äthylendiamin und Natriumacetat in wss. Äthanol (*Calvin, Melchior, Am. Soc.* **70** [1948] 3273, 3274).

Kupfer(II)-Salz $CuC_{24}H_{18}N_2O_2$ (goldgelb), Zink-Salz $Zn(C_{24}H_{19}N_2O_2)_2$ (?) (gelb), Kobalt(II)-Salz $CoC_{24}H_{18}N_2O_2$ (rotbraun) und Nickel(II)-Salz $NiC_{24}H_{18}N_2O_2$ (orangefarben): *Ca., Me.*

3-Hydroxy-2-formohydroximoyl-naphthalin, 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-oxim, 3-hydroxy-2-naphthaldehyde oxime $C_{11}H_9NO_2$, Formel V (R = H).

B. Aus 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) (*Boehm, Profft, Ar.* **269** [1931] 25, 29).

Nadeln (aus Eg. oder A.); F: 207° [Zers.].

3-Acetoxy-2-formohydroximoyl-naphthalin, 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-oxim, 3-acetoxy-2-naphthaldehyde oxime $C_{13}H_{11}NO_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Aus 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) (*Boehm, Profft, Ar.* **269** [1931] 25, 30).

Blättchen (aus A.); F: 202–203°.

3-Hydroxy-2-semicarbazonomethyl-naphthalin, 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon, 3-hydroxy-2-naphthaldehyde semicarbazone $C_{12}H_{11}N_3O_2$, Formel VI (R = H).

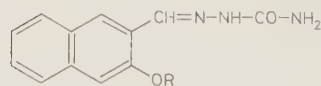
B. Aus 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) (*Boehm, Profft, Ar.* **269** [1931] 25, 29).

Nadeln (aus Me.); F: > 270°.

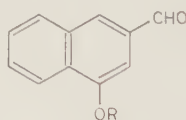
3-Acetoxy-2-semicarbazonomethyl-naphthalin, 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon, 3-acetoxy-2-naphthaldehyde semicarbazone $C_{14}H_{13}N_3O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Aus 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) (*Boehm, Profft, Ar.* **269** [1931] 25, 30).

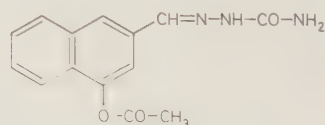
Nadeln (aus A.); F: 211–212°.



VI



VII



VIII

4-Hydroxy-2-formyl-naphthalin, 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(2), 4-hydroxy-2-naphthaldehyde $C_{11}H_8O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) mit wss. H_2SO_4 (1n) (*Cason, Am. Soc.* **63** [1941] 828, 831).

Gelbbraune Prismen (aus Bzn.); F: 169,5–170° [korr.].

Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 140° unter Druck entsteht 3-Methyl-naphthol-(1).

4-Acetoxy-2-formyl-naphthalin, 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2), 4-acetoxy-2-naphthaldehyde $C_{13}H_{10}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Hydrierung von 4-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in siedendem Xylol an Palladium/Bariumsulfat in Gegenwart von mit Schwefel behandeltem Chinolin (*Cason, Am. Soc.* **63** [1941] 828, 830).

Blättchen (aus Bzn.); F: 113,2–114,2° [korr.].

4-Acetoxy-2-semicarbazonomethyl-naphthalin, 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon, 4-acetoxy-2-naphthaldehyde semicarbazone $C_{14}H_{13}N_3O_3$, Formel VIII.

B. Aus 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) (*Cason, Am. Soc.* **63** [1941] 828, 830).

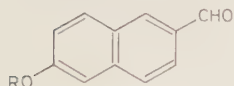
Nadeln (aus A.); F: ca. 230° [korr.; Zers.].

6-Hydroxy-2-formyl-naphthalin, 6-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) $C_{11}H_8O_2$, Formel IX (R = H).

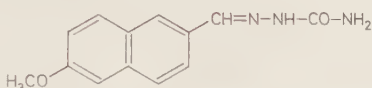
6-Methoxy-2-formyl-naphthalin, 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2), 6-methoxy-2-naphthaldehyde $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-naphthyl-(2)-magnesium-bromid mit Ortho-ameisensäure-triäthylester in Äther und Benzol, Erhitzen des nach dem Eindampfen erhaltenen Rückstands auf 100° und anschliessendes Behandeln mit Eis und Essigsäure (Hudson, Soc. **1946** 76, 78).

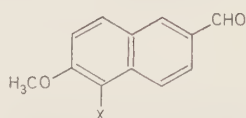
Prismen (aus Me.); F: $80-81^\circ$.



IX



X



XI

6-Methoxy-2-semicarbazonomethyl-naphthalin, 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon, 6-methoxy-2-naphthaldehyde semicarbazone $C_{13}H_{13}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2) (Hudson, Soc. **1946** 76, 78).

Blättchen (aus Eg.); F: $277-280^\circ$ [nach Gelbfärbung bei 250°].

5-Chlor-6-methoxy-2-formyl-naphthalin, 5-Chlor-6-methoxy-naphthaldehyd-(2), 5-chloro-6-methoxy-2-naphthaldehyde $C_{12}H_9ClO_2$, Formel XI (X = Cl).

B. Neben 5-Chlor-6-methoxy-naphthoesäure-(2) beim Erhitzen von 4-Oxo-4-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure mit alkal. wss. NaOCl-Lösung (Robinson, Thompson, Soc. **1938** 2009, 2012).

Prismen (aus A.); F: 141° .

Beim Erhitzen mit Malonsäure (2 Mol) in Pyridin unter Zusatz geringer Mengen Piperidin entsteht 3-[5-Chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-acrylsäure (F: 310°).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 315° [Zers.]); Ro., Th.

5-Brom-6-methoxy-2-formyl-naphthalin, 5-Brom-6-methoxy-naphthaldehyd-(2), 5-bromo-6-methoxy-2-naphthaldehyde $C_{12}H_9BrO_2$, Formel XI (X = Br).

Eine Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: $100-101^\circ$), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln einer als 5-Brom-6-methoxy-2-chlormethyl-naphthalin angesehenen Verbindung (E III 6 3029) mit $Cu(NO_3)_2$ in wss. Essigsäure erhalten worden (Quelet, Paty, Bl. [5] 9 [1942] 58).

[Möhle]

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$

1-Hydroxy-4-oxo-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5), 1-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-hydroxy-4-phenylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{12}H_{10}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen einer Suspension von N-[Biphenyl-(4)]-hydroxylamin-sulfat in wss. H_2SO_4 auf 40° (Abe, Bl. chem. Soc. Japan **18** [1943] 93, 95).

Farblose Prismen (aus Bzl.); F: 104° . UV-Absorptionsmaximum: $220 m\mu$ (Abe, l. c. S. 95).

Die Krystalle färben sich am Licht blauschwarz. Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 in wss. Methanol oder mit Natriumacetat in Äthanol bildet sich eine Verbindung von 2-Phenylbenzochinon-(1.4) mit 2-Phenyl-hydrochinon (Abe, l. c. S. 97). Fehling-Lösung wird in der Wärme reduziert. Beim Erhitzen (20 min) mit Zink-Pulver und wss.-äthanol. NH_4Cl entsteht Biphenylol-(4). Bei 1-stdg. Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° bildet sich 1-Acetoxy-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4); bei 3-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf Siedetemperatur wird 3,4-Diacetoxy-biphenyl erhalten; bei 1-stdg. Erwärmen mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure auf 100° entsteht 2,5-Diacetoxy-biphenyl.

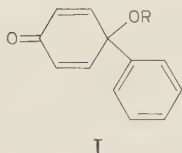
Lösungen in Alkalilaugen färben sich beim Erhitzen rot.

1-Acetoxy-4-oxo-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5), 1-Acetoxy-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-acetoxy-4-phenylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{14}H_{12}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_3$).

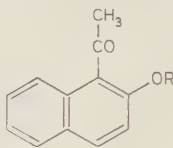
B. Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Abe*, Bl. chem. Soc. Japan **18** [1943] 93, 95).

Prismen (aus Bzn.); F: 109° .

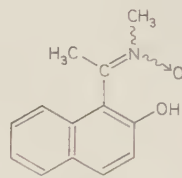
Die Kristalle färben sich am Licht rosa.



I



II



III

2-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2'-hydroxy-1'-acetonaphthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel II ($R = H$) (E I 566; E II 175).

B. Durch Behandeln von 2-Acetoxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 170° (*Meisenheimer, Chou*, A. **539** [1939] 78, 87; vgl. E II 175).

Krystalle (aus PAc.); F: 64° (*Baker, Carruthers*, Soc. **1937** 479, 482; *Meisenheimer, Chou*, A. **539** [1939] 78, 87). Kp_{13} : 178° (*Schraufstättner, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 498). Kp_2 : $130-132^\circ$ (*Musser, Adkins*, Am. Soc. **60** [1938] 664, 668). Raman-Spektrum: *Ansidei*, Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna **1** [1940] 23, 24. Kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser sowie Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Wasser: *Ba., Ca.*

Beim Erhitzen mit konz. wss. Jodwasserstoffsäure bildet sich Naphthol-(2) (*Robinson, Walker*, Soc. **1938** 183, 185). Bildung einer Verbindung (F: $126-127,5^\circ$) von Naphthyl-(2)-amin mit 1 Mol Naphthol-(2) beim Erhitzen mit einem Calciumchlorid-Ammoniak-Komplex auf 200° : *Leonard, Hyson*, Am. Soc. **71** [1949] 1392. Beim Erwärmen mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol wird Methyl-[1-(2-hydroxy-naphthyl-(1))-äthyliden]-aminooxyd erhalten (*Meisenheimer, Chou*, A. **539** [1939] 78, 87).

Beim Erwärmen mit Salicylaldehyd (1 Mol) und wss.-äthanol. NaOH entsteht 1-Oxo-3-[2-hydroxy-phenyl]-2.3-dihydro-1H-benzo[f]chromen (*Schraufstättner, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 498); analoge Reaktionen mit 4-Methoxy-benzaldehyd, mit 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und mit 3.4-Methylenedioxy-benzaldehyd: *Menon, Venkataraman*, Soc. **1931** 2591, 2594, 2595, 2596. Beim Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid (0.8 Mol) und Natriumbenzoat auf 180° bildet sich 1-Oxo-3-phenyl-1H-benzo[f]chromen (*Me., Ve.*, l. c. S. 2594).

2-Methoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2'-methoxy-1'-acetonaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (E I 566; E II 175).

B. Aus 2-Methoxy-naphthalin durch Erwärmen mit Acetylchlorid unter Zusatz von Schwefelsäure (*Belton, Nowlan, Wheeler*, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. **25** [1949] 19, 28) sowie durch Behandeln einer Lösung in Benzol mit Acetylchlorid und $TiCl_4$ (*Galle, Ž.* obšč. Chim. **8** [1938] 402, 406; C. A. **1938** 7910).

Krystalle (aus Bzn. oder wss. A.); F: 60° (*Be., No., Wh.*), $57,5-58^\circ$ (*Ga.*).

Beim Behandeln mit wss. NaOCl-Lösung (Überschuss) bildet sich 2.2.2-Trichlor-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1); beim Behandeln mit wss. NaOBr-Lösung (Überschuss) sind 2.2.2-Tribrom-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) und eine bei $140-145^\circ$ schmelzende Substanz erhalten worden (*Fuson, Farlow, Stehman*, Am. Soc. **53** [1931] 4097, 4100, 4101).

2-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2'-äthoxy-1'-acetonaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$) (H 152; E I 566; E II 175).

B. Durch 1-stdg. bzw. 2-tägiges Behandeln von 2-Äthoxy-naphthalin mit Acetylchlorid

und konz. Schwefelsäure bei 40° bzw. mit Acetylchlorid und ZnCl_2 in Nitrobenzol bei Raumtemperatur (*Belton, Nowlan, Wheeler*, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **25** [1949] 19, 28, 29). Durch Erwärmen von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Be., No., Wh.*, l. c. S. 29).

Krystalle (aus A.); F: 61°.

2-Palmitoyloxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[2-Palmitoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-palmitoyloxy-naphthyl-(1)]-keton, 2'-(palmitoyloxy)-1'-acetonaphthone $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_3$, Formel II ($\text{R} = \text{CO}[\text{CH}_2]_{14}\text{CH}_3$).

B. Durch Erwärmen von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Palmitoylchlorid und Pyridin (*Ullal, Shah, Wheeler*, *Soc.* **1940** 1499).

Krystalle (aus A.); F: 40°.

Bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Behandeln mit Natriumäthylat in Äthanol bildet sich 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecandion-(1.3).

2-Carboxymethoxy-1-acetyl-naphthalin, [1-Acetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, O-[1-Acetyl-naphthyl-(2)]-glykolsäure, (1-acetyl-2-naphthylloxy)acetic acid $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Formel II ($\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$) (E II 175).

Beim Behandeln mit alkal. wss. NaOCl -Lösung bei 0° bildet sich [1-Trichloracetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure; nach 1stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches wird 2-Carboxymethoxy-naphthoesäure-(1) isoliert (*Bull, Fuson*, *Am. Soc.* **56** [1934] 736).

Methyl-[1-(2-hydroxy-naphthyl-(1))-äthyliden]-aminoxid, C.N-Dimethyl-C-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-nitron, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-[N-methyl-oxim], 2'-hydroxy-1'-acetonaphthone N-methyloxime $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol (*Meisenheimer, Chou*, *A.* **539** [1939] 78, 87).

Krystalle (aus Me.); F: 224–225° (*Mei., Chou*). Optische Untersuchung der Krystalle: *Chou*, *Z. Kr.* **89** [1934] 519. In Äthanol leicht löslich, in Wasser und wss. Na_2CO_3 löslich, in Äther schwer löslich (*Mei., Chou*).

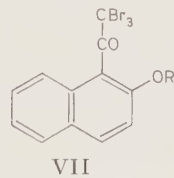
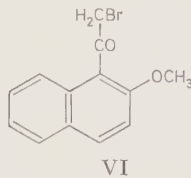
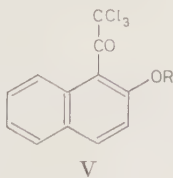
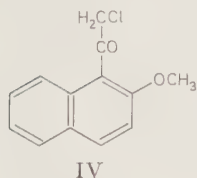
Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin sind 1-[1-Methylamino-äthyl]-naphthol-(2) und geringe Mengen einer braunen krystallinen Substanz (F: ca. 210°) erhalten worden (*Mei., Chou*, l. c. S. 91).

Pikrat. F: 156–157° (*Mei., Chou*, l. c. S. 91). Optische Untersuchung der Krystalle: *Chou*. In Methanol schwer löslich (*Mei., Chou*).

2-Methoxy-1-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-chloro-2'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$, Formel IV.

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthalin mit Chloracetylchlorid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Reichert, Baeye*, *Pharmazie* **3** [1948] 209).

Gelbe Nadeln (aus Bzn.); F: 99°.



2-Methoxy-1-trichloroacetyl-naphthalin, 2,2,2-Trichlor-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Trichlormethyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2,2,2-trichloro-2'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$, Formel V ($\text{R} = \text{CH}_3$).

B. Durch Behandeln einer methanol. Lösung von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit wss. NaOCl -Lösung (*Fuson, Farlow, Stehman*, *Am. Soc.* **53** [1931] 4097, 4101).

Gelbgrüne Krystalle (aus Me.); F: 131–131,5° [korr.].

2-Carboxymethoxy-1-trichloracetyl-naphthalin, [1-Trichloracetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, *O*-[1-Trichloracetyl-naphthyl-(2)]-glykolsäure, [1-(trichloroacetyl)-2-naphthyl-oxy]acetic acid $C_{14}H_9Cl_3O_4$, Formel V ($R = CH_2-COOH$).

B. Durch Behandeln von [1-Acetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure mit alkal. wss. NaOCl-Lösung bei 0° (*Bull. Fuson*, Am. Soc. **56** [1934] 736).

Nadeln (aus A.); F: 163–165° [Zers.].

Gegen wss.-äthanol. NaOH bei Raumtemperatur beständig.

2-Methoxy-1-bromacetyl-naphthalin, **2-Brom-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)**, **Brommethyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton**, *2-bromo-2'-methoxy-1'-acetophenone* $C_{13}H_{11}BrO_2$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Brom in Äther (*Jacobs et al.*, J. org. Chem. **11** [1946] 21, 23, 25).

Krystalle (aus Hexan); F: 100–101° [korr.].

2-Methoxy-1-tribromacetyl-naphthalin, **2,2,2-Tribrom-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)**, **Tribrommethyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton**, *2,2,2-tribromo-2'-methoxy-1'-acetophenone* $C_{13}H_9Br_3O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer methanol. Lösung von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit wss. NaOBr-Lösung (*Fuson, Farlow, Stehman*, Am. Soc. **53** [1931] 4097, 4101). Durch 24-stdg. Behandeln von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-butandion-(1,3) mit wss. NaOBr-Lösung in der Kälte (*Woodward, Fuson*, Am. Soc. **55** [1933] 3472, 3475).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: 136,5–137° [korr.] (*Fu., Fa., St.*), 136–137° (*Woo., Fu.*).

2-Carboxymethoxy-1-tribromacetyl-naphthalin, [1-Tribromacetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure, *O*-[1-Tribromacetyl-naphthyl-(2)]-glykolsäure, [1-(tribromoacetyl)-2-naphthyl-oxy]acetic acid $C_{14}H_9Br_3O_4$, Formel VII ($R = CH_2-COOH$).

B. Durch Behandeln von [1-Acetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure mit alkal. wss. NaOBr-Lösung bei 0° (*Bull. Fuson*, Am. Soc. **56** [1934] 736).

F: 171–172°.

Gegen wss.-äthanol. NaOH bei Raumtemperatur beständig.

4-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin, **1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton**, *4'-hydroxy-1'-acetophenone* $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VIII ($R = H$) auf S. 1126 (E I 566; E II 176).

B. Neben geringeren Mengen 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) bei allmählichem Eintragen von Acetylchlorid in ein Gemisch von Naphthol-(1) und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol unter Kühlung und 2-tägigem Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 150) sowie bei 18-stdg. Behandeln von 1-Acetoxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (*Lederer*, J. pr. [2] **135** [1932] 49, 53). Bildung neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) beim Erhitzen von 1-Acetoxy-naphthalin mit Wolframatophosphorsäure in Essigsäure: *Skraup*, D. R. P. 645 242 [1933]; Frdl. **23** 218. Durch Erhitzen von 1-[4-Chlor-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit wss. NaOH (10%ig) auf 230° (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 1961 630 [1931]).

Krystalle (aus 1,2-Dichlor-benzol, A. oder wss. Me.); F: 200° (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 1961 630 [1931]), 199–200° (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 150), 198° [korr.] (*Lederer*, J. pr. [2] **135** [1932] 49, 53). Kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser sowie Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Wasser: *Baker, Carruthers*, Soc. **1937** 479, 480. In wss. Na_2CO_3 und in wss. $NaHCO_3$ löslich (*Ak., De.*, l. c. S. 151).

Beim Behandeln mit $AlCl_3$, zuletzt bei 120°, bilden sich 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) und geringe Mengen 2,4-Diacetyl-naphthol-(1) (*Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202). Isomerisierung beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ s. S. 1125.

Beim Behandeln mit alkal. wss. NaOBr-Lösung (1 Mol) sind 4-Hydroxy-naphthoesäure-(1) und geringe Mengen 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) erhalten worden (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 153). Beim Behandeln mit 0,9 Mol Brom in Chloroform oder Essigsäure entsteht 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (*Ak., De.*, l. c. S. 152; *Schraufstätter, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 498); beim

Behandeln mit 2 Mol Brom in Chloroform unter der Einwirkung von Sonnenlicht bildet sich 2-Brom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1); beim Behandeln mit 3,6 Mol Brom in Chloroform ist eine vermutlich als 2,2-Dibrom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) zu formulierende Verbindung (F: 116°) erhalten worden (*Ak., De., l. c. S. 152, 153*). Beim Behandeln mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure unter Kühlung bilden sich 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) sowie geringe Mengen 2-Nitro-naphthol-(1) und 2,4-Dinitro-naphthol-(1) (*Ak., De., l. c. S. 154*).

Bei 6-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 4-Äthyl-naphthol-(1) und eine als 4-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthol-(1) angesehene Verbindung (Kp_{10} : 110–111°) (*Ak., De., l. c. S. 154*), bei 30-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 4-Äthyl-naphthol-(1) und 1-Äthyl-tetralin (*Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1114; C. A. 1946 7186*) erhalten worden.

Beim Erhitzen mit Essigsäure und ZnCl_2 auf Siedetemperatur bildet sich 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1); beim Erhitzen mit Propionsäure und ZnCl_2 entsteht 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (*Ak., De., l. c. S. 152*). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester (1 Mol) in Benzol unter Zusatz von POCl_3 oder Schwefelsäure (*Desai, Ekhlās, Pr. Indian Acad. [A] 8 [1938] 567, 576*) sowie beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester (1 Mol) und AlCl_3 in Nitrobenzol (*Deliwala, Shah, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 352, 357*) wird 2-Oxo-4-methyl-2H-benzo[h]chromen erhalten.

Oxim s. S. 1126; Semicarbazon s. S. 1127.

Beim Behandeln mit FeCl_3 in Äthanol. Lösung tritt eine olivgrüne Färbung auf (*Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] 11 [1940] 149, 151*).

Verbindung mit Pikrinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Gelbe Nadeln (aus Bzl.); F: 160–161° (*Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] 11 [1940] 149, 151*).

4-Methoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel VIII ($\text{R} = \text{CH}_3$) (H 148; E I 567; E II 176).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Acetylchlorid und AlCl_3 in Nitrobenzol, anfangs bei –10° (*Buu-Hoi, Cagniant, R. 64 [1945] 214, 216; vgl. H 148*), mit Acetylchlorid und TiCl_4 in Benzol (*Galle, Ž. obšč. Chim. 8 [1938] 402, 406; C. A. 1938 7910*), mit Acetylchlorid und FeCl_3 (*Perlstein, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern 5 [1925] 1*), mit Acetylchlorid und geringen Mengen Schwefelsäure bei 40° (*Belton, Nowlan, Wheeler, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. 25 [1949] 19, 27*), mit Acetanhydrid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff bei 100° (*Dey, Rajagopalan, Ar. 277 [1939] 377, 380*) oder mit Acetanhydrid und Jod bei Siedetemperatur (*Turner, Am. Soc. 71 [1949] 612, 614*). Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] 11 [1940] 149, 151; Leonard, Hyson, Am. Soc. 71 [1949] 1392*).

Kristalle (aus Hexan, wss. A., Ae., Bzn. oder PAe.); F: 71–72° (*Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] 11 [1940] 149, 151*), 71–71,4° (*Galle, Ž. obšč. Chim. 8 [1938] 402, 406*), 69–71° (*Turner, Am. Soc. 71 [1949] 612, 614; Leonard, Hyson, Am. Soc. 71 [1949] 1392*), 70° (*Belton, Nowlan, Wheeler, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. 25 [1949] 19, 27*). Kp_{13} : 200–205° (*Buu-Hoi, Cagniant, R. 64 [1945] 214, 216*); Kp_{12} : 192–194° (*Ga.*); Kp_2 : 165° (*Tu.*).

Bildung geringer Mengen 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) beim Behandeln mit AlCl_3 in Benzol: *Perlstein, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern 5 [1925] 1*. Bei 24-stdg. Erhitzen mit Isatin und wss.-Äthanol. KOH bildet sich 2-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-chinolin-carbonsäure-(4) (*Buu-Hoi, Cagniant, R. 64 [1945] 214, 218*).

Oxim s. S. 1126.

Verbindung mit Pikrinsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. F: 129–130° (*Mathur et al., Am. Soc. 79 [1957] 3582, 3585 Anm. e*).

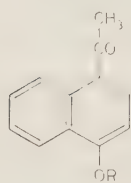
4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-ethoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel VIII ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) (H 148; E I 567; E II 176).

B. Durch Behandeln von 1-Äthoxy-naphthalin mit Acetylchlorid und geringen Mengen Schwefelsäure bei 40° (*Belton, Nowlan, Wheeler, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. 25 [1949]*

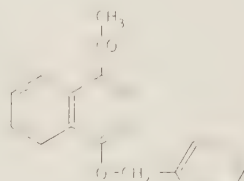
19, 27). Durch Erwärmen von 1-[4-Fluor-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Äthanol. KOH (Jacobs *et al.*, J. org. Chem. **11** [1946] 27, 32). Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Äthyljodid und Äthanol. KOH (Sergievskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. **14** [1944] 1107, 1115; C. A. **1946** 7186).

Krystalle (aus Ae.) (Še., Mo.; Ja. *et al.*). F: 79–80° (Še., Mo.), 78° (Be., No., Wh.), 77,5–78° (Ja. *et al.*).

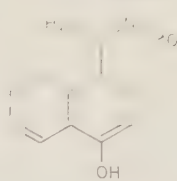
Bei 30-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 4-Äthoxy-1-äthyl-naphthalin und 1-Äthyl-tetralin erhalten worden (Še., Mo.).



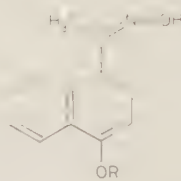
VIII



IX



X



XI

4-Benzoyloxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[4-Benzoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-(benzyloxy)-1'-acetonaphthone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel IX.

B. Durch Eintragen einer wss. Lösung von Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid in eine alkal. wss. Lösung von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) und Na_2CO_3 bei Siedetemperatur (Brown, Bryan, Enos, J. org. Chem. **11** [1946] 384, 385).

F: 116–117° [korr.].

4-Acetoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[4-Acetoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-acetoxy-1'-acetonaphthone $C_{14}H_{12}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Aus 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) durch kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf Siedetemperatur (Perlstein, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern **5** [1925] 1, 2) sowie durch Erhitzen mit Acetanhydrid (Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 151).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 85° (Pe.), 83–84° (Ak., De.).

Methyl-[1-(4-hydroxy-naphthyl-(1))-äthyliden]-aminoxid, C.N-Dimethyl-C-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-nitron, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-[N-methyl-oxim], 4'-hydroxy-1'-acetonaphthone N-methyloxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel X.

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit N-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Äthanol (Meisenheimer, Chou, A. **539** [1939] 78, 90).

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: 238° [Zers.]. In Äthanol leicht löslich, in Äther fast unlöslich.

4-Hydroxy-1-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-oxim, 1'-hydroxy-1'-acetonaphthone oxime $C_{12}H_{11}NO_2$, Formel XI (R = H) (vgl. E I 567).

B. Aus 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 152; Joshi, Shah, J. Indian chem. Soc. **29** [1952] 225, 231).

Tafeln (aus wss. A.); F: 250° (Ak., De.), 249–250° [Zers.] (Jo., Shah).

4-Methoxy-1-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton-oxim, 1'-methoxy-1'-acetonaphthone oxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel XI (R = CH₃) (E II 176).

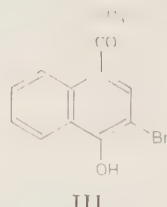
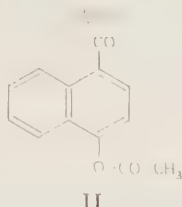
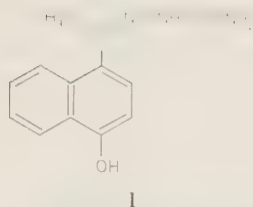
B. Aus 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (Dey, Rajagopalan, Ar. **277** [1939] 377, 380; Swaminathan, Sci. Culture **12** [1946] 199).

Nadeln (aus wss. A.) (Dey, Ra.). F: 135° (Sw.), 122–123° (Dey, Ra.).

4-Hydroxy-1-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-semicarbazon, 1'-hydroxy-1'-acetonaphthone semicarbazone $C_{13}H_{13}N_3O_2$, Formel I.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 152).

Rötliche Nadeln (aus wss. A.); F: 200°.



4-Acetoxy-1-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 1'-acetoxy-2-chloro-1'-acetonaphthone $C_{14}H_{11}ClO_3$, Formel II.

B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-1-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (E II 177; dort als 4-Chloracetyl-naphthol-(1) bezeichnet) mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 377, 388).

Tafeln (aus A.); F: 118°.

3-Brom-4-hydroxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 3'-bromo-4'-hydroxy-1'-acetonaphthone $C_{12}H_9BrO_2$, Formel III.

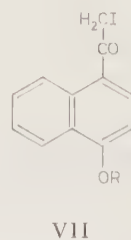
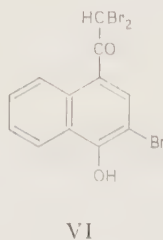
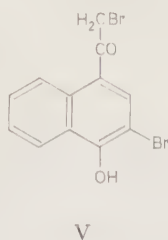
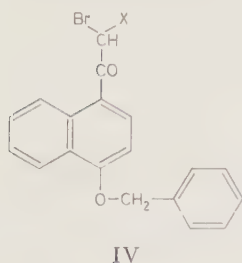
B. Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 152) oder in Essigsäure (*Schraufstätter, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 498).

Nadeln (aus A.); F: 134–135° (*Ak., De.*).

4-Benzoyloxy-1-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Brommethyl-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton, 1' (benzyloxy) 2-bromo-1'-acetonaphthone $C_{19}H_{15}BrO_2$, Formel IV (X = H).

B. Durch Eintragen einer Lösung von Brom (1 Mol) in Tetrachlormethan in eine warme Lösung von 1-[4-Benzoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) in HCl enthaltendem Äther (*Brown, Bryan, Enos*, J. org. Chem. **11** [1946] 384, 385).

Kristalle (aus CCl_4); F: 105–107° [korr.].



3-Brom-4-hydroxy-1-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Brommethyl-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2,3'-di-bromo-4'-hydroxy-1'-acetonaphthone $C_{12}H_8Br_2O_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform unter der Einwirkung von Sonnenlicht (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 152).

Gelbbraune Nadeln (aus Bzl.); F: 140°.

Beim Erhitzen mit wss. NaOH (10 %ig) entsteht 2-Hydroxy-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1).

Beim Erwärmen mit Äthanol wird eine anfangs gelbe, später rote und schliesslich blaue Lösung erhalten, aus der sich beim Abkühlen eine blauschwarze bromhaltige Substanz vom F: 178–180° abscheidet.

4-Benzoyloxy-1-dibromacetyl-naphthalin, 2,2-Dibrom-1-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Dibrommethyl-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-(benzoyloxy)-2,2-dibromo-1'-acetonaephthone $C_{19}H_{14}Br_2O_2$, Formel IV (X = Br).

B. Durch Eintragen von Brom (2 Mol) in eine Lösung von 1-[4-Benzoyloxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) in HCl enthaltendem Äther (*Brown, Bryan, Enos*, J. org. Chem. **11** [1946] 384, 386).

Krystalle (aus A.); F: 131,6–132° [korrr.].

3-Brom-4-hydroxy-1-dibromacetyl-naphthalin, 2,2-Dibrom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Dibrommethyl-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2,2,3'-tribromo-4'-hydroxy-1'-acetonaephthone $C_{12}H_7Br_3O_2$, Formel VI.

Eine Verbindung (citronengelbe Nadeln [aus A.]; F: 116°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Brom (3,6 Mol) in Chloroform erhalten worden (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 153).

4-Hydroxy-1-jodacetyl-naphthalin, 2-Jod-1-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Jodmethyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-hydroxy-2-iodo-1'-acetonaephthone $C_{12}H_9IO_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Behandeln von 2-Chlor-1-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (E II 177; dort als 4-Chloracetyl-naphthol-(1) bezeichnet) mit NaI in Aceton (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 377, 388).

Gelbliche Nadeln (aus Toluol); F: 144°.

4-Methoxy-1-jodacetyl-naphthalin, 2-Jod-1-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Jodmethyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-iodo-4'-methoxy-1'-acetonaephthone $C_{13}H_{11}IO_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Chlor-1-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit NaI in Aceton (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 377, 390).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 71–73°.

4-Acetoxy-1-jodacetyl-naphthalin, 2-Jod-1-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Jodmethyl-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-acetoxy-2-iodo-1'-acetonaephthone $C_{14}H_{11}IO_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Chlor-1-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit NaI in Aceton (*Dey, Rajagopalan*, Ar. **277** [1939] 377, 389).

Gelbliche Tafeln (aus A.); F: 73°.

Beim Behandeln mit Hexamethylentetramin in Chloroform wird eine Additionsverbindung vom F: 169–170° erhalten.

3-Nitro-4-hydroxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[3-nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-hydroxy-3'-nitro-1'-acetonaephthone $C_{12}H_9NO_4$, Formel VIII.

B. Neben 2-Nitro-naphthol-(1) und 2,4-Dinitro-naphthol-(1) beim Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure (*Akram, Desai*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 154).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 145°.

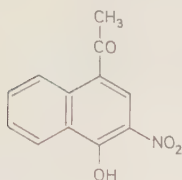
7-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[7-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 7'-hydroxy-1'-acetonaephthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erwärmen einer aus 1-[7-Amino-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Leonard, Boyd*, J. org. Chem. **11** [1946] 419, 427; *Leonard*,

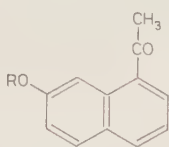
Hyson, J. org. Chem. **13** [1948] 164, 166, 167).

Gelbliche Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: 150—151° [korrr.] (*Le., Boyd*), 149—150° [korrr.] (*Le., Hy.*). In Benzol, Äthanol und Äther leicht löslich (*Le., Boyd*). Alkal. wss. Lösungen des Kalium-Salzes sind gelb (*Le., Boyd*).

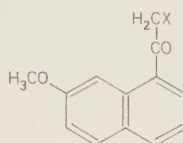
Bildung von Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3) beim Behandeln mit KMnO_4 in alkal. wss. Lösung und anschliessend in saurer wss. Lösung: *Le., Hy.*



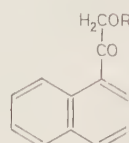
VIII



IX



X



XI

7-Methoxy-1-acetyl-naphthalin, 1-[7-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 7'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel IX ($\text{R} = \text{CH}_3$).

B. Durch Behandeln von 1-[7-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Leonard, Hyson*, J. org. Chem. **13** [1948] 164, 168).

Krystalle (aus wss. A.); F: 63°.

7-Methoxy-1-chloroacetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-chloro-7'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$, Formel X ($\text{X} = \text{Cl}$).

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid mit Diazomethan in Äther und Einleiten von HCl in die Reaktionslösung (*King, Work*, Soc. **1940** 1307, 1311).

Kp₁: 155—160°.

7-Methoxy-1-bromoacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Brommethyl-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-bromo-7'-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$, Formel X ($\text{X} = \text{Br}$).

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid mit Diazomethan in Äther und Einleiten von HBr in die Reaktionslösung (*King, Work*, Soc. **1940** 1307, 1311).

Kp₁: 165—170°.

2-Hydroxy-1-oxo-1-[naphthyl-(1)]-äthan, 1-Glykoloyl-naphthalin, 2-Hydroxy-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton, 2-hydroxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Formel XI ($\text{R} = \text{H}$).

B. Durch Behandeln von Naphthoesäure-(1)-chlorid mit Diazomethan in Äther, anfangs bei -10°, und Erwärmen einer Lösung des Reaktionsprodukts in Dioxan mit wss. H_2SO_4 (2n) auf 40° (*Linnell, Roushdi*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **14** [1941] 270, 276).

Kp₁: 90—93°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 175—176°): *Li., Rou.*

2-Methoxy-1-oxo-1-[naphthyl-(1)]-äthan, 1-Methoxyacetyl-naphthalin, 2-Methoxy-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methoxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton, 2-methoxy-1'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel XI ($\text{R} = \text{CH}_3$) (E II 178).

B. Durch Eintragen einer Lösung von Methoxy-acetonitril in Benzol in eine Lösung von Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther und Benzol, Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Siedetemperatur und anschliessendes Behandeln mit wss. HCl (*Fieser, Joshel, Seligman*, Am. Soc. **61** [1939] 2134, 2136; vgl. E II 178).

Gelbes Öl; Kp₄: 172°; Kp₁: 144—146°.

2-Methoxy-1-semicarbazono-1-[naphthyl-(1)]-äthan, 2-Methoxy-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methoxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton-semicarbazon, 2-methoxy-1'-acetonaphthone semicarbazone $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel I (E II 178).

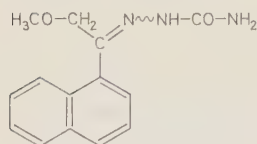
B. Aus 2-Methoxy-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1) (*Fieser, Joshel, Seligman*, Am. Soc. **61**

[1939] 2134, 2136).

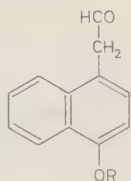
Nadeln (aus A.); F: 166,4—167,8° [korr.].

4-Hydroxy-1-[2-oxo-äthyl]-naphthalin, [4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd $C_{12}H_{10}O_2$, Formel II (R = H).**4-Methoxy-1-[2-oxo-äthyl]-naphthalin, [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd, (4-methoxy-1-naphthyl)acetaldehyde** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel II (R = CH₃).B. Neben 2.5-Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-[1.4]dioxan (F: 240—241°) bei der Destillation von (±)-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-oxiran unter 0,5—1 Torr (Winstein et al., J. org. Chem. **11** [1946] 157, 161).

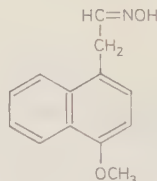
Krystalle (aus PAe.); F: 47,5—48,5°.



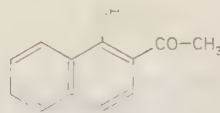
I



II



III



IV

4-Methoxy-1-[2-hydroxyimino-äthyl]-naphthalin, [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd-oxim, (4-methoxy-1-naphthyl)acetaldehyde oxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel III.B. Aus [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd (Winstein et al., J. org. Chem. **11** [1946] 157, 161).

F: 132—134° [korr.].

1-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-2'-acetonnaphthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IV (H 149; E I 567; E II 178).B. Neben grösseren Mengen 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) beim Eintragen von Acetylchlorid in ein Gemisch von Naphthol-(1) und ZnCl₂ in Nitrobenzol unter Kühlung und 2-tägigen Aufbewahren des Reaktionsgemisches (Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 150). Neben geringeren Mengen 2.4-Dioxo-3.4-dihydro-2H-benzo[h]chromen beim Erhitzen von Naphthol-(1) mit Malonsäure (1 Mol) und ZnCl₂ auf 160—170° (Sudzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **22** [1933] 176, 178). Aus 1-Acetoxy-naphthalin durch 1-stdg. Erhitzen mit ZnCl₂ oder SnCl₄ auf 140—150° (Chu et al., Am. Soc. **66** [1944] 653) sowie durch Erhitzen mit AlCl₃ auf 120—140° (Bull, Fuson, Am. Soc. **56** [1934] 736; Stoughton, Am. Soc. **57** [1935] 202; Meisenheimer, Chou, A. **539** [1939] 78, 88; vgl. E II 178). Bildung neben 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) beim Erhitzen von 1-Acetoxy-naphthalin mit Wolframatophosphorsäure in Essigsäure: Skraup, D.R.P. 645 242 [1933]; Frdl. **23** 218; Schering-Kahlbaum A.G., U.S.P. 2 087 213 [1936]. Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit ZnCl₂ in Essigsäure auf Siedetemperatur (Ak., De., l. c. S. 152).Hellgelbe Nadeln (aus A.) (Baker, Carruthers, Soc. **1937** 479, 482; Akram, Desai, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 149, 151). F: 102° (Neelakantam, Narayana, Sitaraman, Curr. Sci. **16** [1947] 22), 101° (Ba., Ca.; Ak., De.), 97—98° (Sudzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **22** [1933] 176, 178). Kp_{0,5}: 110—115° (Musser, Adkins, Am. Soc. **60** [1938] 664, 668). UV-Spektren (Me. bzw. Dioxan): Spruit, R. **68** [1949] 309, 320, 321; Cram, Am. Soc. **71** [1949] 3953, 3955. Kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser sowie Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Wasser: Ba., Ca., l. c. S. 480. In wss. NaOH (10%ig) löslich, in wss. Na₂CO₃ unlöslich (Iglesias, An. Soc. españ. **33** [1935] 119, 120).Beim Behandeln mit Chlor (Überschuss) in Essigsäure entsteht 2.2.2-Trichlor-1-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Rege, Shah, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 488). Beim Behandeln einer äther. Lösung mit SO₂Cl₂ (0,9 Mol) unter Zusatz von BiCl₃ bei 32° bildet sich 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Airan, Shah, J. Univ. Bombay **10**, Teil 5 A [1942] 131, 132). Beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Essigsäure wird 2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) erhalten (Anand, Venka-

taraman, Pr. Indian Acad. [A] **28** [1948] 160, 161); beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 110° entsteht 2.2-Dibrom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Rege, Shah*). Bildung von 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) beim Behandeln mit *N*-Brom-succinimid: *An., Ve.*

Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit SOCl_2 (0,8 Mol) oder SCl_2 unter Zusatz von ZnCl_2 oder BiCl_3 ist Bis-[4-hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-sulfid (*Airan, Shah*, J. Univ. Bombay **9**, Tl. 3 [1940] 115, 118), beim Behandeln einer Lösung in geringe Mengen Äthanol enthaltendem Äther mit 1,5 Mol SCl_2 unter Zusatz von ZnCl_2 ist Bis-[4-hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-disulfid (*Airan, Shah*, J. Indian chem. Soc. **22** [1945] 359, 362), beim Behandeln einer Lösung in Äther mit 0,5 Mol S_2Cl_2 unter Zusatz von ZnCl_2 ist Bis-[4-hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-trisulfid (*Al., Shah*, J. Univ. Bombay **9**, Tl. 3, S. 120) erhalten worden. Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit BF_3 in Äther entsteht eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$ (gelbe Prismen [aus Eg.]; F: 245–248° [Zers.]) (*Cram*, Am. Soc. **71** [1949] 3953, 3957, 3959).

Beim Erhitzen mit Hexamethylenetetramin in Essigsäure, zuletzt unter Zusatz von wss. HCl, bildet sich 4-Hydroxy-3-acetyl-naphthaldehyd-(1) (*Desai, Radha, Shah*, Pr. Indian Acad. [A] **23** [1946] 187, 190). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid (2 Mol) und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff entsteht 2.4-Diacetyl-naphthol-(1) (*Popow*, Ž. obšč. Chim. **5** [1935] 986, 990; C. **1936** I 2933): analoge Reaktionen mit Stearoylchlorid, mit Palmitoylchlorid und mit Lauroylchlorid in Gegenwart von ZnCl_2 in Nitrobenzol: *Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 332, 333, 334, 335. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid (Überschuss) und Natriumacetat auf 160–170° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Na_2CO_3 bilden sich 4-Oxo-2-methyl-4*H*-benzo[*h*]chromen und 4-Oxo-2-methyl-3-acetyl-4*H*-benzo[*h*]chromen (*Bhullar, Venkataraman*, Soc. **1931** 1165, 1167; vgl. E II 178). Bei 30-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumpropionat (*Chadha, Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 1459, 1461) oder mit Acetanhydrid und Natrium-[3-phenyl-propionat] (*Cheema, Venkataraman*, Soc. **1932** 918, 924; vgl. E II 178) entsteht 4-Oxo-2-methyl-3-acetyl-4*H*-benzo[*h*]chromen; beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natrium-methoxyacetat ist 1-[1-Acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) erhalten worden (*Ch., Ma., Ve.*). Beim Erwärmen mit Kohlensäure-diäthylester und Natrium bildet sich 4-Hydroxy-2-oxo-2*H*-benzo[*h*]chromen (2.4-Dioxo-3.4-dihydro-2*H*-benzo[*h*]chromen) (*Anand, Venkataraman*, Pr. Indian Acad. [A] **28** [1948] 151, 154, 155).

Phenylhydrazon (F: 141°): *Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 141, (F: 135°): *Iglesias*, An. Soc. españ. **33** [1935] 119, 125; 4-Thiocyanato-phenylhydrazon (F: 211–212°): *Horii*, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 53, 56; dtsh. Ref. S. 17; Semicarbazon s. S. 1132.

Beim Behandeln mit FeCl_3 in Äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202; *Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 140).

Verbindung mit Pikrinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Gelbe Blättchen (aus Bzl.); F: 112° (*Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 141).

1-Methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-methoxy-2'-acetonaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel V ($\text{R} = \text{CH}_3$) (E II 178).

B. Durch 24-stdg. Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Methyljodid und K_2CO_3 in Aceton (*Heilbron, Hey, Lowe*, Soc. **1934** 1311, 1314).

Prismen (aus A.); F: 50°.

Beim Behandeln mit Propionsäure-äthylester und Natrium entsteht 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-pentandion-(1.3).

Semicarbazon s. S. 1132.

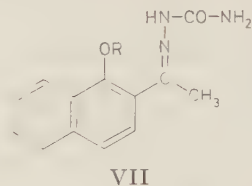
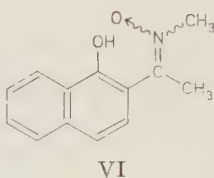
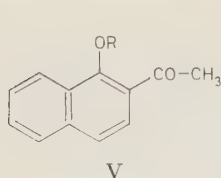
1-Acetoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[1-Acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-acetoxy-2'-acetonaphthone $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Formel V ($\text{R} = \text{CO-CH}_3$) (H 149).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Chadha, Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 1459, 1460).

Nadeln (aus wss. A.); F: 108° (*Ch., Ma., Ve.*), 103° (*Iglesias*, An. Soc. españ. **33** [1935] 119, 125).

Beim Erhitzen mit Natrium in Toluol und Behandeln der erhaltenen Natrium-Verbindung mit wss. Essigsäure entsteht 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butandion-(1.3) (Virkar, Wheeler, Soc. 1939 1679).

Semicarbazon s. S. 1133.



1-Äthoxycarbonyloxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[1-Äthoxycarbonyloxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Kohlensäure-äthylester-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester], *carbonic acid 2-acetyl-1-naphthyl ester ethyl ester* $C_{15}H_{14}O_4$, Formel V (R = CO-OC₂H₅).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Chlorameisensäure-äthylester und Pyridin (Anand, Venkataraman, Pr. Indian Acad. [A] 28 [1948] 151, 154).

Blättchen (aus A.); F: 76°.

Bei 12-stdg. Erhitzen mit K₂CO₃ und Toluol bilden sich 4-Hydroxy-2-oxo-2H-benzo[h]chromen (2.4-Dioxy-3.4-dihydro-2H-benzo[h]chromen) und eine Verbindung C₂₅H₁₆O₄ (grün gelbe Tafeln [aus Eg.]; F: 244–245°; mit FeCl₃ unter Olivgrünfärbung reagierend: Acetyl-Derivat C₂₇H₁₈O₆, hellgelbe Tafeln [aus Eg.], F: 234–235°; 4-Nitro-benzoyl-Derivat C₃₂H₁₉NO₇, gelbbraune Tafeln [aus Eg.], F: 258–260°), die neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) auch beim Behandeln von 1-[1-Äthoxycarbonyloxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit NaNH₂ in Äther erhalten wird (An., Ve., l. c. S. 155, 157).

1-Carboxymethoxy-2-acetyl-naphthalin, [2-Acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure, O-[2-Acetyl-naphthyl-(1)]-glykolsäure, (2-acetyl-1-naphthyl-oxy)acetic acid $C_{14}H_{12}O_4$, Formel V (R = CH₂-COOH) (H 150).

B. Durch 12-stdg. Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit wss. NaOH und wss. Chloressigsäure (Bull, Fuson, Am. Soc. 56 [1934] 736).

F: 130–131°.

Beim Behandeln mit alkal. wss. NaOCl-Lösung sind [4-Chlor-2-acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure und 4-Chlor-1-carboxymethoxy-naphthoesäure-(2) erhalten worden.

Methyl-[1-(1-hydroxy-naphthyl-(2))-äthyliden]-aminoxid, C.N-Dimethyl-C-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-nitron, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-[N-methyl-oxim], 1'-hydroxy-2'-acetonaphthone N-methyloxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit N-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und Natriumäthylat in Äthanol (Meisenheimer, Chou, A. 539 [1939] 78, 88).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 133–134°. In Äther und in wss. HCl schwer löslich.

Beim Behandeln mit FeCl₃ in Äthanol. Lösung tritt eine grünblaue Färbung auf.

1-Hydroxy-2-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon, 1'-hydroxy-2'-acetonaphthone semicarbazone $C_{13}H_{13}N_3O_2$, Formel VII (R = H).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Akram, Desai, Kamal, Pr. Indian Acad. [A] 11 [1940] 139, 141).

Gelbliche Nadeln (aus Eg.); F: 306°.

1-Methoxy-2-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon, 1'-methoxy-2'-acetonaphthone semicarbazone $C_{14}H_{15}N_3O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Aus 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Heilbron, Hey, Lowe, Soc. 1934 1311, 1314).

Nadeln (aus A.); F: 191°.

1-Acetoxy-2-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[1-Acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon, 1'-acetoxy-2'-acetonaphthone semicarbazone $C_{15}H_{15}N_3O_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$).

B. Aus 1-[1-Acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Iglesias, An. Soc. españ. **33** [1935] 119, 125).

Nadeln (aus Me.); F: 215°.

4-Chlor-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-chloro-1'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9ClO_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch Umsetzung von 4-Chlor-naphthol-(1) mit Acetylchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit $AlCl_3$ (Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc. **13** [1936] 689, 692). Durch Behandeln einer äther. Lösung von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit SO_2Cl_2 unter Zusatz von $BiCl_3$ bei 32° (Airan, Shah, J. Univ. Bombay **10**, Tl. 5A [1942] 131, 132).

Grünliche Nadeln (aus A.) (Ch., Ba.). F: 121° (Ch., Ba.), 117° (Rege, Airan, Shah, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 43, 44), 116° (Ai., Shah; Rege, Airan, Shah, J. Univ. Bombay **11**, Tl. 5A [1942/43] 83, 85).

Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium in Äther bildet sich 3-Hydroxy-1-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) [$\rightleftharpoons$ 3-Oxo-3-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propionaldehyd] (Ch., Ba., l. c. S. 694). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 130—140° entsteht 6-Chlor-4-oxo-2-methyl-3-acetyl-4H-benzo[h]chromen; beim Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid und Natriumbenzoat auf 130—140° wird 6-Chlor-4-oxo-2-phenyl-3-benzoyl-4H-benzo[h]chromen erhalten (Ch., Ba., l. c. S. 692, 693). Beim Erhitzen mit Propionsäure-anhydrid und Natriumpropionat auf 130—190° bildet sich 6-Chlor-2-oxo-3,4-dimethyl-2H-benzo[h]chromen; beim Erhitzen mit Phenylelessigsäure-anhydrid und Natrium-phenylacetat auf 130—140° entsteht 6-Chlor-2-oxo-4-methyl-3-phenyl-2H-benzo[h]chromen (Ch., Ba., l. c. S. 693, 694).

Phenylhydrazon (F: 158—159°); Ch., Ba., l. c. S. 692; Semicarbazon s. S. 1134.

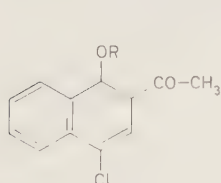
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotbraune Lösung erhalten (Ch., Ba., l. c. S. 692). Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (Ch., Ba.).

Natrium-Salz. In Wasser schwer löslich (Ch., Ba.).

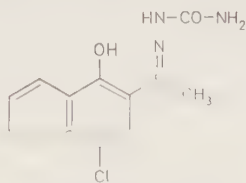
4-Chlor-1-methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-chlor-1-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-chloro-1'-methoxy-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{11}ClO_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfat und Alkali (Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc. **13** [1936] 689, 692).

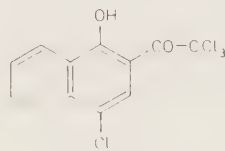
Gelbliche Nadeln (aus Me.); F: 66—67°.



VIII



IX



X

4-Chlor-1-acetoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-chlor-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-acetoxy-4'-chloro-2'-acetonaphthone $C_{14}H_{11}ClO_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Acetanhydrid (Airan, Shah, J. Univ. Bombay **10**, Tl. 5A [1942] 131, 133).

Krystalle (aus A.); F: 82°.

4-Chlor-1-carboxymethoxy-2-acetyl-naphthalin, [4-Chlor-2-acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure, *O*-[4-Chlor-2-acetyl-naphthyl-(1)]-glykolsäure, (2-acetyl-4-chloro-1-naphthyl-oxy)acetic acid $C_{14}H_{11}ClO_4$, Formel VIII ($R = CH_2-COOH$).

B. Neben 4-Chlor-1-carboxymethoxy-naphthoesäure-(2) beim Behandeln von [2-Acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure mit alkal. wss. NaOCl-Lösung (*Bull. Fuson, Am. Soc.* **56** [1934] 736).

F: 184–185° [Zers.] (aus $CHCl_3 + PAe.$).

4-Chlor-1-hydroxy-2-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon, 4'-chloro-1'-hydroxy-2'-acetonnaphthone semicarbazone $C_{13}H_{12}ClN_3O_2$, Formel IX.

B. Aus 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc.* **13** [1936] 689, 692).

Krystalle (aus wss. Eg.), die unterhalb 275° nicht schmelzen.

4-Chlor-1-hydroxy-2-trichloracetyl-naphthalin, 2,2,2-Trichlor-1-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Trichlormethyl-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 2,2,2,4'-tetrachloro-1'-hydroxy-2'-acetonnaphthone $C_{12}H_6Cl_4O_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Chlor in Essigsäure (*Rege, Shah, J. Indian chem. Soc.* **25** [1948] 488).

Gelbe Krystalle (aus A.) (*Rege, Shah*). F: 141° (*Rege, Airan, Shah, J. Indian chem. Soc.* **25** [1948] 43, 44; *Rege, Shah*).

4-Brom-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-acetonnaphthone $C_{12}H_9BrO_2$, Formel XI ($R = H$) (H 150; E II 178).

Diese Konstitution kommt auch der H 150 als 2-Bromacetyl-naphthol-(1) beschriebenen Verbindung zu (*Anand, Venkataraman, Pr. Indian Acad. [A]* **28** [1948] 160, 161).

B. Durch Umsetzung von 4-Brom-naphthol-(1) mit Acetylchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit $AlCl_3$ (*Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc.* **13** [1936] 689, 695). Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Hilfe von *N*-Brom-succinimid (*An., Ve.*).

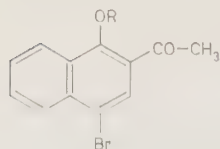
Grünliche Nadeln (aus A.) (*Ch., Ba.*). F: 126–127° (*Ch., Ba.*), 126° (*Rege, Airan, Shah, J. Indian chem. Soc.* **25** [1948] 43, 44).

Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium in Äther bildet sich 3-Hydroxy-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) [$\rightleftharpoons$ 3-Oxo-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propionaldehyd] (*Ch., Ba.*). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° entsteht 6-Brom-4-oxo-2-methyl-3-acetyl-4*H*-benzo[*h*]chromen (*Akram, Desai, Kamal, Pr. Indian Acad. [A]* **11** [1940] 139, 141).

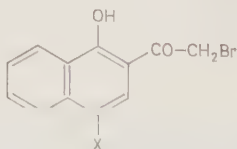
4-Brom-1-carboxymethoxy-2-acetyl-naphthalin, [4-Brom-2-acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure, *O*-[4-Brom-2-acetyl-naphthyl-(1)]-glykolsäure, (2-acetyl-4-bromo-1-naphthyl-oxy)acetic acid $C_{14}H_{11}BrO_4$, Formel XI ($R = CH_2-COOH$).

B. Durch Behandeln von [2-Acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure mit alkal. wss. NaOBr-Lösung (*Bull. Fuson, Am. Soc.* **56** [1934] 736).

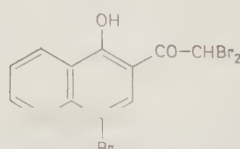
F: 195–196° [Zers.].



XI



XII



XIII

1-Hydroxy-2-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Brommethyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{12}H_9BrO_2$, Formel XII ($X = H$).

Die H 150 unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung vom F: 124,5° ist als

1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (S. 1134) erkannt worden (*Anand, Venkataraman*, Pr. Indian Acad. [A] **28** [1948] 160, 161).

4-Brom-1-hydroxy-2-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Brommethyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 2,4'-dibromo-1'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_8Br_2O_2$, Formel XII (X = Br) (E II 178).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform (*Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 141; vgl. E II 718) oder in Essigsäure (*Anand, Venkataraman*, Pr. Indian Acad. [A] **28** [1948] 160, 161).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 150° (*Ak., De., Ka.*).

Beim Erwärmen mit wss. NaOH bildet sich 5-Brom-3-oxo-2.3-dihydro-naphtho[1.2-b]furan (*Ak., De., Ka.*); beim Erwärmen mit Äthanol. Natriumäthylat wird neben dieser Verbindung 2-Äthoxy-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) erhalten (*Ak., De., Ka.*, l. c. S. 142).

4-Brom-1-hydroxy-2-dibromacetyl-naphthalin, 2.2-Dibrom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Dibrommethyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 2,2,4'-tribromo-1'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_7Br_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) durch Erhitzen mit Brom auf 110° (*Rege, Shah*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 488) sowie durch 2-tägiges Behandeln mit Brom in Chloroform bei Raumtemperatur (*Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 142).

Gelbe Krystalle (aus $CHCl_3$ oder A.); F: 201° (*Rege, Airan, Shah*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 43, 44, 45; *Rege, Shah*), 199° (*Ak., De., Ka.*).

Beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Äthanol sind 4-Brom-1-hydroxy-naphthoesäure-(2) und eine in Benzol lösliche Substanz vom F: 250° erhalten worden (*Ak., De., Ka.*).

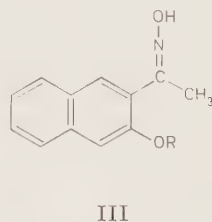
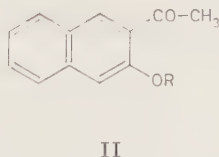
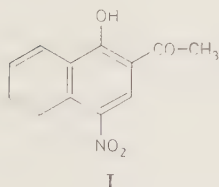
4-Nitro-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-4'-nitro-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9NO_4$, Formel I (H 150; E I 568).

B. Durch Behandeln von Lösungen von Bis-[4-hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-sulfid oder von Bis-[4-acetoxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-sulfid in Essigsäure mit wss. HNO_3 (*Rege, Airan, Shah*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 43, 44, 45).

F: 157–158° (*Cram*, Am. Soc. **71** [1949] 3953, 3959), 154° (*Rege, Ai., Shah*).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100–140° bildet sich 6-Nitro-4-oxo-2-methyl-3-acetyl-4H-benzo[h]chromen (*Akram, Desai, Kamal*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 139, 142).

Benzoyl-Derivat (F: 126–127°): *Anand, Patel, Venkataraman*, Pr. Indian Acad. [A] **28** [1948] 545, 551.



3-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 3'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel II (R = H) (E II 179).

B. Neben 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) bei 40-stdg. Erhitzen von 3-Oxo-3-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-propionsäure-methylester mit wss. H_2SO_4 (*Wahl*, C. r. **206** [1938] 521).

Gelbe Blättchen (aus PAc.) (*Baker, Carruthers*, Soc. **1937** 479, 482); F: 112° (*Ba., Ca.; Wahl*). Kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser sowie Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Wasser: *Ba., Ca.*, l. c. S. 480.

Bei 24-stdg. Behandeln mit Brom (3 Mol) in Essigsäure ist 1-[4(?) -Brom-3-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (F: 150°) erhalten worden (*Ba., Ca., l. c. S. 482*).

Oxim s. u.

3-Methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 3'-methoxy-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (E II 179).

B. Durch Erhitzen von 3-Oxo-3-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-propionsäure-methylester mit wss. H_2SO_4 (*Wahl, C. r. 206 [1938] 521*).

F: 48°.

Phenylhydrazon (F: 146°) und 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 226°): *Wahl*; Oxim und Semicarbazon s. u.

3-Hydroxy-2-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 3'-hydroxy-2'-acetonaphthone oxime $C_{12}H_{11}NO_2$, Formel III ($R = H$).

B. Aus 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Bergmann, Berlin, J. org. Chem. 3 [1938] 246, 249*).

Krystalle (aus Bzl.); F: 151°. In Dioxan löslich.

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{12}H_{10}NO_2)_2$. B. Durch Behandeln einer Lösung von 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim in Dioxan und wenig Essigsäure mit wss. Kupfer(II)-acetat (*Be., Be.*). — Braun.

3-Methoxy-2-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 3'-methoxy-2'-acetonaphthone oxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Aus 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Wahl, C. r. 206 [1938] 521*).

F: 121,5°.

3-Methoxy-2-[1-semicarbazono-äthyl]-naphthalin, 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-keton-semicarbazon, 3'-methoxy-2'-acetonaphthone semicarbazone $C_{14}H_{15}N_3O_2$, Formel IV.

B. Aus 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Wahl, C. r. 206 [1938] 521*).

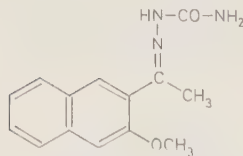
F: 238—240°.

3-Hydroxy-2-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-chloro-3'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9ClO_2$, Formel V ($R = H$).

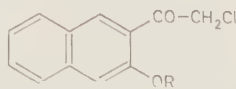
B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Diazo-1-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (*Krzikalla, Eistert, J. pr. [2] 143 [1935] 50, 56*).

Gelbe Blättchen (aus A.); F: 151°.

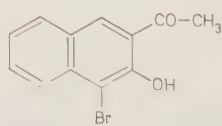
Beim Erwärmen mit Pyridin bildet sich 3-Oxo-2.3-dihydro-naphtho[2.3-b]furan.



IV



V



VI

3-Acetoxy-2-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 3'-acetoxy-2-chloro-2'-acetonaphthone $C_{14}H_{11}ClO_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Diazo-1-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit HCl in Äther (*Langenbeck, Baehren, B. 69 [1936] 514, 517*).

Grüngelbe Nadeln (aus Bzn.); F: 90—91°.

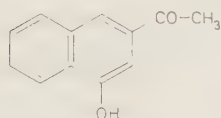
4-Brom-3-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Brom-3-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-brom-3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-bromo-3'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9BrO_2$, Formel VI.

Eine Verbindung (gelbe Blättchen [aus Eg.]; F: 150°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist bei 24-stdg. Behandeln von 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Essigsäure erhalten worden (Baker, Carruthers, Soc. 1937 479, 482).

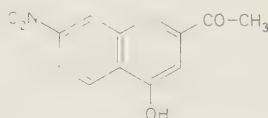
4-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[4-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VII (H 150).

7-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[7-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-hydroxy-7'-nitro-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9NO_4$, Formel VIII, und **5-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[5-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[5-nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-hydroxy-5'-nitro-2'-acetonaphthone** $C_{12}H_9NO_4$, Formel IX.

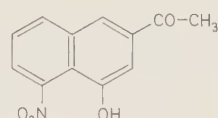
Eine Verbindung (rote Tafeln [aus Acn.]; F: 163° ; in wss. NaOH löslich, in wss. $NaHCO_3$ unlöslich), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 3-Nitro-benzaldehyd und Lävulinsäure bei 0° erhalten worden (Sen, Roy, J. Indian chem. Soc. 7 [1930] 401, 412).



VII



VIII



IX

6-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[6-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-hydroxy-6'-nitro-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9NO_4$, Formel X.

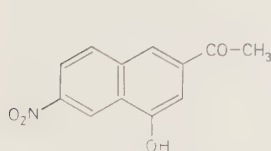
B. Durch Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-2-acetyl-buten-(1)-säure-(4) (F: 85°) mit Acetanhydrid auf $130-140^\circ$ (Sen, Roy, J. Indian chem. Soc. 7 [1930] 401, 406).

Rote Krystalle (aus Acn.); F: 189° . In Äthanol und Chloroform schwer löslich, in Äther, Benzol und Wasser fast unlöslich; in wss. NaOH und wss. $NaHCO_3$ löslich.

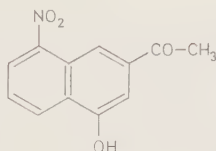
8-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[8-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[8-nitro-4-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-hydroxy-8'-nitro-2'-acetonaphthone $C_{12}H_9NO_4$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen von 1-[2-Nitro-phenyl]-2-acetyl-buten-(1)-säure-(4) (F: 121°) mit Acetanhydrid auf $120-130^\circ$ (Sen, Roy, J. Indian chem. Soc. 7 [1930] 401, 413).

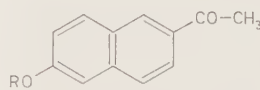
Braune Krystalle (aus Acn.); F: 220° .



X



XI



XII

6-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 6'-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H) (E I 568; E II 179).

B. Durch Erwärmen einer aus 1-[6-Amino-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Leonard, Hyson, Am. Soc. 71 [1949] 1392). Durch Erhitzen von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit einem Gemisch von wss. HBr (48%ig) und Essigsäure (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 382, 383).

Krystalle (aus Bzl. oder A.); F: $170-171^\circ$ [korr.] (Le., Hy.; De., Wa.).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: $253-254^\circ$): De., Wa.

Ein ebenfalls als 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) angesehenes Präparat (Nadeln [aus W. oder Bzl.]; F: 198°; in wss. NaOH mit gelber Farbe löslich) ist beim Erhitzen von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Pyridin-hydrochlorid erhalten worden (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 778).

6-Methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 6'-methoxy-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$) (E II 179).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Haworth, Sheldrick*, Soc. **1934** 864, 865; *Robinson, Rydon*, Soc. **1939** 1394, 1399) oder mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382). Durch Erwärmen von 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Leonard, Hyson*, Am. Soc. **71** [1949] 1392).

Krystalle (aus A., Me. oder PAe.) (*De., Wa.; Le., Hy.; Ha., Sh.*). F: 107° (*Robinson*, Soc. **1938** 1390, 1396), 106–107° (*De., Wa.*), 104,5–105,5° [korr.] (*Le., Hy.*), 104–105° (*Ha., Sh.*).

Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Chloroform sind 1-[5-Brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), 2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), 1-[5.7-Dibrom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) und 2.2-Dibrom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) erhalten worden (*Weidlich, Meyer-Delius*, B. **72** [1939] 1941, 1942, 1944; s. a. *Koebner, Robinson*, Soc. **1941** 566, 570). Beim Behandeln mit Brom (2,5 Mol) in Tetrachlormethan bildet sich ein orangefarbenes Addukt, das sich beim Behandeln mit Chloroform und $NaHCO_3$ in 2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) umwandelt (*Wei., Meyer-De.*). Bei 18-stdg. Erhitzen mit Schwefel und Morpholin auf 140° und anschliessendem 24-stdg. Erhitzen mit einem Gemisch von Essigsäure und konz. wss. Salzsäure entsteht [6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-essigsäure (*Ormancey, Horeau*, Bl. **1955** 962, 964; *Jones et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2843, 2845).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 239–240°): *De., Wa.*; Oxim s. u.

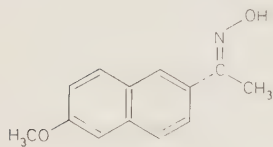
6-Methoxy-2-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 6'-methoxy-2'-acetonaphthone oxime $C_{13}H_{13}NO_2$.

1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim $C_{13}H_{13}NO_2$ vom F: 170°, vermutlich 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-*seqtrans*-oxim, Formel I.

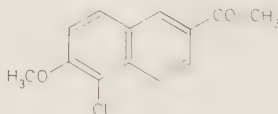
B. Aus 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Robinson, Rydon*, Soc. **1939** 1394, 1399).

Tafeln (aus wss. Me.); F: 169–170°.

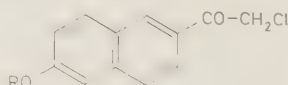
Beim Erwärmen mit PCl_5 in Äther bildet sich 6-Acetamino-2-methoxy-naphthalin.



I



II



III

5-Chlor-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[5-Chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 5'-chloro-6'-methoxy-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{11}ClO_2$, Formel II.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 1-Chlor-2-methoxy-naphthalin mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Robinson, Willenz*, Soc. **1941** 393, 395; *Koebner, Robinson*, Soc. **1941** 566, 572).

Krystalle (aus Me.); F: 124° (*Ro., Wi.*). $Kp_{1,7}$: 192° (*Ro., Wi.*).

Beim Erhitzen mit alkal. wss. NaOCl-Lösung bildet sich 5-Chlor-6-methoxy-naphthoesäure-(2) (*Ro., Wi.*). Beim Behandeln mit Brom (1,2 Mol) in Chloroform in der Kälte entsteht 2-Brom-1-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Koe., Ro.*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon; (F: 298° [Zers.]): *Ro., Wi.*

6-Hydroxy-2-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, *2-chloro-6'-hydroxy-2'-acetonaphthone* $C_{12}H_9ClO_2$, Formel III (R = H).

B. Neben 2-Chlor-1-[6-chlor-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) beim Erwärmen von 2-Chlor-1-[6-acetamino-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit einem Gemisch von wss. HCl und Essigsäure auf 95°, Behandeln des erkalteten Reaktionsgemisches mit wss. $NaNO_2$ und anschließenden Erwärmen auf 70° (Schofield, Swain, Theobald, Soc. 1949 2399, 2404).

Hellbraune Nadeln (aus Bzl.); F: 180—181° [unkorr.].

6-Acetoxy-2-chloracetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, *6'-acetoxy-2-chloro-2'-acetonaphthone* $C_{14}H_{11}ClO_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von 2-Diazo-1-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit HCl bei 0° (Langenbeck, Baehren, B. 69 [1936] 514, 518).

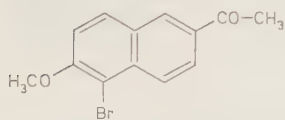
Kristalle; F: 112°.

5-Brom-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[5-Brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, *5'-bromo-6'-methoxy-2'-acetonaphthone* $C_{13}H_{11}BrO_2$, Formel IV.

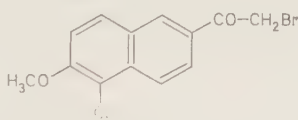
B. Durch Behandeln einer Lösung von 1-Brom-2-methoxy-naphthalin mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs unter Kühlung (Royer, A. ch. [12] 1 [1946] 395, 417, 419). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1942, 1945).

Blättchen (aus A. + Bzl. oder aus Acn. + PAe.); F: 129° (Royer), 126—127° (Wei., Meyer-De.).

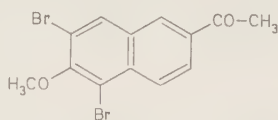
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangegelbe Färbung auf (Royer).



IV



V



VI

5-Chlor-6-methoxy-2-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Brommethyl-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, *2-bromo-5'-chloro-6'-methoxy-2'-acetonaphthone* $C_{13}H_{10}BrClO_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[5-Chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform in der Kälte (Koebner, Robinson, Soc. 1941 566, 572).

Grünliche Prismen (aus E.); F: 116—117°.

5,7-Dibrom-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin, 1-[5,7-Dibrom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[5,7-dibrom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, *5',7'-dibromo-6'-methoxy-2'-acetonaphthone* $C_{13}H_{10}Br_2O_2$, Formel VI.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1942, 1945).

Kristalle (aus A.); F: 143—146°.

5-Brom-6-methoxy-2-bromacetyl-naphthalin, 2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Brommethyl-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, *2,5'-dibromo-6'-methoxy-2'-acetonaphthone* $C_{13}H_{10}Br_2O_2$, Formel VII.

B. Aus 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (Koebner, Robinson, Soc. 1941 566, 570) sowie beim Behandeln mit Brom in Tetrahydrochlormethan bei 0° und Behandeln des gebildeten orangefarbenen Addukts mit Chloroform und $NaHCO_3$ (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1942, 1944).

Grünliche Nadeln (aus E.), F: 134—135° (Koe., Ro.); farblose Nadeln (aus $CHCl_3$ + PAe.), F: 132—135° (Wei., Meyer-De.).

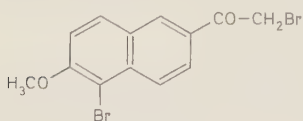
Bildung von 4-Oxo-4-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-2-propionyl-buttersäure-äthylester beim Erwärmen mit dem Natrium-Salz des 3-Oxo-valeriansäure-äthylesters in Äther: *Wei.*, *Meyer-De.*, l. c. S. 1946; *Koe.*, *Ro.*, l. c. S. 571.

5-Brom-6-methoxy-2-dibromacetyl-naphthalin, 2,2-Dibrom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Dibrommethyl-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 2,2,5'-tribromo-6'-methoxy-2'-acetonaphthone $C_{13}H_9Br_3O_2$, Formel VIII.

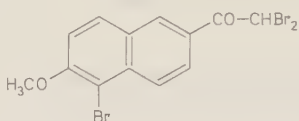
B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Brom in Chloroform (*Weidlich*, *Meyer-Delius*, B. 72 [1939] 1941, 1942, 1946; s. a. *Koebner*, *Robinson*, Soc. 1941 566, 570).

Grünliche Nadeln (aus $CHCl_3$ + PAe.); F: 164–165° (*Wei.*, *Meyer-De.*).

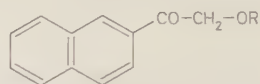
Bei langem Erhitzen mit Pyridin entsteht Di-[pyridinio-(1)]-methan-dibromid (*Wei.*, *Meyer-De.*).



VII



VIII



IX

2-Hydroxy-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-Glykoloyl-naphthalin, 2-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[naphthyl-(2)]-keton, 2-hydroxy-2'-acetonaphthone $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IX ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von 2-Acetoxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Wasser und geringen Mengen $Ba(OH)_2$ (*Madelung*, *Oberwegner*, B. 65 [1932] 931, 939; s. a. *Lora Tamayo*, *Paneque Guerrero*, An. Soc. españ. 40 [1944] 390, 393) oder mit methanol. HCl (*Ramón Cebrián*, An. Soc. españ. [B] 44 [1948] 587, 592). Durch mehrtägiges Erhitzen von 2-Brom-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Wasser (*Langenbeck*, *Baehren*, B. 69 [1936] 514, 516).

Krystalle (aus PAe. oder Bzn.); F: 114° (*Ma.*, *Ob.*; *La.*, *Bae.*; *Lora Ta.*, *Pa. Gue.*; *Ra. Ce.*); aus Wasser krystallisiert ein Hydrat in Blättchen vom F: 96° (*Ma.*, *Ob.*).

2-Acetoxy-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-Acetoxyacetyl-naphthalin, 2-Acetoxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Acetoxymethyl-[naphthyl-(2)]-keton, 2-acetoxy-2'-acetonaphthone $C_{14}H_{12}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von Naphthoesäure-(2)-chlorid mit Diazomethan in Äther, anfangs bei -10°, und anschliessendes Erwärmen mit Essigsäure (*Linville*, *Elderfield*, J. org. Chem. 6 [1941] 270, 271). Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Kaliumacetat in Methanol (*Madelung*, *Oberwegner*, B. 65 [1932] 931, 939; *Lora Tamayo*, *Paneque Guerrero*, An. Soc. españ. 40 [1944] 390, 393; *Ramón Cebrián*, An. Soc. españ. [B] 44 [1948] 587, 592).

Krystalle (aus Me., PAe. oder A.); F: 80° (*Ma.*, *Ob.*; *Li.*, *El.*; *Ra. Ce.*), 78–80° (*Lora Ta.*, *Pa. Gue.*).

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Schwefelkohlenstoff unter Ausschluss von Feuchtigkeit entsteht 2-Brom-2-acetoxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (*Ma.*, *Ob.*). Geschwindigkeit der Hydrolyse in 90%ig. wss. Pyridin bei 40°: *Langenbeck*, *Baehren*, B. 69 [1936] 514, 519; *Langenbeck*, *Hölscher*, B. 71 [1938] 1465 Anm. 3. Beim Erwärmen mit Zink und Bromessigsäure-äthylester in Benzol, anschliessenden Behandeln mit Eis und wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit HBr in Essigsäure bildet sich 4-Hydroxy-3-[naphthyl-(2)]-crotonsäure-lacton (*Li.*, *El.*, l. c. S. 272).

2-Phosphonoxy-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, Phosphorsäure-mono-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-äthylester], 2-Phosphonoxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), 2-(phosphonoxy)-2'-acetonaphthone $C_{12}H_{10}O_5P$, Formel IX ($R = P(O)(OH)_2$).

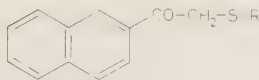
B. Durch Behandlung von 2-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) in Pyridin mit Chlorphosphorsäure-diphenylester und Hydrierung des Phosphorsäure-diphenylester-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-äthylester] enthaltenden Reaktionsprodukts in Methanol an Platin (*Lora Tamayo*, *Ramón*, An. Soc. españ. [B] 45 [1949] 1123, 1130).

Krystalle (aus W.); F: 180° [Zers.].

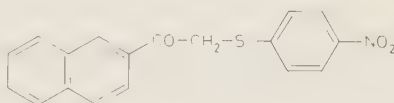
2-Methylmercapto-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-Methylmercapto-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methylmercaptomethyl-[naphthyl-(2)]-keton, 2-(methylthio)-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{12}OS$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 2-Chlor-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Natrium-methan-thiolat in Methanol (*Prelog et al.*, *Helv.* **27** [1944] 1209, 1217).

Kristalle (aus Me.); F: 41°.



X



XI

2-[4-Nitro-phenylmercapto]-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-[4-Nitro-phenylmercapto]-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), [4-Nitro-phenylmercaptomethyl]-[naphthyl-(2)]-keton, 2-(p-nitrophenylthio)-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{13}NO_3S$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von 1-[Naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit 4-Nitro-benzolsulfonylchlorid in Tetrachlormethan (*Truitt et al.*, *Am. Soc.* **71** [1949] 3511).

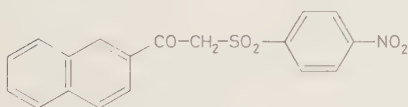
Gelbe Kristalle (aus A.); F: 153° [Fisher-Johns-App.].

2-[4-Nitro-phenylsulfon]-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-[4-Nitro-phenylsulfon]-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), [4-Nitro-phenylsulfonmethyl]-[naphthyl-(2)]-keton, 2-(p-nitrophenylsulfon)-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{13}NO_5S$, Formel XII, und Tautomeres (2-[4-Nitro-phenylsulfon]-1-[naphthyl-(2)]-vinylalkohol).

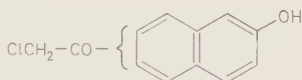
B. Durch Behandeln einer Suspension von 2-[4-Nitro-phenylmercapto]-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) in Essigsäure und Acetanhydrid mit wss. H_2O_2 (30 %ig) bei 80° (*Truitt et al.*, *Am. Soc.* **71** [1949] 3511).

Gelbliche Nadeln (aus Acn. + W.) oder bräunliche Nadeln (aus A.); F: 171° [Fisher-Johns-App.].

Beim Erhitzen mit wss. KOH entsteht Naphthoesäure-(2).



XII



XIII

2-Thiocyanato-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-Thiocyanatoacetyl-naphthalin, Thiocyan-säure-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-äthylester], 2-Thiocyanato-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Thiocyanatomethyl-[naphthyl-(2)]-keton, thiocyanic acid 2-(2-naphthyl)-2-oxoethyl ester $C_{13}H_9NOS$, Formel X ($R = CN$).

B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Kaliumthiocyanat in Methanol (*Rabcewicz-Zubkowski, Kaflinska, Roczniki Chem.* **10** [1930] 555, 558, 566; *C.* **1930** II 3274).

Kristalle; F: 109,4—110°.

2-Sulfomercapto-1-oxo-1-[naphthyl-(2)]-äthan, Thioschwefelsäure-S-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-äthylester], 2-Sulfomercapto-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), 2-(sulfothio)-2'-acetone naphthone $C_{12}H_{10}O_4S_2$, Formel X ($R = SO_2OH$).

Natrium-Salz $NaC_{12}H_9O_4S_2$. B. Durch Erwärmen von 2-Chlor-1-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit $Na_2S_2O_3$ in Wasser auf 100° (*Baker, Barkenbus, Am. Soc.* **58** [1936] 262). — Beim Erwärmen mit äthanol. HCl bildet sich 2.5-Di-[naphthyl-(2)]-[1.4]dithiin.

2-Hydroxy-x-chloroacetyl-naphthalin, 2-Chlor-1-[2-hydroxy-naphthyl-(x)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[2-hydroxy-naphthyl-(x)]-keton, 2-chloro-2'-hydroxy-x'-acetone naphthone $C_{12}H_9ClO_2$, Formel XIII.

2-Chlor-1-[2-hydroxy-naphthyl-(x)]-äthanon-(1) $C_{12}H_9ClO_2$ vom F: 144°.

B. Durch Erwärmen von 2-Chlor-1-[2-acetamino-naphthyl-(x)]-äthanon-(1) (F: 158,5°

bis 159,5°; aus *N*-[Naphthyl-(2)]-acetamid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ hergestellt) mit einem Gemisch von wss. HCl und Essigsäure auf 95°, Behandeln der erkalteten Reaktionslösung mit wss. $NaNO_2$ und anschliessendes Erwärmen auf 70° (*Schofield, Swain, Theobald, Soc. 1949 2399, 2404*).

Gelbe Nadeln (aus Bzl.); F: 143–144° [unkorr.].

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$

2-Hydroxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2'-hydroxy-1'-propionaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von 2-Propionyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 120° (*Gulati, Seth, Venkataraman, J. pr. [2] 137 [1933] 47, 48*).

Hellgelbe Krystalle (aus Bzn. oder wss. Eg.); F: 82–84° (*Fuson, Chadwick, J. org. Chem. 13 [1948] 484, 486*), 70–71° (*Gu., Seth, Ve.*).

Beim Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid und Natrium-benzoat auf 190° bildet sich 1-Oxo-2-methyl-3-phenyl-1*H*-benzo[*f*]chromen (*Gu., Seth, Ve.*).

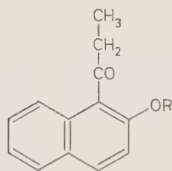
Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine rotviolette Färbung auf (*Gu., Seth, Ve.*).

2-Methoxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2'-methoxy-1'-propionaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I (R = CH_3).

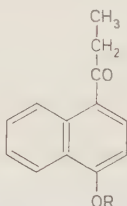
B. Durch Eintragen von Propionsäure-anhydrid in ein Gemisch von 2-Methoxy-naphthalin und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson, Chadwick, J. org. Chem. 13 [1948] 484, 486*). Aus 2-Methoxy-naphthoyl-(1)-chlorid und Äthylmagnesiumbromid (*Fu., Ch.*). Durch 26-stdg. Behandeln von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH, zuletzt bei Siedetemperatur (*Fu., Ch.*).

Kp₃: 144–147°; Kp₂₋₃: 141–143°. n_D^{20} : 1,6013.

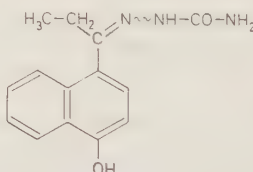
Beim Erhitzen mit wss. HCl (1n) sind geringe Mengen 2-Methoxy-naphthalin und Naphthol-(2) erhalten worden.



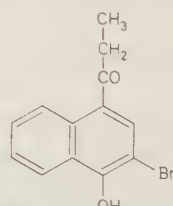
I



II



III



IV

4-Hydroxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-hydroxy-1'-propionaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel II (R = H).

B. Neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) bei 2-tägigem Behandeln von Naphthol-(1) mit Propionylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 133*). Durch 20-stdg. Behandeln von 1-Propionyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1119; C. A. 1946 7187*). Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 780*).

Krystalle (aus A. oder W.) (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 133; Sergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1119; Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 780*). F: 188–189° [korr.] (*Stoughton, Am. Soc. 57 [1935] 202; Se., Mo., 188° (De., Ha.), 187° (Buu-Hoi)*). In wss. $NaHCO_3$ beim Erwärmen löslich (*De., Ha.*).

Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform wird 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) erhalten; bei 24-stdg. Behandeln mit 2 Mol Brom in Chloroform unter der Einwirkung von Sonnenlicht entsteht 2-Brom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 134*). Beim Behandeln mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure unter Kühlung bilden sich 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) sowie

geringe Mengen 2-Nitro-naphthol-(1) und 2,4-Dinitro-naphthol-(1); bei Anwendung der 2 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) wird nur 2,4-Dinitro-naphthol-(1) erhalten (*De., Ha., l. c. S. 135*).

Bei 6-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 4-Propyl-naphthol-(1) und eine wahrscheinlich als 4-Hydroxy-1-propyl-tetralin zu formulierende Verbindung (K_p : 126–128° [E III 6 2536]) (*De., Ha., l. c. S. 135*), bei 30-stdg. Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 4-Propyl-naphthol-(1) und 1-Propyl-tetralin (*Šergiewskaja, Morosowskaja, Ž. obšč. Chim. 14 [1944] 1107, 1119*) erhalten worden.

Bei 3-stdg. Erhitzen mit Essigsäure und ZnCl_2 bilden sich 1-[4-Hydroxy-3-acetylnaphthyl-(1)]-propanon-(1) und 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1); nach 7-stdg. Erhitzen ist nur 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) erhalten worden (*De., Ha., l. c. S. 134*). Beim Erhitzen mit Propionsäure und ZnCl_2 ist nach 3 h Naphthol-(1), nach 7 h 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) isoliert worden (*De., Ha., l. c. S. 134*). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester in Benzol unter Zusatz von POCl_3 oder Schwefelsäure (*Desai, Ekhlās, Pr. Indian Acad. [A] 8 [1938] 567, 576*) sowie beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester und AlCl_3 in Nitrobenzol (*Deliwala, Shah, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 352, 357*) entsteht 2-Oxo-4-methyl-2H-benzo[h]chromen.

Semicarbazon s. u.

Verbindung mit Pikrinsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Bzl.); F: 158° (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 134*).

4-Methoxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-methoxy-1'-propionaphthone $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel II ($\text{R} = \text{CH}_3$).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Propionsäure-anhydrid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Campbell, Chattaway, Pr. roy. Soc. [B] 130 [1942] 435, 445*), mit Propionylchlorid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Kindler, Li, B. 74 [1941] 321, 327*) oder mit Propionylchlorid und AlCl_3 in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 779*). Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 134*).

Krystalle (aus Hexan oder PAe.); F: 58° (*De., Ha.*), 57° (*Ki., Li*). K_{p12} : 210–212° (*Buu-Hoi*).

Bei $1/2$ -stdg. Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid (Überschuss) entsteht 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1); bei längerem Erhitzen sind Naphthol-(1), Propionsäure und harzige Substanzen erhalten worden (*Buu-Hoi*). Bei Erhitzen mit Dimethylamin (Überschuss) und Schwefel auf 150° bildet sich 3-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-thiopropionsäure-dimethylamid (*Ki., Li*).

4-Acetoxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[4-Acetoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-acetoxy-1'-propionaphthone $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Formel II ($\text{R} = \text{CO-CH}_3$).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Acetanhydrid (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 133*).

Blättchen (aus wss. A.); F: 92°.

4-Hydroxy-1-[1-semicarbazono-propyl]-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1)-semicarbazon, 4'-hydroxy-1'-propionaphthone semicarbazone $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel III.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 134*).

Nadeln (aus A.); F: 223°.

3-Brom-4-hydroxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 3'-bromo-4'-hydroxy-1'-propionaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Brom (1 Mol) in Chloroform (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 132, 134*).

Nadeln (aus Hexan); F: 111°.

(±)-3-Brom-4-hydroxy-1-[2-brom-propionyl]-naphthalin, (±)-2-Brom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), (±)-2,3'-dibromo-4'-hydroxy-1'-propionaphthone $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$, Formel V.

B. Durch 24-stdg. Behandeln von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Brom

(2 Mol) in Chloroform unter der Einwirkung von Sonnenlicht (*Desai, Hamid*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 132, 134).

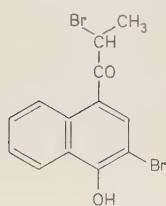
Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 132°.

3-Nitro-4-hydroxy-1-propionyl-naphthalin, 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-hydroxy-3'-nitro-1'-propionaphthone $C_{13}H_{11}NO_4$, Formel VI.

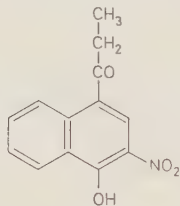
B. Als Hauptprodukt beim Behandeln einer Lösung von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure unter Kühlung (*Desai, Hamid*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 132, 135).

Gelbe Nadeln (aus Hexan); F: 100°.

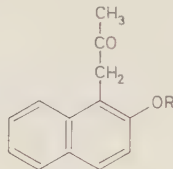
Natrium-Salz. Orangefot. In Wasser löslich, in 5 %ig. wss. Alkalilauge fast unlöslich.



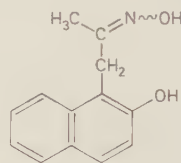
V



VI



VII



VIII

2-Hydroxy-1-acetonyl-naphthalin, [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-aceton $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

2-Acetoxy-1-acetonyl-naphthalin, [2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-aceton, 1-(2-acetoxy-1-naphthyl)propan-2-one $C_{15}H_{14}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen einer Suspension von 2,3-Dimethyl-benzo[*f*]chromenylium-perchlorat in Essigsäure mit wss. H_2O_2 (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **114** [1926] 179, 192; *Dilthey, Quint*, J. pr. [2] **131** [1931] 1, 25).

Nadeln (aus Bzn.); F: 114° (*Di. et al.*).

Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und KOH in Wasser bildet sich [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-aceton-oxim (*Di., Qu.*).

2-Hydroxy-1-[2-hydroxyimino-propyl]-naphthalin, [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-aceton-oxim, 1-(2-hydroxy-1-naphthyl)propan-2-one oxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel VIII.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Bzn.); F: 186° (*Dilthey, Quint*, J. pr. [2] **131** [1931] 1, 25).

Beim Behandeln mit wss. H_2SO_4 (70 %ig) bildet sich 2-Methyl-naphtho[2.1-*b*]furan (F: 58°).

Alkalische Lösungen fluorescieren blau.

1-Hydroxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-hydroxy-2'-propionaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H) (H 152; E II 179).

B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit Propionsäure und $ZnCl_2$ (*Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 34; *Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578; vgl. H 152). Durch Erhitzen von 1-Propionyloxy-naphthalin mit $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ auf 140—150° (*Chu et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 653). Neben geringen Mengen 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) und 2,4-Dipropionyl-naphthol-(1) beim Behandeln von 1-Propionyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$, anfangs unter Kühlung, zuletzt bei 100—120° (*Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202). Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) mit Propionsäure und $ZnCl_2$ (*Desai, Hamid*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 132, 134).

Krystalle (aus A.); F: 85° (*Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 34), 83—84° (*Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202), 81—82° (*Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578). Triboluminescenz: *Br., Wa.*

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung in Essigsäure sowie beim Behandeln einer Lösung in Äther mit SO_2Cl_2 (2 Mol) in Gegenwart von $BiCl_3$ bildet sich 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (*Rege, Shah*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 485).

Beim Behandeln mit Brom (1,2 Mol) in Chloroform entsteht 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (*Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578); beim Erwärmen mit Brom (2,2 Mol) in Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Jod wird 2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) erhalten (*Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 35). Beim Behandeln einer äther. Lösung mit SCl_2 in Gegenwart von BiCl_3 bildet sich eine als Bis-[4-hydroxy-3-propionyl-naphthyl-(1)]-trisulfid angesehene Verbindung (F: 190°) (*Rege, Shah*). Beim Behandeln mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure entsteht 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (*De., Ha., Sh.*, l. c. S. 36; s. a. *Br., Wa.; Rege, Shah*); beim Behandeln mit der 2 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure wird 2,4-Dinitro-naphthol-(1) erhalten (*De., Ha., Sh.*, l. c. S. 37).

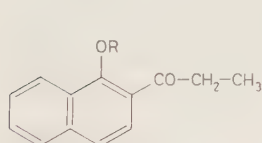
Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl sind 2-Propyl-naphthol-(1) (*Br., Wa.*, l. c. S. 2578; *De., Ha., Sh.*, l. c. S. 37; s. a. *Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202) und eine wahrscheinlich als 1-Hydroxy-2-propyl-tetralin zu formulierende Verbindung (Kp_1 : $120-121^\circ$ [E III 6 2538]) (*De., Ha., Sh.*, l. c. S. 37) erhalten worden.

Bildung einer als 9-Oxo-9a-methyl-8,9-dihydro-9aH-cyclopenta[b]naphtho[2.1-d]furan angesehenen Verbindung (F: 161°) beim Erhitzen mit (+)-2-Brom-propionsäure-äthylester (2 Mol) und K_2CO_3 in Butanon: *Molho, Mentzer*, C. r. **223** [1946] 333. Bei 2-tägigem Behandeln einer Suspension in Äthanol mit 2-Chlor-benzaldehyd und wss. KOH unter Luftausschluss, anfangs bei 0° , entsteht 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) (F: $93-94^\circ$) (*Br., Wa.*). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf $150-190^\circ$ bildet sich 4-Oxo-4H-2,3-dimethyl-benzo[h]chromen (*Robertson, Sandrock, Hendry*, Soc. **1931** 2426, 2431; *Cheema, Gulati, Venkataraman*, Soc. **1932** 925, 930).

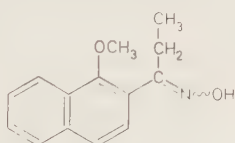
Phenylhydrazon (F: 78° bzw. F: 127° bzw. F: 136°): *Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 34; *Chapiro*, C. r. **234** [1952] 966; *Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578; 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 232°): *De., Ha., Sh.*, l. c. S. 35; Semicarbazon s. S. 1146.

Beim Behandeln mit FeCl_3 in Äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Stoughton*, Am. Soc. **57** [1935] 202; *De., Ha., Sh.*, l. c. S. 34).

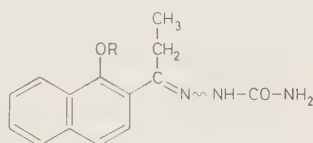
Verbindung mit Pikrinsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Rote Nadeln (aus Hexan); F: 88° (*Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 34).



IX



X



XI

1-Methoxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-methoxy-2'-propionaphthone $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IX ($\text{R} = \text{CH}_3$).

B. Aus 1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-nitril und Äthylmagnesiumbromid (*Richtzenhain, Nippus*, B. **82** [1949] 408, 416). Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Methyljodid und K_2CO_3 in Aceton (*Heilbron, Hey, Lowe*, Soc. **1934** 1311, 1314; *Jacques*, Bl. **1951** 271, 273).

Krystalle (aus PAe. oder Hexan) (*Ja.; Hei., Hey, Lowe; Desai, Hamid, Shroff*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 33, 35). F: $50-51^\circ$ (*Ri., Ni.*), $48-49,5^\circ$ (*Ja.*), 45° (*De., Ha., Sh.*), $42-43^\circ$ (*Hei., Hey, Lowe*). $\text{Kp}_{0,3}$: $125-126^\circ$ (*Ri., Ni.*).

Oxim und Semicarbazon s. S. 1146.

1-Äthoxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[1-Äthoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-ethoxy-2'-propionaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IX ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).

B. Durch Erhitzen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) in Äthanol mit wss. NaOH und Äthylbromid (*Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578).

Gelbes Öl; Kp_{15} : $175-180^\circ$.

1-Methoxy-2-propionohydroximoyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim, 1'-methoxy-2'-propionaphthone oxime $C_{14}H_{15}NO_2$, Formel X.

B. Aus 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Heilbron, Hey, Lowe, Soc. 1934 1311, 1315).

Nadeln (aus A.); F: 112–113°.

1-Hydroxy-2-[1-semicarbazono-propyl]-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon, 1'-hydroxy-2'-propionaphthone semicarbazone $C_{14}H_{15}N_3O_2$, Formel XI (R = H).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Desai, Hamid, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 33, 34).

Gelbe Tafeln (aus Eg.); F: 304°.

1-Methoxy-2-[1-semicarbazono-propyl]-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon, 1'-methoxy-2'-propionaphthone semicarbazone $C_{15}H_{17}N_3O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Aus 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Heilbron, Hey, Lowe, Soc. 1934 1311, 1314).

Nadeln (aus A.); F: 192°.

4-Chlor-1-hydroxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 4'-chloro-1'-hydroxy-2'-propionaphthone $C_{13}H_{11}ClO_2$, Formel XII.

B. Durch Erwärmen von 4-Chlor-naphthol-(1) mit Propionylchlorid und AlCl₃ (Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 689, 694). Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung in Essigsäure sowie durch Behandeln einer Lösung in Äther mit SO₂Cl₂ in Gegenwart von BiCl₃ (Rege, Shah, J. Indian chem. Soc. 25 [1948] 485).

Krystalle (aus A.); F: 93° (Rege, Shah), 90–91° (Ch., Ba.).

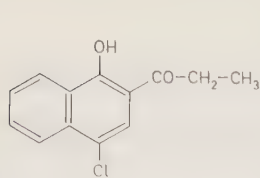
Beim Behandeln mit FeCl₃ in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (Ch., Ba.). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotbraune Lösung erhalten (Ch., Ba.).

Natrium-Salz. In Natronlauge fast unlöslich (Ch., Ba.).

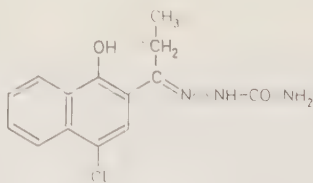
4-Chlor-1-hydroxy-2-[1-semicarbazono-propyl]-naphthalin, 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon, 4'-chloro-1'-hydroxy-2'-propionaphthone semicarbazone $C_{14}H_{13}ClN_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 689, 695).

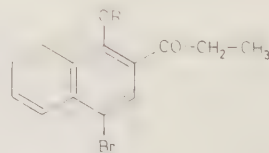
Krystalle (aus A.), die unterhalb 275° nicht schmelzen.



XII



XIII



XIV

4-Brom-1-hydroxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-propionaphthone $C_{13}H_{11}BrO_2$, Formel XIV (R = H) (H 152; E II 180).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Brom (1,2 Mol) in Chloroform (Brewster, Watters, Am. Soc. 64 [1942] 2578; vgl. H 152; E II 180).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 98–99° (Br., Wa.).

Überführung in 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-on-(3) (F: 129°) durch Behandlung mit 2-Chlor-benzaldehyd in Dioxan unter Zusatz von wss. KOH: Br., Wa.

4-Brom-1-äthoxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-äthoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 4'-bromo-1'-ethoxy-2'-propionaphthone $C_{15}H_{15}BrO_2$, Formel XIV ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit wss. NaOH, Äthylbromid und Butanon und anschließendes Erhitzen (*Brewster, Watters, Am. Soc. 64 [1942] 2578*).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 68—69°.

4-Brom-1-propyloxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-propyloxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 4'-bromo-1'-propoxy-2'-propionaphthone $C_{16}H_{17}BrO_2$, Formel XIV ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit wss.-äthanol. NaOH, Propylbromid und Butanon (*Brewster, Watters, Am. Soc. 64 [1942] 2578*).

Hellgelbes Öl; Kp_{690} : 298—303°.

(±)-4-Brom-1-hydroxy-2-[2-brom-propionyl]-naphthalin, (±)-2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), (±)-2,4'-dibromo-1'-hydroxy-2'-propionaphthone $C_{13}H_{10}Br_2O_2$, Formel I (E II 180).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Brom (2,2 Mol) in Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Jod (*Desai, Hamid, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 33, 35*).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 145°. In Äthanol schwer löslich.

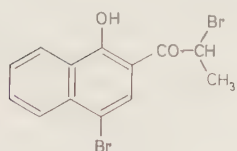
Beim Erwärmen mit wss. NaOH ist 2-Hydroxy-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol sind 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) und 5-Brom-3-oxo-2-methyl-2,3-dihydro-naphtho[1.2-b]furan erhalten worden.

4-Nitro-1-hydroxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-hydroxy-4'-nitro-2'-propionaphthone $C_{13}H_{11}NO_4$, Formel II.

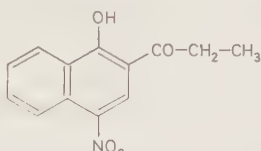
B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäure unter Kühlung (*Desai, Hamid, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 33, 36*; s. a. *Brewster, Watters, Am. Soc. 64 [1942] 2578*; *Rege, Shah, J. Indian chem. Soc. 25 [1948] 485*).

Gelbe Nadeln (aus A.) (*De., Ha., Sh.; Br., Wa.*). F: 162—163° (*Br., Wa.*), 162° (*De., Ha., Sh.*), 158° (*Rege, Shah*).

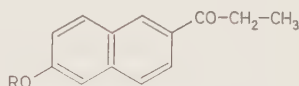
Phenylhydrazon (F: 199—200°): *Br., Wa.*



I



II



III

6-Hydroxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 6'-hydroxy-2'-propionaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel III ($R = H$).

B. Aus 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) durch Erwärmen mit $AlBr_3$ in Benzol (*Campbell, Chattaway, Pr. roy. Soc. [B] 130 [1942] 435, 444*), durch Erhitzen mit wss. HBr (48%ig) und Essigsäure (*Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 382, 384*) sowie durch $1/2$ -stdg. Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 778*).

Kristalle (aus W. + A., aus Toluol oder aus A.); F: 164° (*Buu-Hoi*), 158° (*Ca., Ch.*), 150—151° (*De., Wa.*). In Äthanol leicht löslich (*Buu-Hoi*). Lösungen in Alkalilauge sind grüngelb (*Buu-Hoi*).

An der Luft nicht beständig (*Buu-Hoi*).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 225—226°): *De., Wa.*

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt keine Färbung auf (*De., Wa.*). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine grünlichgelbe Färbung auf (*Buu-Hoi*).

6-Methoxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 6'-methoxy-2'-propionaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° (Haworth, Sheldrick, Soc. **1934** 864, 866; Campbell, Chattaway, Pr. roy. Soc. [B] **130** [1942] 435, 444; Jacques, Horeau, Bl. **1948** 711, 713; Buu-Hoi, R. **68** [1949] 759, 768, 774), mit Propionylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol bei Raumtemperatur (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 383) sowie mit Propionylchlorid und $SnCl_4$ unterhalb 0° (Ja., Ho.). Durch Erhitzen von $(\pm)$ -1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Schwefel auf 210° (Wieland, Miescher, Helv. **31** [1948] 1844, 1850).

Krystalle (aus PAe., aus Bzl. + PAe., aus Me. oder aus A.) (Ca., Ch.; Wie., Mie.; Ja., Ho.; De., Wa.). F: $109-110^\circ$ [korrr.] (Wie., Mie.), 109° (Ha., Sh.; Ca., Ch.; Ja., Ho.), $108-109^\circ$ (De., Wa.).

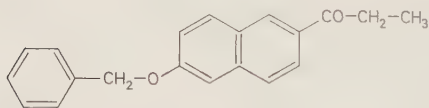
Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Chloroform bildet sich 2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Ha., Sh.). Überführung in 3-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-propionsäure durch Erhitzen mit Schwefel und Morpholin und anschliessendes Behandeln mit äthanol. NaOH: Ja., Ho. Beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äther wird 3.4-Bis-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-hexandiol-(3.4) (F: 248°) erhalten (Ca., Ch.).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: $210-211^\circ$): De., Wa.

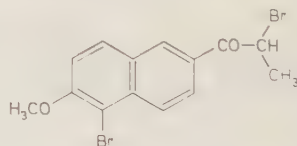
6-Benzoyloxy-2-propionyl-naphthalin, 1-[6-Benzoyloxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 6'-benzyloxy-2'-propionaphthone $C_{20}H_{18}O_2$, Formel IV.

B. Durch Erwärmen von 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Benzylchlorid und wss.-äthanol. KOH (Buu-Hoi, R. **68** [1949] 759, 778).

Nadeln (aus A.); F: $154-155^\circ$.



IV



V

(±)-5-Brom-6-methoxy-2-[2-brom-propionyl]-naphthalin, (±)-2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), (±)-2.5'-dibromo-6'-methoxy-2'-propionaphthone $C_{14}H_{12}Br_2O_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Brom (2 Mol) in Chloroform (Haworth, Sheldrick, Soc. **1934** 864, 866).

Tafeln (aus PAe. + $CHCl_3$); F: 162° .

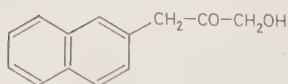
Überführung in 5-Brom-6-methoxy-naphthoesäure-(2) durch Umsetzung mit Pyridin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. NaOH: Ha., Sh.

3-Hydroxy-2-oxo-1-[naphthyl-(2)]-propan, 3-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-aceton, 1-hydroxy-3-(2-naphthyl)propan-2-one $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VI.

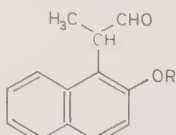
B. Durch Behandeln von [Naphthyl-(2)]-essigsäure-chlorid mit Diazomethan in Äther und Behandeln einer Lösung des Reaktionsprodukts in Dioxan mit wss. H_2SO_4 (Khan, Linnell, J. Pharm. Pharmacol. **1** [1949] 230, 234).

Krystalle (aus A.); F: $90-93^\circ$. In organischen Lösungsmitteln sowie in siedendem Wasser löslich.

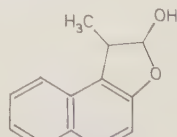
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 24°): Khan, Li.



VI



VII



VIII

(±)-2-Hydroxy-1-[oxo-isopropyl]-naphthalin, (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd, (±)-2-(2-hydroxy-1-naphthyl)propionaldehyde $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H), und opt.-inakt. 2-Hydroxy-1-methyl-1,2-dihydro-naphtho[2.1-b]furan, 1-Methyl-1,2-dihydro-naphtho[2.1-b]furanol-(2), 1-methyl-1,2-dihydronaphtho[2.1-b]furan-2-ol $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VIII.

B. Neben geringeren Mengen 1-Methyl-naphtho[2.1-b]furan-carbonsäure-(2) beim Erhitzen von 2-Brom-3-oxo-1-methyl-3H-benzo[f]chromen mit wss. NaOH (2n) (Dey, Lakshminarayanan, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 373, 379).

Tafeln (aus W.); F: 136°. In Äthanol löslich.

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit HCl bildet sich 1-Methyl-naphtho[2.1-b]-furan.

Phenylhydrazon (F: 144°): Dey, La., l. c. S. 380; Oxim und Semicarbazon s. u.

(±)-2-Acetoxy-1-[oxo-isopropyl]-naphthalin, (±)-2-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd, (±)-2-(2-acetoxy-1-naphthyl)propionaldehyde $C_{15}H_{14}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd mit Acetanhydrid und Pyridin (Dey, Lakshminarayanan, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 373, 379).

Nadeln (aus W.); F: 117°.

(±)-2-Hydroxy-1-[hydroxyimino-isopropyl]-naphthalin, (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd-oxim, (±)-2-(2-hydroxy-1-naphthyl)propionaldehyde oxime $C_{13}H_{13}NO_2$, Formel IX (X = OH).

B. Aus (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd (Dey, Lakshminarayanan, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 373, 380).

Tafeln (aus A.); F: 182°.

(±)-2-Hydroxy-1-[semicarbazono-isopropyl]-naphthalin, (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd-semicarbazon, (±)-2-(2-hydroxy-1-naphthyl)propionaldehyde semicarbazone $C_{14}H_{15}N_3O_2$, Formel IX (X = NH-CO-NH₂).

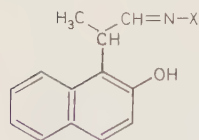
B. Aus (±)-2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd (Dey, Lakshminarayanan, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 373, 380).

Krystalle; F: 186°.

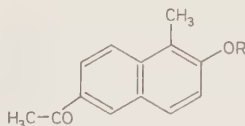
2-Hydroxy-1-methyl-6-acetyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-keton, 6'-hydroxy-5'-methyl-2'-acetonaphthone $C_{13}H_{12}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erhitzen von 1-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit wss. HI (D: 4,7) und Essigsäure (Robinson, Weygand, Soc. **1941** 386, 390).

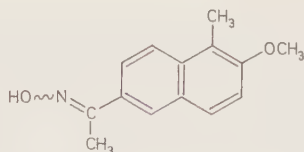
Krystalle (aus A.); F: 164°. Im Hochvakuum sublimierbar.



IX



X



XI

2-Methoxy-1-methyl-6-acetyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-keton, 6'-methoxy-5'-methyl-2'-acetonaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel X (R = CH₃).

Konstitution: Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. **22** [1957] 912.

B. Durch Eintragen von 2-Methoxy-1-methyl-naphthalin und Acetylchlorid in eine Suspension von AlCl₃ in Nitrobenzol unter Kühlung und 2-tägiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches (Robinson, Weygand, Soc. **1941** 386, 389).

Blättchen (aus A.); F: 97–98° (Ro., We.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 282–283°): Ro., We.; Oxim s. S. 1150.

2-Methoxy-1-methyl-6-acetohydroximoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[6-methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 6'-methoxy-5'-methyl-2'-acetophenone oxime $C_{14}H_{15}NO_2$, Formel XI.

B. Aus 1-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Robinson, Weygand, Soc. 1941 386, 390).

Nadeln (aus A.); F: 171°.

6-Hydroxy-2-methyl-5-acetyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-keton $C_{13}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

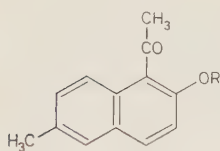
6-Methoxy-2-methyl-5-acetyl-naphthalin, 1-[2-Methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-keton, 2'-methoxy-6'-methyl-1'-acetonaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 6-Methoxy-2-methyl-naphthalin mit Acetylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol (Royer, A. ch. [12] 1 [1946] 395, 411).

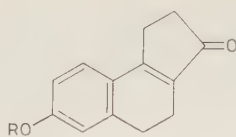
Kp₁₀: 200—202°, n_D^{14,5}: 1,5955.

Beim Erwärmen mit Isatin und wss.-äthanol. KOH bildet sich 2-[2-Methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-chinolin-carbonsäure-(4).

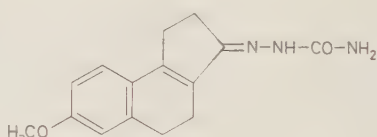
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbrote Färbung auf.



XII



XIII



XIV

7-Hydroxy-3-oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Hydroxy-3-oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1H-benz[e]inden, 7-Hydroxy-1.2.4.5-tetrahydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3) $C_{13}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = H).

7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3.4.5-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3.4.5-tetrahydro-1H-benz[e]inden, 7-Methoxy-1.2.4.5-tetrahydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3)-semicarbazon, 7-methoxy-1,2,4,5-tetrahydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one semicarbazone $C_{15}H_{17}N_3O_2$, Formel XIV.

Eine Verbindung (Nadeln [aus E.]; F: 248°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist bei der Behandlung von 3-[6-Methoxy-3,4-dihydro-naphthyl-(1)]-propionsäure mit P₂O₅ in Benzol und Umsetzung des Reaktionsprodukts (vermutlich 7-Methoxy-3-oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin [Formel XIII; R = CH₃]) mit Semicarbazid erhalten worden (Haberland, Heinrich, B. 72 [1939] 1222, 1225).

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$

(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1), (±)-3-Hydroxy-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), (±)-2-allyl-4-hydroxy-3-phenylcyclopent-2-en-1-one $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I.

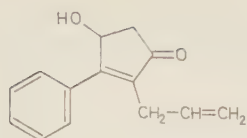
B. Durch Schütteln von (±)-2-Hydroxy-1-phenyl-octen-(7)-dion-(1.4) mit 2%ig. wss. Natronlauge unter Stickstoff (Schechter, Green, LaForge, Am. Soc. 71 [1949] 3165, 3172).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 97,5—98,5° [über das Semicarbazon (s. u.) gereinigtes Präparat].

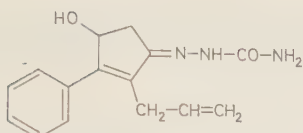
(±)-3-Hydroxy-5-semicarbazono-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1), (±)-3-Hydroxy-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5)-semicarbazon, (±)-2-allyl-4-hydroxy-3-phenylcyclopent-2-en-1-one semicarbazone $C_{15}H_{17}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus (±)-3-Hydroxy-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Schechter, Green, LaForge, Am. Soc. 71 [1949] 3165, 3173).

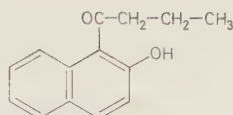
Krystalle (aus Eg.); F: 212—213° [korrigiert; Zers.].



I



II



III

2-Hydroxy-1-butyryl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(1), 2'-hydroxy-1'-butyronaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 2-Butyryloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 120° (Gulati, Seth, Venkataraman, J. pr. [2] **137** [1933] 47, 50).

Kp₁₋₂: $167-168^\circ$ (Gu., Seth, Ve.).

Bei der Hydrierung an Kupferoxyd-Chromoxyd bei $130^\circ/280$ at sind Butanol-(1), Naphthol-(2) und 1-Butyl-naphthol-(2) erhalten worden (McKusick, Am. Soc. **70** [1948] 2196). Überführung in 1-Oxo-2-äthyl-3-phenyl-1H-benzo[f]chromen durch Erhitzen mit Benzoessäure-anhydrid und Natrium-benzoat auf 190° : Gu., Seth, Ve.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine rotviolette Färbung auf (Gu., Seth, Ve.).

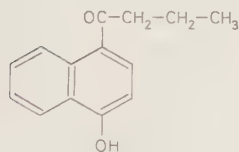
Natrium-Salz. Goldgelbe Krystalle; in Wasser schwer löslich (Gu., Seth, Ve.).

4-Hydroxy-1-butyryl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(1), 4'-hydroxy-1'-butyronaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV.

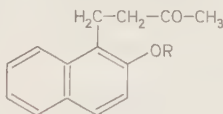
B. Neben geringeren Mengen 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) bei 16-stdg. Behandeln von 1-Butyryloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Lederev, J. pr. [2] **135** [1932] 49, 54).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 167° [kor.] (Le.). In Äthanol, Benzol und Aceton löslich, in Petroläther fast unlöslich; in wss. Na_2CO_3 beim Erwärmen löslich (Le.).

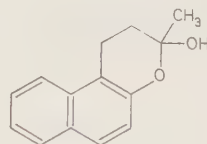
Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester in Benzol unter Zusatz von $POCl_3$ oder von Schwefelsäure ist 2-Oxo-4-methyl-2H-benzo[h]chromen erhalten worden (Desai, Ekhlās, Pr. Indian Acad. [A] **8** [1938] 567, 576).



IV



V



VI

2-Hydroxy-1-[3-oxo-butyl]-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3), 4-(2-hydroxy-1-naphthyl)-butan-2-one $C_{14}H_{14}O_2$, Formel V (R = H), und **(±)-3-Hydroxy-3-methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen, (±)-3-Methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromenol-(3)** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VI.

B. Durch mehrtägiges Behandeln einer äthanol. Lösung von Naphthol-(2) und Kaliumäthylat mit 4-Chlor-butanon-(2) (McQuillin, Robinson, Soc. **1941** 586, 588) oder mit Butenon (Miller, Robinson, Soc. **1934** 1535), jeweils bei 0° .

Krystalle (aus wss. A.); F: $88-89^\circ$ (McQu., Ro.), 84° (Mi., Ro.). In Chloroform, Äthanol und Benzol leicht löslich; in wss. Na_2CO_3 fast unlöslich (Mi., Ro.).

Überführung in 3-Methyl-benzo[f]chromenylm-tetrachloroferrat(III) durch Erhitzen mit Chloranil und $POCl_3$ und anschließendes Behandeln mit konz. wss. Salzsäure und $FeCl_3$: Mi., Ro. Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin ist eine als 3-Methyl-2,3,3a,5,6,10b-hexahydro-1H-benzo[f]chromen oder als 3-Methyl-2,3,7,8,9,10-hexahydro-1H-benzo[f]chromen zu formulierende Verbindung $C_{14}H_{18}O$ (F: 69° ; s. im Artikel 3-Methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen [Syst. Nr. 2369]) erhalten worden (McQu., Ro.). Bei kurzem Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Raney-Nickel und anschließendem Hydrieren an Raney-Nickel bei $180^\circ/125$ at bildet sich 3-Methyl-dodecahydro-1H-benzo[f]chromen.

chromen (Cornforth, Robinson, Soc. 1942 684, 688). Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 155°/75 entsteht 1-[3-Hydroxy-butyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthol-(2) (F: 111–112°) (Co., Ro.).

Oxim und Semicarbazon s. u.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote, grün fluoreszierende Lösung erhalten (McQu., Ro.).

2-Methoxy-1-[3-oxo-butyl]-naphthalin, 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3), 4-(2-methoxy-1-naphthyl)butan-2-one $C_{15}H_{16}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Miller, Robinson, Soc. 1934 1535). Durch Hydrierung von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3) (F: 146,5–147,5°) in Essigsäure an Palladium bei 30–40° (Mi., Ro.).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 54°. Kp₁₀: 205°.

2-Acetoxy-1-[3-oxo-butyl]-naphthalin, 1-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3), 4-(2-acetoxy-1-naphthyl)butan-2-one $C_{16}H_{16}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) mit wss. NaOH und mit Acetanhydrid (McQuillin, Robinson, Soc. 1941 586, 589).

Kp_{0,2}: 174–176°.

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin ist die im Artikel 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) (S. 1151) erwähnte Verbindung $C_{14}H_{18}O$ vom F: 69° erhalten worden.

2-Hydroxy-1-[3-hydroxyimino-butyl]-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butan=on-(3)-oxim, 4-(2-hydroxy-1-naphthyl)butan-2-one oxime $C_{14}H_{15}NO_2$, Formel VII (X = OH).

B. Aus 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) (McQuillin, Robinson, Soc. 1941 586, 589).

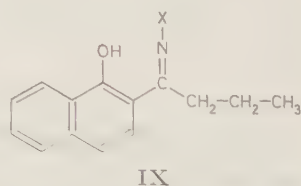
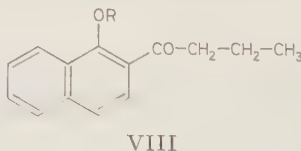
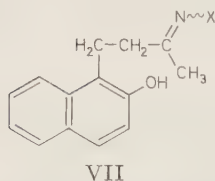
Prismen (aus wss. Me.); F: 168–169°.

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin ist die im Artikel 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) (S. 1151) erwähnte Verbindung $C_{14}H_{18}O$ vom F: 69° erhalten worden.

2-Hydroxy-1-[3-semicarbazono-butyl]-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butan=on-(3)-semicarbazon, 4-(2-hydroxy-1-naphthyl)butan-2-one semicarbazone $C_{15}H_{17}N_3O_2$, Formel VII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) (McQuillin, Robinson, Soc. 1941 586, 589).

Gelbliche Prismen (aus Me.); F: 179–180°.



1-Hydroxy-2-butyryl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 1'-hydroxy-2'-butyrylnaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H) (H 152).

B. Durch Eintragen von Naphthol-(1) in eine warme Lösung von $ZnCl_2$ in Buttersäure und anschließendes Erhitzen (Ali et al., J. scient. ind. Res. India 11 B [1952] 286, 287; s. a. Chi, Am. Soc. 61 [1939] 2487; vgl. H 152). Durch Erhitzen von 1-Butyryloxy-naphthalin mit $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ auf 140–150° (Chu et al., Am. Soc. 66 [1944] 653) oder mit $AlCl_3$ auf 100–120°, in diesem Fall neben geringen Mengen 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(1) und 2.4-Dibutyryl-naphthol-(1) (Stoughton, Am. Soc. 57 [1935] 202).

Gelbe Krystalle (aus A., PAe. oder Mc.); F: 88° (Ali et al.), 85–86° (Chi), 85° (Ledever, J. pr. [2] 135 [1932] 49, 54), 84–85° (St.). In Benzol leicht löslich, in Aceton löslich; in wss. NaOH schwer löslich (Lc.). Mit überhitztem Wasserdampf (150–170°) flüchtig (Lc.).

Phenylhydrazon (F: 160°): *Chapiro*, C. r. **234** [1952] 966; 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 205°): *Ali et al.*; Oxim und Semicarbazon s. u.

Beim Behandeln mit FeCl_3 in Äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*St.*; *Ali et al.*).

1-Methoxy-2-butyryl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 1'-methoxy-2'-butyronaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel VIII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) mit Dimethylsulfat und Äthanol. KOH (*Chi*, Am. Soc. **61** [1939] 2487).

Krystalle (aus PAe.); F: 80—81°.

1-Äthoxy-2-butyryl-naphthalin, 1-[1-Äthoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 1'-ethoxy-2'-butyronaphthone $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Formel VIII (R = C_2H_5).

B. Durch Erwärmen einer Äthanol. Lösung von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) mit Äthylbromid und KOH (*Chi*, Am. Soc. **61** [1939] 2487).

Krystalle (aus PAe.); F: 79—81°.

1-Hydroxy-2-butyrohydroximoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-2'-butyronaphthone oxime $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, Formel IX (X = OH).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) (*Chi*, Am. Soc. **61** [1939] 2487).

Gelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 119°.

1-Hydroxy-2-[1-semicarbazono-butyl]-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1)-semicarbazon, 1'-hydroxy-2'-butyronaphthone semicarbazone $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel IX (X = NH-CO-NH_2).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) (*Chi*, Am. Soc. **61** [1939] 2487; *Ali et al.*, J. scient ind. Res. India **11B** [1952] 286, 287).

Krystalle (aus A. oder aus A. + Bzl. + PAe.); F: 239—240° (*Ali et al.*), 201—202° (*Chi*).

6-Hydroxy-2-butyryl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 6'-hydroxy-2'-butyronaphthone $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erhitzen von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure (*Desai*, *Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 384) oder mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 779).

Nadeln (aus A. oder wss. A.); F: 155—156° (*De.*, *Wa.*), 140° (*Buu-Hoi*).

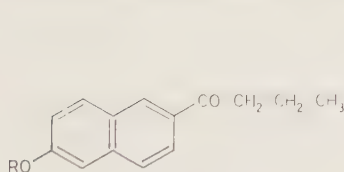
4-Nitro-phenylhydrazon (F: 215—216°): *De.*, *Wa.*

6-Methoxy-2-butyryl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1), 6'-methoxy-2'-butyronaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel X (R = CH_3).

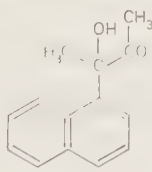
B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Butyrylchlorid und AlCl_3 in Nitrobenzol (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 774) oder mit Butyrylchlorid und ZnCl_2 in Nitrobenzol (*Desai*, *Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 384).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 92—93° (*De.*, *Wa.*), 90° (*Buu-Hoi*).

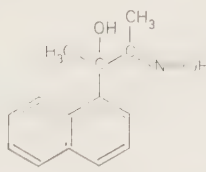
4-Nitro-phenylhydrazon (F: 200—201°): *De.*, *Wa.*



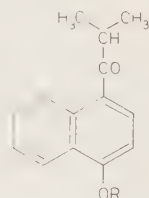
X



XI



XII



XIII

(±)-2-Hydroxy-3-oxo-2-[naphthyl-(1)]-butan, (±)-2-Hydroxy-2-[naphthyl-(1)]-butanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-(1-naphthyl)butan-2-one $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von Biacetyl mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther (*Lapkin*, *Golowkova*, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 701, 705).

Krystalle (aus wss. A.) mit 1 Mol H_2O . Kp₃: 155—156°.

($\pm$)-2-Hydroxy-3-hydroxyimino-2-[naphthyl-(1)]-butan, ($\pm$)-2-Hydroxy-2-[naphthyl-(1)]-butanon-(3)-oxim, ($\pm$)-3-hydroxy-3-(1-naphthyl)butan-2-one oxime $C_{14}H_{15}NO_2$, Formel XII.

B. Aus Biacetyl-monooxim und Naphthyl-(1)-magnesiumbromid (Fréon, Ser, C. r. **226** [1948] 1098).

F: 124°.

4-Hydroxy-1-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Neben 2-Methyl-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) beim Erhitzen von 1-Isobutyryloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ auf 100–120° (Chu et al., Am. Soc. **66** [1944] 653). Nicht näher beschrieben.

Beim Erhitzen mit wss. NaOH (35 %ig) entsteht 2-Methyl-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1).

4-Methoxy-1-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 4'-methoxy-2-methyl-1'-propionaphthone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Winstein et al., J. org. Chem. **11** [1946] 215, 219).

Gelbliche Prismen (aus Bzn.); F: 97–97,5°.

1-Hydroxy-2-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 1'-hydroxy-2-methyl-2'-propionaphthone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I (X = H) (H 153).

B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit Isobuttersäure und $ZnCl_2$ (Ali, Desai, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 184, 185; vgl. H 153). Durch Erhitzen von 1-Isobutyryloxy-naphthalin mit $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ auf 140–150° (Chu et al., Am. Soc. **66** [1944] 653).

Gelbliche Tafeln (aus A.) (Ali, De., Sh.). F: 87–88° (Ali, De., Sh.), 87° (Chapiro, C. r. **234** [1952] 966).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Brom (1 Mol) unter der Einwirkung von Sonnenlicht bildet sich 2-Methyl-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) (Ali, De., Sh.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° entsteht 2-Oxo-4-isopropyl-2H-benzo[h]chromen (Ali, De., Sh.).

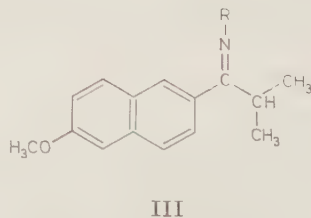
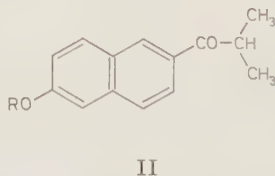
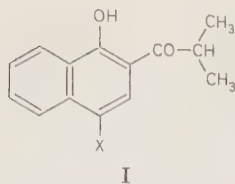
Phenylhydrazon (F: 127°): Cha.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine dunkelgrüne Färbung auf (Ali, De., Sh.).

4-Brom-1-hydroxy-2-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2-methyl-2'-propionaphthone $C_{14}H_{13}BrO_2$, Formel I (X = Br).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Methyl-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) in Essigsäure mit Brom unter der Einwirkung von Sonnenlicht (Ali, Desai, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 184, 186).

Tafeln (aus A.); F: 71°.



6-Hydroxy-2-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel II (R = H).

6-Methoxy-2-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1), 6'-methoxy-2-methyl-2'-propionaphthone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Horeau, Jacques, Bl. **1947** 58, 61). Durch Erhitzen von 2-Methyl-

1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-isobutyrylimin mit wss.-äthanol. HCl (*Ho., Ja.*).

Blättchen (aus Me.); F: 57—58°.

1-Isobutyrylimino-2-methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propan, Isobuttersäure-[2-methyl-1-(6-methoxy-naphthyl-(2))-propylidenamid], 2-Methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-isobutyrylimin, N-[1-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylpropyliden]isobutyramide $C_{19}H_{23}NO_2$, Formel III (R = CO-CH(CH₃)₂).

B. Durch Erhitzen von 3-Isobutyrylimino-2,2-dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propionsäure auf 240° (*Horeau, Jacques*, Bl. 1947 58, 61).

Nadeln (aus wss. A.); F: 141,5—142°.

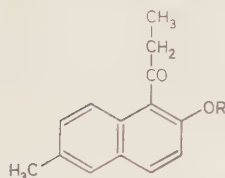
6-Hydroxy-2-methyl-5-propionyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-propanon-(1) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV (R = H).

6-Methoxy-2-methyl-5-propionyl-naphthalin, 1-[2-Methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2'-methoxy-6'-methyl-1'-propionaphthone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

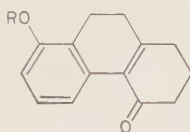
B. Durch Behandeln von 6-Methoxy-2-methyl-naphthalin mit Propionylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol (*Royer*, A. ch. [12] 1 [1946] 395, 411).

Kp_{1,5}: 175°. n_D²⁰: 1,5675.

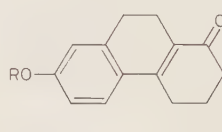
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine kupferbraune Färbung auf.



IV



V



VI

8-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 8-Hydroxy-1.2.9.10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(4) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel V (R = H).

8-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 8-Methoxy-1.2.9.10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(4), 8-methoxy-1,2,9,10-tetrahydro-4(3H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von Natrium-[4-(5-methoxy-3,4-dihydro-naphthyl-(2))-butyrat] mit Oxalsäure-dichlorid in Benzol, Behandeln des gebildeten Säurechlorids mit SnCl₄ in Schwefelkohlenstoff, anfangs bei -10°, und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit N,N-Dimethyl-anilin (*Bachmann, Wendler*, Am. Soc. 68 [1946] 2580, 2584).

Prismen (aus Me.); F: 124—125°.

Überführung in 1-Methoxy-phenanthren durch Hydrierung an Platin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Palladium/Kohle auf 300°: *Ba., We.*

7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-3.4.9.10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1), 7-hydroxy-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H).

B. Neben 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren beim Behandeln einer Lösung des aus 4-[3,4-Dihydro-6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure mit Hilfe von SOCl₂ und Pyridin in Äther hergestellten Säurechlorids mit AlCl₃ in Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff (*Robinson, Walker*, Soc. 1937 60, 63).

Gelbliche Blättchen (aus wss. A.); F: 220—221°. In Alkalilaugen mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, blaugrün fluoreszierende Lösung erhalten.

7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3.4.9.10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1), 7-methoxy-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Aus 2-[3-Methoxy-phenäthyl]-dihydroresorcin durch Erwärmen mit P₂O₅ und

wasserhaltigem Benzol (*Robinson, Schlittler*, Soc. **1935** 1288, 1291; s. a. *Robinson, Walker*, Soc. **1936** 747, 750), durch Erwärmen mit Phosphorsäure (*Bachmann, Kushner, Stevenson*, Am. Soc. **64** [1942] 974, 978) sowie durch kurzes Erwärmen (5 min) mit 80%ig. wss. Schwefelsäure (*Hewett*, Soc. **1936** 50, 52). Durch Erhitzen einer Lösung von 4-[6-Methoxy-3,4-dihydro-2H-naphthyliden-(1)]-buttersäure (F: 73–74°) in Acetanhydrid und Essigsäure mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Essigsäure unter Stickstoff (*Stork*, Am. Soc. **69** [1947] 2936, 2939). Durch Erhitzen von 4-[6-Methoxy-2-carboxy-3,4-dihydro-naphthyl-(1)]-buttersäure oder dem Dimethylester dieser Säure sowie von 4-[6-Methoxy-2,2-dicarboxy-3,4-dihydro-2H-naphthyliden-(1)]-buttersäure (F: 180,5–182°) oder dem Trimethylester dieser Säure mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (*Ba., Ku., St.*).

Prismen (aus wss. Me. oder Me.); F: 76–77,5° (*Bachmann, Kushner, Stevenson*, Am. Soc. **64** [1942] 974, 978), 75–76° (*Robinson, Schlittler*, Soc. **1935** 1288, 1291).

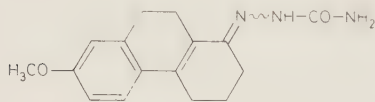
Bei der Hydrierung in Äthylacetat und anschliessend in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat sind 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren und 7-Methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-(1) erhalten worden (*Robinson, Walker*, Soc. **1938** 183, 185). Beim Behandeln mit Ameisensäure-amyloester (1 Mol) und Natriumäthylat in Äther entsteht 7-Methoxy-1-oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren (7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2)) (*Ro., Wa.*, Soc. **1938** 187). Bei 40-stdg. Behandeln mit Oxalsäure-diäthylester (1,2 Mol) und Natriumäthylat in Äther bildet sich [7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthryl-(2)]-glyoxylsäure-äthylester (*Robinson, Walker*, Soc. **1937** 60, 62).

Phenylhydrazon (F: 162° [nach Sintern bei 159°]): *Robinson, Walker*, Soc. **1937** 60, 63; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 257°, F: 256°, F: 253–255° bzw. F: 250–252°): *Haberland*, B. **69** [1936] 1384; *Robinson, Schlittler*, Soc. **1935** 1288, 1291; *Hewett*, Soc. **1936** 50, 52; *Stork*, Am. Soc. **69** [1947] 2936, 2939; Semicarbazon s. u.

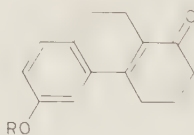
7-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3,4,9,10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1)-semicarbazon, 7-methoxy-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{19}N_3O_2$, Formel VII.

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren (*Robinson, Walker*, Soc. **1937** 60, 63; *Stork*, Am. Soc. **69** [1947] 2936, 2939).

Gelbliches Pulver (aus Propanol-(1)) (*Ro., Wa.*). F: 248–249° [Zers.; im auf 210° vorgeheizten Bad] (*St.*), 238–239° [Zers.; nach Sintern bei 232°] (*Ro., Wa.*). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich (*Ro., Wa.*).



VII



VIII



IX

6-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-3,4,9,10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H).

6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, 6-Methoxy-3,4,9,10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1), 6-methoxy-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = CH_3).

B. In geringer Menge beim Erwärmen von 2-[4-Methoxy-phenäthyl]-dihydroresorcin mit P_2O_5 und wasserhaltigem Benzol (*Plimmer, Short, Hill*, Soc. **1938** 694, 696).

Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 230–232° [Zers.]) isoliert.

7-Hydroxy-2-oxo-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-4,4a,9,10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(2) $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IX (R = H).

(±)-7-Methoxy-2-oxo-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-4,4a,9,10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(2), (±)-7-methoxy-4,4a,9,10-tetrahydro-2(3H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Neben anderen Substanzen beim Erwärmen von 6-Methoxy-2-oxo-tetralin mit

NaNH_2 in Äther unter Stickstoff und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Methyl-diäthyl-[3-oxo-butyl]-ammonium-jodid in Äthanol (Crowley, Robinson, Soc. 1938 2001, 2003).

$\text{Kp}_{0,3}$: 178—181°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 186—187°): Cr., Ro.

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$

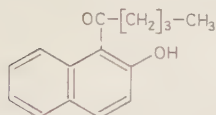
2-Hydroxy-1-valeryl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1), 2'-hydroxy-1'-valeronaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel X.

B. Durch Erwärmen von 2-Valeryloxy-naphthalin mit AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 120° (Gulati, Seth, Venkataraman, J. pr. [2] 137 [1933] 47, 50).

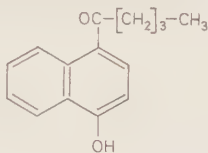
Kp_1 : 165—166°.

Überführung in 1-Oxo-2-propyl-3-phenyl-1H-benzo[f]chromen durch Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid und Natrium-benzoat auf 190°: Gu., Seth, Ve.

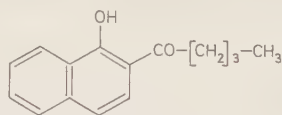
Beim Behandeln mit FeCl_3 in äthanol. Lösung tritt eine rotviolette Färbung auf (Gu., Seth, Ve., l. c. S. 48).



X



XI



XII

4-Hydroxy-1-valeryl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1), 4'-hydroxy-1'-valeronaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel XI.

B. In geringer Menge neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1) beim Erhitzen von 1-Valeryloxy-naphthalin mit AlCl_3 auf 100—120° (Stoughton, Am. Soc. 57 [1935] 202).

Nadeln (aus wss. A. oder Bzl.); F: 168—169° [korr.] (St.).

Beim Erhitzen mit wss. NaOH (35 %ig) entsteht 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1) (Chu et al., Am. Soc. 66 [1944] 653).

Beim Behandeln mit FeCl_3 -Lösung tritt keine Färbung auf (St.).

1-Hydroxy-2-valeryl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1), 1'-hydroxy-2'-valeronaphthone $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel XII.

B. Durch kurzes Behandeln (5 min) von Naphthol-(1) mit einer Lösung von ZnCl_2 in Valeriansäure (Chi, Jang, Am. Soc. 63 [1941] 3155). Durch Erhitzen von 1-Valeryloxy-naphthalin mit ZnCl_2 oder SnCl_4 auf 140—150° (Chu et al., Am. Soc. 66 [1944] 653) sowie mit AlCl_3 auf 100—120°, in diesem Fall neben geringen Mengen 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1) (Stoughton, Am. Soc. 57 [1935] 202; s. a. Chu et al.). Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1) mit wss. NaOH (35 %ig) (Chu et al.).

Gelbliche Nadeln (aus A. oder aus wss. Eg.) (St.). F: 75,5—76,5° (Chi, Jang), 75—76° (St.).

Beim Behandeln mit FeCl_3 in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (St.).

1-Hydroxy-2-valerohydroximoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-2'-valeronaphthone oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, Formel I (X = OH).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1) (Chi, Jang, Am. Soc. 63 [1941] 3155).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 115—117°.

1-Hydroxy-2-[1-semicarbazono-pentyl]-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1)-semicarbazon, 1'-hydroxy-2'-valeronaphthone semicarbazone $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel I (X = NH-CO-NH_2).

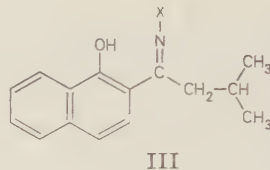
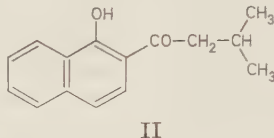
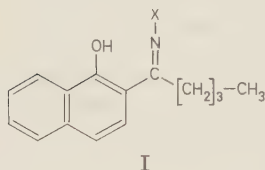
B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1) (Chi, Jang, Am. Soc. 63 [1941] 3155).

Krystalle (aus wss. A.); F: 163—165°.

1-Hydroxy-2-isovaleryl-naphthalin, 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4), 1'-hydroxy-3-methyl-2'-butyronaphthone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel II.

B. Durch kurzes Behandeln (5 min) von Naphthol-(1) mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Isovaleriansäure (*Chi, Jang, Am. Soc. 63* [1941] 3155).

F: 65—66,5°.



1-Hydroxy-2-isovalerohydroximoyl-naphthalin, 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4)-oxim, 1'-hydroxy-3-methyl-2'-butyronaphthone oxime $C_{15}H_{17}NO_2$, Formel III (X = OH).

B. Aus 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) (*Chi, Jang, Am. Soc. 63* [1941] 3155).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 149—151°.

1-Hydroxy-1-[α-semicarbazono-isopentyl]-naphthalin, 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4)-semicarbazon, 1'-hydroxy-3-methyl-2'-butyronaphthone semicarbazone $C_{16}H_{19}N_3O_2$, Formel III (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) (*Chi, Jang, Am. Soc. 63* [1941] 3155).

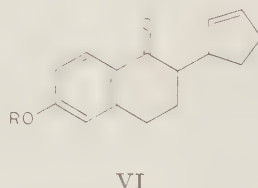
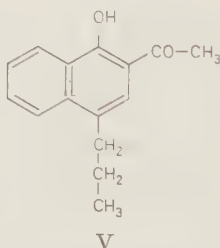
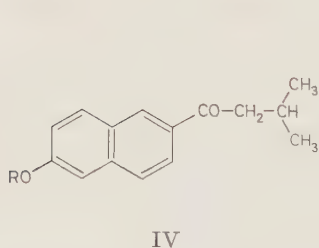
Krystalle (aus wss. A.); F: 213—215°.

6-Hydroxy-2-isovaleryl-naphthalin, 2-Methyl-4-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) $C_{15}H_{16}O_2$, Formel IV (R = H).

6-Methoxy-2-isovaleryl-naphthalin, 2-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4), 6'-methoxy-3-methyl-2'-butyronaphthone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, R. 68* [1949] 759, 774).

Kp₂₆: 238—242°.



1-Hydroxy-4-propyl-2-acetyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-4-propyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[1-hydroxy-4-propyl-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-4'-propyl-2'-acetonaphthone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel V.

B. Durch Erhitzen von 4-Propyl-naphthol-(1) mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (*Desai, Hamid, Pr. Indian Acad. [A] 13* [1941] 132, 135).

Nadeln (aus Hexan); F: 185°.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine dunkelgrüne Färbung auf.

6-Hydroxy-1-oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-1-oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin, 6-Hydroxy-2-[cyclopenten-(2)-yl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{15}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = H$).

6-Methoxy-1-oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin, 6-Methoxy-2-[cyclopenten-(2)-yl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 2-(cyclopent-2-en-1-yl)-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{16}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

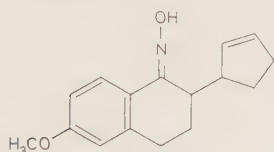
Ein opt.-inakt. Präparat ($Kp_{1,5}$: 174—178°) ist beim Erwärmen des aus opt.-inakt. 2-[Cyclopenten-(2)-yl]-4-[3-methoxy-phenyl]-buttersäure (F: 62—63°) mit Hilfe von $SOCl_2$ und Pyridin in Äther hergestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (Buchta, Galster, Luther, B. 82 [1949] 126, 129).

6-Methoxy-1-hydroxyimino-2-[cyclopenten-(2)-yl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Methoxy-1-hydroxyimino-2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin, 6-Methoxy-2-[cyclopenten-(2)-yl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-oxim, 2-(cyclopent-2-en-1-yl)-6-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one oxime $C_{16}H_{19}NO_2$, Formel VII.

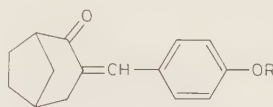
Opt.-inakt. **6-Methoxy-1-hydroxyimino-2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin** $C_{16}H_{19}NO_2$ vom F: 134°.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton-Präparat (Buchta, Galster, Luther, B. 82 [1949] 126, 129).

Krystalle (aus PAe.); F: 133—134°.



VII



VIII

2-Oxo-3-[4-hydroxy-benzyliden]-bicyclo[3.2.1]octan, 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-bicyclo[3.2.1]octanon-(2) $C_{15}H_{16}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

2-Oxo-3-[4-methoxy-benzyliden]-bicyclo[3.2.1]octan, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-bicyclo[3.2.1]octanon-(2), 3-(4-methoxybenzylidene)bicyclo[3.2.1]octan-2-one $C_{16}H_{18}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

(±)-3-[4-Methoxy-benzyliden]-bicyclo[3.2.1]octanon-(2) $C_{16}H_{18}O_2$ vom F: 92°.

B. Durch Behandeln von (±)-Bicyclo[3.2.1]octanon-(2) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss. NaOH (Alder, Windemuth, B. 71 [1938] 2404, 2408).

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: 91—92°.

(±)-7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, (±)-7-Hydroxy-2-methyl-3.4.9.10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1), (±)-7-hydroxy-2-methyl-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel IX ($R = H$).

Eine Verbindung (Prismen [aus Me.]; F: 187—189° [korr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge neben 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren beim Erhitzen von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff erhalten worden (Wilds, Johnson, Am. Soc. 70 [1948] 1166, 1171).

(±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-2-methyl-3.4.9.10-tetrahydro-2H-phenanthrenon-(1), (±)-7-methoxy-2-methyl-3,4,9,10-tetrahydro-1(2H)-phenanthrone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch 21-stdg. Behandeln von (±)-5-Oxo-2-methyl-8-[3-methoxy-phenyl]-octansäure-(1)-methylester mit Natriumäthylat in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit P_2O_5 und wasserhaltigem Benzol (Robinson, Walker, Soc. 1936 192). Durch 18-stdg. Behandeln von (±)-2-Methyl-4-[6-methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-buttersäure-chlorid (aus 2-Methyl-4-[6-methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-buttersäure-methylester durch

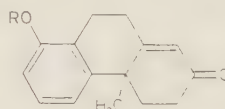
Erwärmen mit methanol. KOH und Behandeln der erhaltenen Säure mit $SOCl_2$ und Pyridin hergestellt) mit $SnCl_4$ in Schwefelkohlenstoff, anfangs bei -10° , und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit *N,N*-Dimethyl-anilin auf 180° (Ro., Wa.). Aus ($\pm$)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester durch Erwärmen mit wss.-methanol. KOH (Bachmann, Kushner, Stevenson, Am. Soc. **64** [1942] 974, 979) sowie durch Erhitzen mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff auf Siedetemperatur, in diesem Fall neben geringen Mengen der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1171).

Krystalle (aus PAe., aus Me. oder aus Ae. + PAe.); F: $68-69^\circ$ (Wi., Jo.), $67-68^\circ$ (Ro., Wa.), $66-67^\circ$ (Ba., Ku., St.). UV-Spektrum (A.): Wilds et al., Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1992, 1994.

Überführung in 7-Methoxy-1-oxo-2c-methyl-(4arH.10atH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (?) [S. 1044] durch Hydrierung in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol: King, Robinson, Soc. **1941** 465, 469. Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit Triphenylmethylnatrium in Äther unter Stickstoff, anschliessenden Erwärmen mit Bromessigsäure-methylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH sind [7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthryl-(2)]-essigsäure, 7-Methoxy-2-methyl-9.10-dihydro-phenanthrol-(1) und eine Verbindung $C_{19}H_{22}O_4$ (F: $161,5-163^\circ$) erhalten worden (Wi., Jo., l. c. S. 1172).



IX



X

($\pm$)-8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren, ($\pm$)-8-Hydroxy-4a-methyl-4.4a.9.10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(2), ($\pm$)-8-hydroxy-4a-methyl-4.4a.9.10-tetrahydro-2(3H)-phenanthrone $C_{15}H_{16}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren mit Essigsäure und wss. HI (D: 1,7) (Cornforth, Robinson, Soc. **1946** 676, 678, **1949** 1855, 1862).

Krystalle (aus Toluol sowie durch Sublimation bei $160-200^\circ/0,1$ Torr); F: $208-210^\circ$ [nach Rotfärbung bei 200°] (Co., Ro., Soc. **1946** 678).

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Platin ist 8-Hydroxy-2-oxo-4ar-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (S. 1045) erhalten worden (Co., Ro., Soc. **1946** 679, **1949** 1862). Bei der Hydrierung in mit $FeSO_4$ versetztem Äthanol an Platin bilden sich 4ar-Methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-diol-(2t.8) (E III **6** 5177) und 4ar-Methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrendiol-(2c.8) (E III **6** 5177) (Co., Ro., Soc. **1949** 1856, 1862; s. a. Co., Ro., Soc. **1946** 679).

($\pm$)-8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren, ($\pm$)-8-Methoxy-4a-methyl-4.4a.9.10-tetrahydro-3H-phenanthrenon-(2), ($\pm$)-8-methoxy-4a-methyl-4.4a.9.10-tetrahydro-2(3H)-phenanthrone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-5-Methoxy-2-oxo-1-methyl-tetralin in Benzol mit Methyl-diäthyl-[3-oxo-butyl]-ammonium-jodid und Kaliumäthylat in Äthanol unter Stickstoff, zuletzt bei Siedetemperatur (Cornforth, Robinson, Soc. **1949** 1855, 1861; s. a. Cornforth, Robinson, Soc. **1946** 676, 678). Durch 20-stdg. Erhitzen von 1ξ-Brom-8-methoxy-2-oxo-4ar-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (F: 136° bis 137° [S. 1046]) mit Pyridin (Co., Ro., Soc. **1949** 1862).

Krystalle (aus PAe.); F: $119-120^\circ$ (Co., Ro., Soc. **1946** 678, **1949** 1862).

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Platin ist 8-Methoxy-2-oxo-4ar-methyl-(10acH)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (S. 1045) erhalten worden (Co., Ro., Soc. **1946** 678).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $239-242^\circ$ [Zers.]): Co., Ro., Soc. **1946** 678.

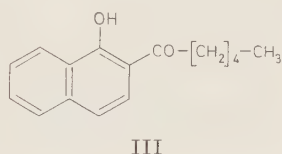
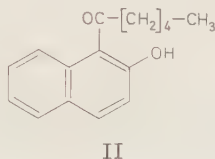
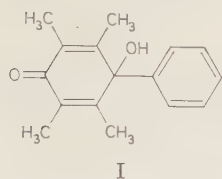
6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$

3-Hydroxy-6-oxo-1.2.4.5-tetramethyl-3-phenyl-cyclohexadien-(1.4), 3-Hydroxy-1.2.4.5-tetramethyl-3-phenyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 4-hydroxy-2,3,5,6-tetramethyl-4-phenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{16}H_{18}O_2$, Formel I.

B. Durch Behandeln von Tetramethyl-benzochinon-(1.4) mit Phenyllithium (1 Mol) in Äther (Crawford, McDonald, Am. Soc. **71** [1949] 2681).

Kristalle (aus A. oder Bzl. + PAe); F: 203°.

Beim Behandeln mit Phenyllithium (Überschuss) in Äther sind die beiden 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diphenyl-cyclohexadien-(1.4)-diole-(3.6) vom F: 142° bzw. vom F: 232° erhalten worden.



2-Hydroxy-1-hexanoyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexanon-(1), 2'-hydroxy-1'-hexanonaphthone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel II.

B. Durch Erwärmen von 2-Hexanoyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 120° (Gulati, Seth, Venkataraman, J. pr. [2] **137** [1933] 47, 51).

Hellorangefarbenes Öl; Kp_4 : 188–190°.

Überführung in 1-Oxo-2-butyl-3-phenyl-1H-benzo[f]chromen durch Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid und Natrium-benzoat auf 190°: Gu., Seth, Ve.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine rotviolette Färbung auf (Gu., Seth, Ve., l. c. S. 48).

1-Hydroxy-2-hexanoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexanon-(1), 1'-hydroxy-2'-hexanonaphthone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel III.

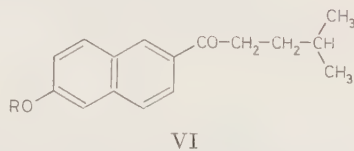
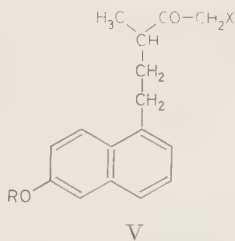
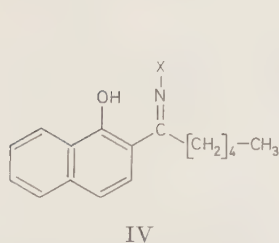
B. Durch kurzes Behandeln (5 min) von Naphthol-(1) mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Hexansäure (Chi, Jang, Am. Soc. **63** [1941] 3155).

F: 62–63°.

1-Hydroxy-2-hexanohydroximoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexanon-(1)-oxim, 1'-hydroxy-2'-hexanonaphthone oxime $C_{16}H_{19}NO_2$, Formel IV (X = OH).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexanon-(1) (Chi, Jang, Am. Soc. **63** [1941] 3155).

Kristalle (aus Bzl. + PAe.); F: 97–99°.



1-Hydroxy-2-[1-semicarbazono-hexyl]-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexanon-(1)-semicarbazon, 1'-hydroxy-2'-hexanonaphthone semicarbazone $C_{17}H_{21}N_3O_2$, Formel IV (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexanon-(1) (Chi, Jang, Am. Soc. **63** [1941] 3155).

Kristalle (aus wss. A.); F: 183–184°.

4-Oxo-3-methyl-1-[6-hydroxy-naphthyl-(1)]-pentan, 3-Methyl-1-[6-hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(4) $C_{16}H_{18}O_2$, Formel V ($R = H$, $X = H$).

($\pm$)-4-Oxo-3-methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentan, ($\pm$)-3-Methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(4), ($\pm$)-5-(6-methoxy-1-naphthyl)-3-methylpentan-2-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel V ($R = CH_3$, $X = H$).

B. Beim Behandeln von ($\pm$)-Natrium-[2-methyl-4-(6-methoxy-naphthyl-(1))-butyrat] mit $POCl_3$ in Benzol, 24-stdg. Behandeln der Reaktionslösung mit Natrium-acetessigsäure-äthylester und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. KOH (*Haberland*, B. **72** [1939] 1215, 1218).

Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 172°) isoliert.

($\pm$)-5-Brom-4-oxo-3-methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentan, ($\pm$)-5-Brom-3-methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(4), ($\pm$)-1-bromo-5-(6-methoxy-1-naphthyl)-3-methylpentan-2-one $C_{17}H_{19}BrO_2$, Formel V ($R = CH_3$, $X = Br$).

B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-2-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$ in Chloroform hergestellten Säurechlorids mit Diazomethan in Äther und anschliessend mit wss. HBr (48%ig) (*Haberland*, B. **72** [1939] 1215, 1218).

Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $165-166^\circ$) isoliert.

5-Oxo-2-methyl-5-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentan, 2-Methyl-5-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(5) $C_{16}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = H$).

5-Oxo-2-methyl-5-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-pentan, 2-Methyl-5-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(5), 6'-methoxy-4-methyl-2'-valeronaphthone $C_{17}H_{20}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit 4-Methyl-valeriansäure-chlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Fieser et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 3212).

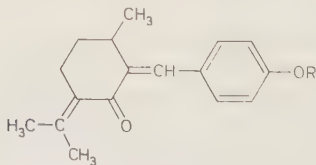
F: $77-79^\circ$.

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$

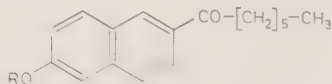
3-Oxo-1-methyl-4-isopropyliden-2-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexan, 1-Methyl-4-isopropyliden-2-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) $C_{17}H_{20}O_2$, Formel VII ($R = H$).

3-Oxo-1-methyl-4-isopropyliden-2-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexan, 1-Methyl-4-isopropyliden-2-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3), 2-(4-methoxybenzyliden)-p-menth-4(8)-en-3-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes, als Anisylidenpulegon bezeichnetes Präparat (Kp_{12} : $230-232^\circ$; $Kp_{0,5}$: $172-173^\circ$) von unbekanntem opt. Drehungsvermögen ist bei 6-tägigem Behandeln von (+)-Pulegon ((*R*)-1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanon-(3)) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss. äthanol. NaOH erhalten worden (*Thoms, Soltner*, Ar. **268** [1930] 157, 162).



VII



VIII

6-Hydroxy-2-heptanoyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-heptanon-(1), 6'-hydroxy-2'-heptanonaphthone $C_{17}H_{20}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-heptanon-(1) mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 779).

Nadeln (aus Me.); F: $132-133^\circ$.

Beim Behandeln mit wss. Alkalilaugen tritt eine grüngelbe Färbung auf.

6-Methoxy-2-heptanoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-heptanon-(1), 6'-methoxy-2'-heptanonaphthone $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Heptanoylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 774).

Tafeln (aus Me.); F: 72° .

(±)-4-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentan, (±)-4-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentanon-(3), (-)-2-hydroxy-1,4-dimethyl-2-(1-naphthyl)pentan-3-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel IX.

B. Durch 24-stdg. Behandeln von (±)-2-Hydroxy-2-[naphthyl-(1)]-propionitril mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Äther unterhalb 4° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. NH_4Cl und Eis und anschliessend mit wss. HCl (Chalezki, Ž. obšč. Chim. 10 [1940] 483, 492; C. 1940 II 1867).

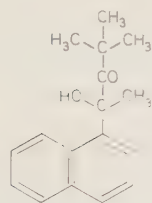
Krystalle (aus A.); F: $168-169^\circ$.

Beim Erwärmen mit CrO_3 und $KHSO_4$ in Wasser bilden sich 1-[Naphthyl-(1)]-äthanon-(1) und Pivalinsäure.

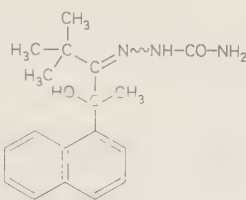
(±)-4-Hydroxy-3-semicarbazono-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentan, (±)-4-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentanon-(3)-semicarbazon, (-)-2-hydroxy-1,4-dimethyl-2-(1-naphthyl)pentan-3-one semicarbazone $C_{18}H_{23}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus (±)-4-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentanon-(3) (Chalezki, Ž. obšč. Chim. 10 [1940] 483, 492).

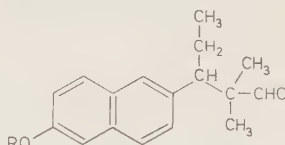
Krystalle (aus A.); F: $276-278^\circ$.



IX



X



XI

1-Oxo-2.2-dimethyl-3-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentan, 2.2-Dimethyl-3-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-valeraldehyd $C_{17}H_{20}O_2$, Formel XI ($R = H$).

(±)-1-Oxo-2.2-dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-pentan, (±)-2.2-Dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeraldehyd, (-)-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2,2-dimethylvaleraldehyde $C_{18}H_{22}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von (±)-2.2-Dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeriansäure mit Oxalsäure-dichlorid in Benzol und Hydrierung des gebildeten Säurechlorids in Xylol an Palladium/Kohle bei 90° (Wieland, Miescher, Helv. 31 [1948] 1844, 1853).

Krystalle (aus Me.); F: $66-67^\circ$.

(±)-1-Semicarbazono-2.2-dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-pentan, (±)-2.2-Dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeraldehyd-semicarbazon, (-)-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2,2-dimethylvaleraldehyde semicarbazone $C_{19}H_{25}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus (±)-2.2-Dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeraldehyd (Wieland, Miescher, Helv. 31 [1948] 1844, 1853).

Krystalle (aus Dioxan + Me. + W.); F: $188-189^\circ$ [korr.].

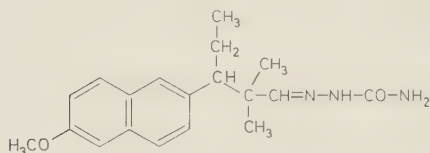
2-Hydroxy-3-oxo-2.6.6-trimethyl-4-benzyliden-bicyclo[3.1.1]heptan, 2-Hydroxy-3-oxo-2.6.6-trimethyl-4-benzyliden-norpinan, 2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyliden-norpinanon-(3) $C_{17}H_{20}O_2$.

a) (-) (1R:2R)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-[benzyliden-(ξ)]-norpinanon-(3), (-) (1R:2R)-4-ξ-benzylidene-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel XIII, vom F: 78° .

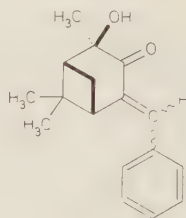
B. Durch Erhitzen von (1R:2R)-2-Hydroxy-pinanon-(3) (S. 63) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. KOH (Delépine, Horeau, Grandperrin-Harisse, A. ch. [11] 18 [1943] 250, 263; s. a. Slawinski, Zacharewicz, Roczniki Chem. 12 [1932] 854; C. 1933 I 1435).

Krystalle (aus Bzn.); F: 78° (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*). $[\alpha]_D$: -140,6° [CHCl₃]; $[\alpha]_D$: -122,5° [A.; c = 0,04] (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*).

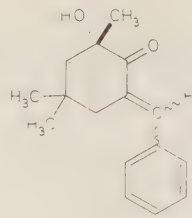
Bei der Hydrierung in NaOH enthaltendem Äthanol an Raney-Nickel ist (-) (1*R*:2*R*:4*E*)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3) vom F: 112° (S. 1050) als Hauptprodukt erhalten worden (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*).



XII



XIII



XIV

b) (+) (1*S*:2*S*)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-[benzyliden-(ξ)]-norpinanon-(3), (+) (1*S*:2*S*)-4- ξ -benzylidene-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel XIV, vom F: 78°.

B. Durch Erhitzen von (1*S*:2*S*)-2-Hydroxy-pinanon-(3) (S. 63) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. KOH (*Delépine*, *Horeau*, *Grandperrin-Harispe*, A. ch. [11] **18** [1943] 250, 262; s. a. *Slawinski*, *Zacharewicz*, *Roczniki Chem.* **12** [1932] 854; C. **1933** I 1435).

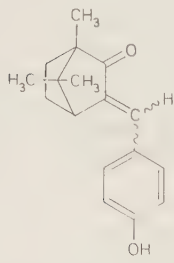
F: 78° (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*). $[\alpha]_D$: +140,6° [CHCl₃]; $[\alpha]_D$: +122,1° [A.; c = 0,04] (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*).

Bei der Hydrierung eines konfigurativen nicht einheitlichen Präparats in NaOH enthaltendem Äthanol an Raney-Nickel sind (+) (1*S*:2*S*:4*E*)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3) vom F: 113° (S. 1050) und geringe Mengen (1*R*:2*R*:4*E*)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-norpinanon-(3) vom F: 99–100° erhalten worden (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*, l. c. S. 263).

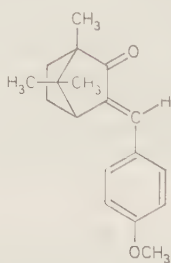
c) (1*R*:2*R*)-2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-[benzyliden-(ξ)]-norpinanon-(3), (1*R*:2*R*)-4- ξ -benzylidene-2-hydroxypinan-3-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel XIII + XIV, vom F: 97°.

B. Durch Erhitzen von (1*R*:2*R*)-2-Hydroxy-pinanon-(3) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. KOH (*Delépine*, *Horeau*, *Grandperrin-Harispe*, A. ch. [11] **18** [1943] 250, 262; s. a. *Slawinski*, *Zacharewicz*, *Roczniki Chem.* **12** [1932] 854; C. **1933** I 1435).

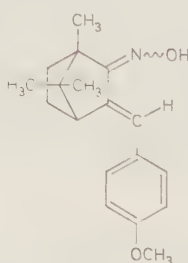
F: 97° (*De.*, *Ho.*, *Gr.-Ha.*, l. c. S. 263).



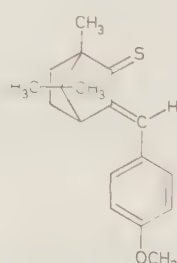
I



II



III



IV

2-Oxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Oxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-norbornan, 1.7.7-Trimethyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-norbornanon-(2), 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-campher $C_{17}H_{20}O_2$, Formel I (vgl. H 154; E II 181).

2-Oxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Oxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornan, 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2), 3-[4-Methoxy-benzyliden]-campher, 3-(4-methoxybenzylidene)-bornan-2-one $C_{18}H_{22}O_2$.

($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2) $C_{18}H_{22}O_2$ vom F: 101°, vermutlich ($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-norbornanon-(2), Formel II (H 155).

Bezüglich der Konfiguration vgl. *Sotiropoulos, Bédos, C. r. [C] 263 [1966] 1392.*

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-Campher mit NaNH_2 in Benzol und anschliessend mit 4-Methoxy-benzaldehyd (*Sen, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 523, 525*).

Nadeln (aus PAe.); F: 101° (*Sen*).

2-Hydroxyimino-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-bicyclo[2.2.1]-heptan,
2-Hydroxyimino-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornan, 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2)-oxim, 3-[4-Methoxy-benzyliden]-campher-oxim, 3-(4-methoxybenzylidene)bornan-2-one oxime $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$.

($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2)-oxim $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ vom F: 171° , vermutlich ($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-norbornanon-(2)-oxim $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$, Formel III.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton sowie aus dem im folgenden Artikel beschriebenen Thioketon (*Sen, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 523, 525*).

F: 171° .

2-Thioxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-bicyclo[2.2.1]heptan, 2-Thioxo-1.7.7-trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornan, 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanthion-(2), 3-[4-Methoxy-benzyliden]-thiocampher, 3-(4-methoxybenzylidene)bornane-2-thione $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OS}$.

($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanthion-(2) $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OS}$ vom F: 118° , vermutlich ($\pm$)-1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-norbornanthion-(2) $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OS}$, Formel IV.

Bezüglich der Konfiguration vgl. *Sotiropoulos, Bédos, C. r. [C] 263 [1966] 1392.*

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-Thiocampher mit NaNH_2 in Benzol und anschliessend mit 4-Methoxy-benzaldehyd (*Sen, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 523, 524*).

Rote Nadeln (aus PAe.); F: 118° (*Sen*). In Benzol, Äthanol, Äther und Chloroform mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich (*Sen*).

3-Hydroxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Hydroxy-6.7.8.9.11.13.14.15.16.17-decahydro-cyclopenta[a]phenanthren=on-(12), 3-hydroxy-6,7,8,9,11,13,14,15,16,17-decahydro-12H-cyclopenta[a]phenanthren-12-one $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel V (R = H).

Opt.-inakt. 3-Hydroxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ vom F: 188° .

B. Durch Hydrierung von opt.-inakt. 3-Hydroxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octa=hydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren (F: 249°) in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1587*).

Nadeln (aus A.); F: $187\text{—}189^\circ$ [*Zers.*].

3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Methoxy-6.7.8.9.11.13.14.15.16.17-decahydro-cyclopenta[a]phenanthren=on-(12), 3-methoxy-6,7,8,9,11,13,14,15,16,17-decahydro-12H-cyclopenta[a]phenanthren-12-one $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel V (R = CH_3).

a) Opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ vom F: 148° .

B. Durch Hydrierung von opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octa=hydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: $194\text{—}195^\circ$ in Äthylacetat an Palladium/Strontiumcarbonat (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1585*).

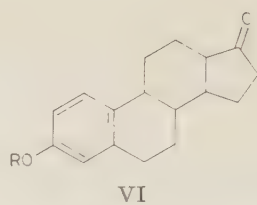
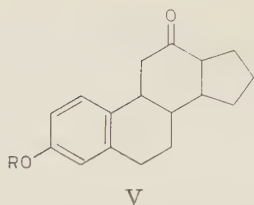
Nadeln (aus A.); F: $147\text{—}148^\circ$ [nach Reinigung über das (nicht beschriebene) Semi=carbazon].

b) Opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ vom F: 118° .

B. Durch Hydrierung von opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octa=hydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: $123\text{—}124^\circ$ in Äthylacetat an Palladium/Strontiumcarbonat (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1585*).

Nadeln (aus A.); F: $118\text{—}118,5^\circ$.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $193\text{—}194^\circ$): *Peak, Ro.*



3-Hydroxy-17-oxo-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one (17), 3-hydroxy-6,7,8,9,11,12,13,14,15,16-decahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{17}H_{20}O_2$, Formel V ($R = H$).

Diese Konstitution wird dem nachstehend beschriebenen, als x-Noröstron bezeichneten Hydroxyketon zugeschrieben (Robinson, Rydon, Soc. 1939 1394, 1403; s. dagegen Stork, Am. Soc. 69 [1947] 576, 578).

B. Durch Erhitzen des Blei-Salzes einer als 3-[7-Methoxy-2-carboxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure angesehenen opt.-inakt. Säure (F: 233°; aus 3-[4,7-Dimethoxy-2-carboxy-phenanthryl-(1)]-propionsäure hergestellt) unter 0,25 Torr und Erhitzen des erhaltenen, als 3-Methoxy-17-oxo-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren (Formel VI [$R = CH_3$]) angesehenen Methoxyketons $C_{18}H_{22}O_2$ (Nadeln [aus wss. Acn.]; F: 142–143°) mit einem Gemisch von wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure auf 140° (Ro., Ry.).

Tafeln (aus wss. A.); F: 222° (Ro., Ry.).

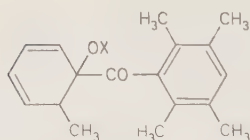
Überführung in ein als 3-Acetoxy-17-oxo-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren (Formel VI [$R = CO-CH_3$]) angesehenes Acetyl-Derivat $C_{19}H_{22}O_3$ (Nadeln [aus wss. A.]; F: 145–146°) durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin: Ro., Ry. [Eigen]

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$

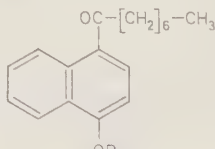
Oxo-[1-hydroxy-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-yl]-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-methan, [1-Hydroxy-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-yl]-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-keton $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VII ($X = H$).

Oxo-[1-hydroperoxy-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-yl]-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-methan, [1-Hydroperoxy-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-yl]-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-keton, 1-hydroperoxy-6-methylcyclohexa-2,4-dien-1-yl 2,3,5,6-tetramethylphenyl ketone $C_{18}H_{22}O_3$, Formel VII ($X = OH$).

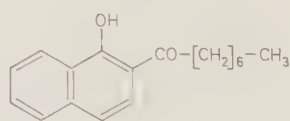
Eine opt.-inakt. Verbindung (gelbe Krystalle [aus PAe.]; F: 126–128° [Zers.]), der vielleicht diese Konstitution zukommt (vgl. diesbezüglich Fuson, Jackson, Am. Soc. 72 [1950] 1637), ist beim Erhitzen von 2,3,5,6-Tetramethyl-benzophenon mit Methylmagnesiumjodid in Dibutyläther unter Stickstoff auf 130°, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. NH_4Cl bei 0° und anschliessenden Einleiten von Sauerstoff bei 0° erhalten worden (Fuson, McKusick, Mills, J. org. Chem. 11 [1946] 60, 63).



VII



VIII



IX

4-Hydroxy-1-octanoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octanon-(1) $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

4-Methoxy-1-octanoyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octanon-(1), 4'-methoxy-1'-octanonaphthone $C_{19}H_{24}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Octanoylchlorid und $AlCl_3$ in

Nitrobenzol (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 780).

Gelbes Öl; K_{P14} : 258—260°.

1-Hydroxy-2-octanoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1), 1'-hydroxy-2'-octanonaphthone $C_{18}H_{22}O_2$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von 1-Octanoyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ auf 120° (*Price, May*, Am. Soc. **65** [1943] 297).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 68—68,5°.

6-Hydroxy-2-octanoyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1), 6'-hydroxy-2'-octanonaphthone $C_{18}H_{22}O_2$, Formel X (R = H).

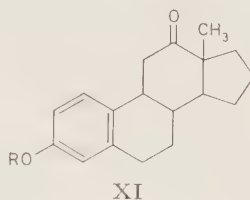
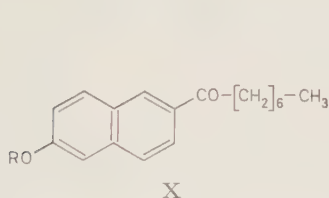
B. Durch Erhitzen von 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1) mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 779).

Nadeln (aus Me.); F: 110—111°. In Äthanol leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

6-Methoxy-2-octanoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1), 6'-methoxy-2'-octanonaphthone $C_{19}H_{24}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Octanoylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 774).

Nadeln (aus Me.); F: 79°. K_{P12} : 253—255°.



3-Hydroxy-12-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-methyl-6.7.8.9.11.13.14.15.16.17-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(12) $C_{18}H_{22}O_2$, Formel XI (R = H).

3-Methoxy-12-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-13-methyl-6.7.8.9.11.13.14.15.16.17-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(12), 3-methoxy-13-methyl-6,7,8,9,11,13,14,15,16,17-decahydro-12H-cyclopenta[a]phenanthren-12-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

Diese Konstitution kommt vermutlich den beiden nachstehend beschriebenen, als 7-Methoxy-3-oxo-2-methyl-3.4.9.10.11.12-hexahydro-1.2-cyclopentanophenanthren- β bzw. 7-Methoxy-3-oxo-2-methyl-3.4.9.10.11.12-hexahydro-1.2-cyclopentanophenanthren- α bezeichneten opt.-inakt. Stereoisomeren zu; die Position der Methyl-Gruppe ist nicht bewiesen (*Johnson*, Am. Soc. **65** [1943] 1317, 1317 Anm. 5).

a) Stereoisomeres vom F: 76°.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: 118,5° (S. 1165) in Diäthyläther und *tert*-Butylalkohol mit Methyljodid und Kalium-*tert*-butylat; Isolierung über das Semicarbazon (s. u.) (*Peak, Robinson*, Soc. **1937** 1581, 1585, 1586).

Prismen (aus Me.); F: 75—76°.

Semicarbazon $C_{20}H_{27}N_3O_2$ (opt.-inakt. 3-Methoxy-12-semicarbazono-13(?)methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren; Prismen [aus wss. Py.]; F: 226—227°) sowie 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 171° bis 172°): *Peak, Ro.*

b) Stereoisomeres vom F: 69°.

B. Aus opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: 148° (S. 1165) analog dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren (*Peak, Robinson*, Soc. **1937** 1581, 1585).

Prismen (aus Me.); F: 68—69°.

Die Verbindung reagiert mit Semicarbazid sehr langsam.

3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{22}O_2$.

a) ($\pm$)-3-Hydroxy-16-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-8 α .13 α -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-8 α .13 α -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-hydroxy-8 α .13 α -estra-1,3,5(10)-trien-16-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel I (R = H) + Spiegelbild.

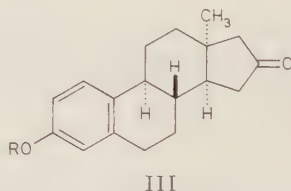
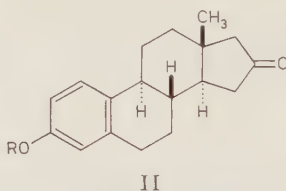
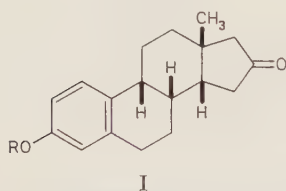
B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16) mit wss. HBr (42 %ig) und Essigsäure unter Stickstoff (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1175).

Blättchen (aus Me.), F: 177,5–178° [korrr.]; beim Einbringen in ein auf 100° vorgeheiztes Bad und weiteren Erhitzen erfolgt nach unvollständigem Schmelzen bei 166° bis 168° Wiedererstarren zu Krystallen vom F: 174–177°; beim Einbringen in ein auf 140° vorgeheiztes Bad bildet sich eine Schmelze, die sofort zu Krystallen vom F: 174° bis 176° erstarrt. UV-Spektrum (A.): Wi., Jo., l. c. S. 1169.

Benzoyl-Derivat (F: 228–229,5° [korrr.]): Wi., Jo.

b) (8*S*)-3-Hydroxy-16-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), 3-Hydroxy-östratrien-(A)-on-(16), 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel II (R = H).

Über diese Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: 243,5–245,5° [unkorr.; Zers.]; $[\alpha]_D^{25}$: –87° [A.] s. Huffman, Lott, Am. Soc. **75** [1953] 4327, 4328.



c) ($\pm$)-3-Hydroxy-16-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel II (R = H) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus $CHCl_3$ + Me.]; F: 247–249°) s. Shionogi & Co., Japan. P. 19971 [1966]; C. A. **66** [1967] 76237.

d) ($\pm$)-3-Hydroxy-16-oxo-13t-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-13 α -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5(10)-trien-16-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel III (R = H) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus $CHCl_3$ + Me.]; F: 193–196°) s. Shionogi & Co., Japan. P. 19971 [1966]; C. A. **66** [1967] 76237.

3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$.

a) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Methoxy-8 α .13 α -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-methoxy-8 α .13 α -estra-1,3,5(10)-trien-16-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel I (R = CH_3) + Spiegelbild.

Konfiguration: R. Ch. Doban, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 64, 67, 182; D. W. Stoutamire, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 68, 163, 166.

B. Durch Hydrierung von *rac*-3-Methoxy-9 β -östratetraen-(1.3.5(10).14)-on-(16) in Dioxan an Palladium/Kohle (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1175; Do.).

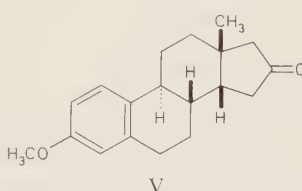
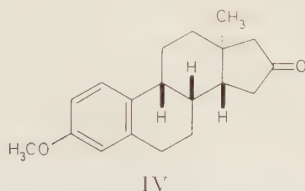
Krystalle (aus A.); F: 150–150,8° (Do., l. c. S. 158), 147,5–148° [korrr.] (Wi., Jo.). IR-Spektrum ($CHCl_3$; 2–12,5 μ): St., l. c. S. 178; s. a. Do.

b) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Methoxy-8 α -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-methoxy-8 α -estra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel IV + Spiegelbild.

Über eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 133,5 – 134,5°), der diese Konfiguration zugeschrieben wird, s. *D. W. Stoutamire*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 54, 76, 141.

c) (8*S*)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), 3-Methoxy-14 β -östratrien-(A)-on-(16), 3-methoxy-14 β -estra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel V.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus CHCl₃ + Me.]; F: 155 – 157° [unkorr.; Fisher-Johns-App.]; [α]_D: +217° [CHCl₃] s. *Johns*, J. org. Chem. **28** [1963] 1616.



d) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-methoxy-14 β -estra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel V + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 119,4 – 120°) s. *R. Ch. Doban*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 68, 162, 182.

e) (8*S*)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), 3-Methoxy-östratrien-(A)-on-(16), 3-methoxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel II (R = CH₃).

Über diese Verbindung (Blättchen [aus Ae. + Pentan bzw. aus wss. Me.]; F: 128,9° bis 130° [unkorr.]; [α]_D: –103° [CHCl₃] bzw. F: 124 – 124,5° [unkorr.] s. *Mueller*, *Johns*, J. org. Chem. **26** [1961] 2403, 2412; *Huffman*, *Lott*, Am. Soc. **75** [1953] 4327, 4329.

f) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Methoxy-östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-methoxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel II (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me. bzw. aus CHCl₃ + Me.]; F: 121,5 – 123° bzw. F: 115 – 120°) s. *D. W. Stoutamire*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 157 – 159, 170 – 173; *Shionogi & Co.*, Japan. P. 19971 [1966]; C. A. **66** [1967] 76 237.

g) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(16), *rac*-3-Methoxy-13 α -östratrien-(A)-on-(16), *rac*-3-methoxy-13 α -estra-1,3,5(10)-trien-16-one C₁₉H₂₄O₂, Formel III (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 95 – 96°) s. *Shionogi & Co.*, Japan. P. 19971 [1966]; C. A. **66** [1967] 76 237.

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₈H₂₂O₂.

Über die Konfiguration der folgenden Stereoisomeren s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **80** [1958] 661, 665.

a) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8 α .13 α -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-8 α .13 α -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-8 α .13 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₈H₂₂O₂, Formel VI + Spiegelbild (in der Literatur auch als *rac*-8-Iso-13-iso-östron und als γ -1-Östron bezeichnet).

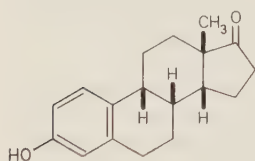
Diese Verbindung hat wahrscheinlich in einem als *rac*-Östron-f bezeichneten Präpa-

rat (F: 188–190°) (*Anner, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1957, 1960, 1966) sowie vermutlich auch in einem als Östron- α bezeichneten Präparat (F: 214–214,5°; Benzoyl-Derivat, F: 175–176°) (*Bachmann, Kushner, Stevenson*, *Am. Soc.* **64** [1942] 974, 980) vorgelegen (*Johnson et al.*, *Am. Soc.* **80** [1958] 661, 668, 669).

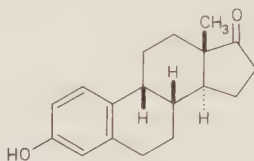
B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Pyridinhydrochlorid unter Stickstoff auf 214° (*Jo. et al.*, *l. c.* S. 677; s. a. *Anner, Mie.*, *l. c.* S. 1966). Bildung aus *rac*-3-Methoxy-17-oxo-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-carbonäure-(16 ξ)-methylester s. S. 1181 im Artikel *rac*-3-Methoxy-8 α .13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17).

Krystalle (aus Acn., Me. oder wss. A.); F: 213,7–215° [korr.] (*Jo. et al.*).

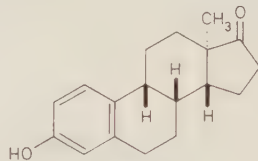
Benzoyl-Derivat (F: 172–175° [korr.]): *Jo. et al.*



VI



VII



VIII

b) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13 c -methyl-(8*rH*.9*cH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-9 β -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-9 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-9 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-9 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VII + Spiegelbild (in der Literatur auch als *rac*-9-Iso-östron und als α -2-Östron bezeichnet).

Diese Verbindung hat wahrscheinlich auch in einem als *rac*-Östron-d bezeichneten Präparat (F: 184–186°) (*Anner, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1957, 1961, 1965) vorgelegen (*Johnson et al.*, *Am. Soc.* **80** [1958] 661, 669, 670).

B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-9 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Pyridinhydrochlorid unter Stickstoff auf 210° (*Johnson et al.*, *Am. Soc.* **74** [1952] 2832, 2849; s. a. *Anner, Mie.*).

Krystalle (aus Me.); F: 197–198,1° [korr.] (*Jo. et al.*).

Benzoyl-Derivat (F: 159,5–161,5° [korr.]): *Jo. et al.*

c) (8*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8 α -gonatrien-(1.3.5(10)), *ent*-3-Hydroxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *ent*-3-Hydroxy-8 α -östratrien-(A)-on-(17), *ent*-3-hydroxy-8 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VIII.

Über diese Verbindung (F: 249°; $[\alpha]_D^{20}$: –97° [Dioxan]) s. *Roussel-Uclaf*, F.P. 1404413 [1963]; *Velluz, Nominé, Bucourt*, C. r. **257** [1963] 811.

d) (8*S*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8 α -gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-8 α -östratrien-(A)-on-(17), 3-hydroxy-8 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel IX (in der Literatur auch als 8-Iso-östron bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 3-Benzoyloxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 β) mit CrO_3 in Essigsäure und Erwärmen des erhaltenen 3-Benzoyloxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17) mit methanol. KOH (*Serini, Logemann*, B. **71** [1938] 186, 190, 191).

Krystalle (aus Me.); F: 247°. $[\alpha]_D^{20}$: +94° [Dioxan; c = 0,7].

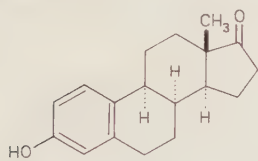
Benzoyl-Derivat (F: 196°; $[\alpha]_D^{20}$: +61° [Dioxan]): *Se., Lo.*; Semicarbazon s. S. 1194.

e) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8 α -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-8 α -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-8 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VIII + IX.

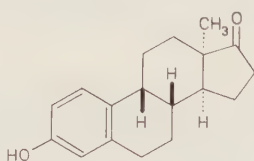
Über diese auch als *rac*-8-Iso-östron und als γ -2-Östron bezeichnete Verbindung (F: 254–255° [korr.; evakuierte Kapillare]; Benzoyl-Derivat, F: 197–198° [korr.]) s. *Johnson et al.*, *Am. Soc.* **80** [1958] 661, 665, 678.

f) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -methyl-(8 α H.9 α H.14 α H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8 α .14 β -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-8 α .14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-8 α .14 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-8 α .14 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₈H₂₂O₂, Formel X + Spiegelbild.

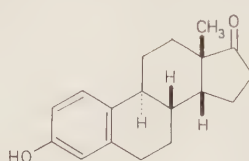
Über diese auch als *rac*-9-Iso-13-iso-östron und als α -1-Östron bezeichnete Verbindung (F: 180,6–181,4° [kor.] bzw. F: 181–182°; Benzoyl-Derivat, F: 149–151° [korr.]) s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 2832, 2849; *Douglas et al.*, Soc. **1963** 5072, 5094.



IX



X



XI

g) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -methyl-(8 α H.9 α H.14 α H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-14 β -gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-14 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-14 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₈H₂₂O₂, Formel XI + Spiegelbild (in der Literatur auch als *rac*-14-Iso-östron bezeichnet).

Diese Verbindung hat auch in einem als *rac*-Östron-a bezeichneten Präparat (*Anner, Miescher*, *Helv.* **32** [1949] 1957, 1964) vorgelegen (*Johnson, Christiansen, Ireland*, Am. Soc. **79** [1957] 1995, 1998; *Johnson, Johns*, Am. Soc. **79** [1957] 2005; *Johnson et al.*, Am. Soc. **80** [1958] 661, 667 Tab. Anm. i, 668).

B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Pyridinhydrochlorid unter Stickstoff auf 210° (*Jo., Ch., Ir.*, l. c. S. 2004; s. a. *Anner, Mie.*, l. c. S. 1964).

Krystalle (aus Me. oder Acn.); F: 215,8–216,8° [kor.] (*Jo., Ch., Ir.*), 214–216° [kor.] (*Anner, Mie.*). Bei 190°/0,05 Torr sublimierbar (*Jo., Ch., Ir.*).

Benzoyl-Derivat (F: 181–184° [kor.] bzw. F: 175–176° [kor.]): *Jo. et al.*, l. c. S. 667 Tab.; *Anner, Mie.*

h) (8 α R)-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -methyl-(8 α H.9 α H.14 α H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-östratrien-(A)-on-(17), (+)-Östron, Östron, 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₈H₂₂O₂, Formel I auf S. 1180 (in der Literatur auch als Östrin¹), Dioxyöstrin, Ketohydroxyöstrin, Ketooxyöstrin, Folliculin, Follikelhormon, α -Follikelhormon, β -Follikelhormon, Theelin, Menformon und Progynon bezeichnet).

Neuere zusammenfassende Darstellungen: *H. Lettré, H. H. Inhoffen, R. Tschesche*, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, 2. Aufl., Bd. 2 [Stuttgart 1959]; *L. F. Fieser, M. Fieser*, Steroids [New York 1959]; deutsche Ausgabe: Steroide [Weinheim 1961]; *Dirscherl* in *R. Ammon, W. Dirscherl*, Fermente, Hormone, Vitamine, 3. Aufl., Bd. 2 [Stuttgart 1960] S. 176; *E. Diczfalussy, Ch. Lauritzen*, Oestrogene beim Menschen [Berlin 1961]; *Ch. W. Shoppee*, Chemistry of the Steroids, 2. Aufl. [London 1964].

Konstitution: *Butenandt*, Ang. Ch. **45** [1932] 655; Naturwiss. **21** [1933] 49, 52; *Butenandt, Weidlich, Thompson*, B. **66** [1933] 601; *Danielli, Marrian, Haslewood*, Biochem. J. **27** [1933] 311, 316; *Neuhaus*, Z. Kr. **89** [1934] 505, 511. Konfiguration: *Stork, Singh*, Nature **165** [1950] 816; *Bachmann, Controulis*, Am. Soc. **73** [1951] 2636, 2638; *Johnson et al.*, Am. Soc. **80** [1958] 661, 671.

Identität von Follikelhormon (*Butenandt*, Z. physiol. Chem. **191** [1930] 127, 129, 130; Abh. Ges. Wiss. Göttingen [3] Nr. 2 [1931] 1, 74), von α -Follikelhormon (*Butenandt, Störmer*, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 129, 130) und von Theelin (*Veler, Thayer, Doisy*, J. biol. Chem. **87** [1930] 357; *Slawson*, J. biol. Chem. **87** [1930] 373) mit Östron: *Marrian*,

¹) Der Name Östrin ist früher auch für Östriol (E III 6 6520) verwendet worden.

J. Soc. Chem. Ind. **50** [1931] 368T, 370T; *Marrian, Haslewood*, Biochem. J. **26** [1932] 25; *Adam et al.*, Nature **132** [1933] 205; *Neuhaus*, Z. Kr. **89** [1934] 505; *Butenandt, Goergens*, Z. physiol. Chem. **248** [1937] 129 Anm. Identität von β -Follikelhormon (*Butenandt, Störmer*, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 129, 138, 143) mit Östron: *Curtis et al.*, J. biol. Chem. **107** [1934] 191; *Cartland et al.*, J. biol. Chem. **109** [1935] 213. Östron hat in den von *Dohrn et al.* (Med. Klin. **22** [1926] 1417) und *Loewe, Lange, Spohr* (Bio. Z. **180** [1927] 1) als Tokokinin bzw. Thelykinin bezeichneten Präparaten (*Butenandt, Jacobi*, Z. physiol. Chem. **218** [1933] 104, 107) und wahrscheinlich auch in den in Japan hergestellten, als Pelanin¹⁾ bezeichneten Follikelhormon-Präparaten vorgelegen (*Sakanone*, Japan. J. Obstet. Gynecol. **22** [1939] 100, 104; *Ito*, Japan. J. Obstet. Gynecol. **24** [1941] 6, 7).

Vorkommen.

Vorkommen in Haferkörnern: *Häussler*, Borell-Festschr. [Basel 1936] S. 327, 336; s.a. *Butenandt, Jacobi*, Z. physiol. Chem. **218** [1933] 104, 109; in Pressrückständen von Palnkernen: *Bu., Ja.*, l. c. S. 107; in Samen und Pollen von *Phoenix dactylifera*: *Bennett, Ko, Heftmann*, Phytochemistry **5** [1966] 231; in Samen von *Punica granatum*: *Heftmann, Ko, Bennett*, Phytochemistry **5** [1966] 1337.

Über das Vorkommen von Östron im Organismus von Menschen und Tieren s. *Breuer*, Z. Vitamin-Hormon-Fermentf. **11** [1960/61] 182, 191; *E. Diczfalussy, Ch. Lauritzen*, Oestrogene beim Menschen [Berlin 1961] S. 5, 53; *R. I. Dorfman, F. Ungar*, Metabolism of Steroid Hormones [New York 1965]. Vorkommen in Ovarien von Schweinen: *Westerfeld et al.*, J. biol. Chem. **126** [1938] 181; in Nebennieren von Rindern: *Beall*, Nature **144** [1939] 76; J. Endocrin. **2** [1940] 81; in Testes von Hengsten: *Beall*, Biochem. J. **34** [1940] 1293, 1296; in der Galle trächtiger Kühe: *Pearlman et al.*, J. biol. Chem. **170** [1947] 173; in der Placenta von Menschen: *Westerfeld et al.*, J. biol. Chem. **126** [1938] 195. Vorkommen in gebundener Form im Harn trächtiger Schweine: *Bredeck, Mayer*, Pr. III. Symp. Reprod. Infertil. 1957 S. 157; *Velle*, Am. J. Veterin. Res. **29** [1958] 405; *Rombauts*, Ann. Biol. animale, Biochim. Biophys. **2** [1962] 151—156; s. a. *Küst*, Klin. Wschr. **13** [1934] 1782; *Küst, Struck*, Dtsch. tierärztl. Wschr. **42** [1934] 54; im Harn von Ebern: *Velle*, Acta endocrin. **28** [1958] 255—261, **29** [1958] 395; s. a. *Küst*; *Faermark*, Bjull. eksp. Biol. Med. **7** [1939] 258; C. **1940** I 404; im Harn von Stieren und von Ochsen: *Marker*, Am. Soc. **61** [1939] 944, 1287; im Harn trächtiger Stuten: *de Jongh, Kober, Laqueur*, Bio. Z. **240** [1931] 247, 253—258; *Girard et al.*, C. r. **194** [1932] 909; *Butenandt, Störmer*, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 129, 141; *Butenandt, Jacobi*, Z. physiol. Chem. **218** [1933] 104, 107 Anm. 3; *Ito, Hayazu*, Münch. med. Wschr. **80** [1933] 1969; *Schachter, Marrian*, J. biol. Chem. **126** [1938] 663, 666; im Harn von Hengsten: *Jensen, Larivière, Elie*, Rev. canad. Biol. **4** [1945] 535; im Harn von Männern: *Dingemanse, Laqueur, Mühlbock*, Nature **141** [1938] 927; *Pincus*, J. clin. Endocrin. **5** [1945] 291, 296; *Stimmel*, J. biol. Chem. **165** [1946] 73, 78; im Harn von Frauen: *Pi., St.*; im Harn von schwangeren Frauen: *Dingemanse et al.*, Dtsch. med. Wschr. **56** [1930] 301; *Butenandt*, Z. physiol. Chem. **191** [1930] 127; *Veler, Thayer, Doisy*, J. biol. Chem. **87** [1930] 357; *de Jo., Ko., La.*; *Marrian*, Biochem. J. **24** [1930] 435.

Isolierung aus dem Harn trächtiger Stuten: *Curtis et al.*, J. biol. Chem. **107** [1934] 191, 193; *Duschinsky, Lederer*, Bl. Soc. Chim. biol. **17** [1935] 1534, 1537; *Girard, Sandulesco*, Helv. **19** [1936] 1095, 1105; *Beall, Edson*, Biochem. J. **30** [1936] 577; *van Stolk, de Lenchere*, C. r. **205** [1937] 395; aus dem Harn von Hengsten: *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 533; *Deulofeu, Ferrari*, Z. physiol. Chem. **226** [1934] 192; *Cartland et al.*, J. biol. Chem. **109** [1935] 213, 214; *Hoffmann-La Roche*, D. R. P. 702 110 [1936]; Frdl. **25** 479; Schweiz. P. 200 841 [1937]; *Einhorn, Knorosowa*, Biochimija **4** [1939] 575; C. A. **1940** 5914; aus dem Harn von schwangeren Frauen: *Marrian*, Biochem. J. **24** [1930] 435; *Veler, Thayer, Doisy*, J. biol. Chem. **87** [1930] 357; *Butenandt*, Z. physiol. Chem. **191** [1930] 127; Abh. Ges. Wiss. Göttingen [3] Nr. 2 [1931] 1, 40; *Butenandt, Hildebrandt*, Z. physiol. Chem. **199** [1931] 243, 264; *CIBA*, D. R. P. 579 820 [1933]; Frdl. **20** 870; *Ca. et al.*, l. c. S. 215; *Remesow*, Arch. biol. Nauk **40** [1935] Nr. 2, S. 181, 183; C. **1937** II 3337; *Huffman et al.*, J. biol. Chem. **134** [1940] 591, 601.

¹⁾ Über ein als Pelanin bezeichnetes Anthocyan s. *Harbone*, Biochem. J. **74** [1960] 262, 267; Phytochemistry **3** [1964] 151, 154.

Bildungsweisen.

Durch Behandeln von 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 β) oder von 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 α) mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des erhaltenen 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17) mit methanol. KOH (*Butenandt, Goergens, Z. physiol. Chem.* **248** [1937] 129, 139, 140). Aus Östriol (Östratrien-(1.3.5(10))-triol-(3.16 α .17 β)) beim Erhitzen mit KHSO₄ im Hochvakuum auf 180–200° (*Butenandt, Hildebrandt, Z. physiol. Chem.* **199** [1931] 243, 252, 263; *Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P.* 552 266 [1930]; *Frdl.* **19** 1293; s. a. *Marrian, Haslewood, Biochem. J.* **26** [1932] 25, 28; *Curtis et al., J. biol. Chem.* **107** [1934] 191, 192, 197; *Cartland et al., J. biol. Chem.* **109** [1935] 213, 215). Durch Hydrierung von 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17) („ Δ^6 -Isoequilin“) in Äthanol an Palladium (*Pearlman, Wintersteiner, J. biol. Chem.* **132** [1940] 605, 611).

Aus Androstadien-(1.4)-dion-(3.17) beim Eintropfen einer Lösung in Mineralöl in ein auf 530° erhitztes, mit Glasperlen beschicktes Rohr (*Hershberg, Rubin, Schwenk, J. org. Chem.* **15** [1950] 292, 298) sowie bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen unter vermindertem Druck auf 325° (*Schering A.G., Schweiz. P.* 230 019 [1937]). Gewinnung aus einer als 19-Nor-ergo-statetraen-(1.3.5(10).22 t)-ol-(3) angesehenen Verbindung (E III 6 3476 im Artikel 19-Nor-ergostatetraen-(5.7.9.22 t)-ol-(3 α)) durch Acetylierung, Oxydation (CrO₃) und Hydrolyse (äthanol. NaOH): *Marker et al., Am. Soc.* **58** [1936] 1503; s. dazu *Ruzicka, Müller, Mörgeli, Helv.* **21** [1938] 1394, 1397.

Gewinnung aus ($\pm$)-Östron über das [(1*R*)-Menthyl-oxo]-acetyl-Derivat: *Anner, Miescher, Helv.* **31** [1948] 2173, 2182.

Reinigung.

Reinigung über 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-[O-benzoyl-oxim] sowie über 3-[Toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-[O-(toluol-sulfonyl-(4))-oxim]: *Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P.* 635 051 [1933]; *Frdl.* **23** 620; über das [4-Phenylazobenzoyl]-Derivat: *Bergel, Cohen, Soc.* **1941** 795; über die Verbindung mit Chinolin (S. 1179): *Butenandt, Westphal, Z. physiol. Chem.* **223** [1934] 147, 159. Isolierung aus Gemischen mit Östradiol (Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 β)) und Östriol (Östratrien-(1.3.5(10))-triol-(3.16 α .17 β)) durch Chromatographie an Aluminiumoxyd: *Stimmel, J. biol. Chem.* **153** [1944] 327, 162 [1946] 99; durch Chromatographie an Bleicherde: *H. C. Heintzberger, Diss.* [Amsterdam 1942] S. 61–70, 131, 135; *Acta brev. neerl. Physiol.* **13** [1943] 41. Trennung von Östriol durch Verteilung zwischen Äther und wss. NaOH sowie zwischen Toluol und wss. NaOH: *Cohen, Marrian, Biochem. J.* **28** [1934] 1603, 1608, 1611. Isolierung aus Gemischen mit Östradiol und Östriol als O-Carboxymethyl-oxim (S. 1194): *Huffman et al., J. biol. Chem.* **134** [1940] 591, 594, 601. Trennung von (+)-Equilenin (3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)) durch Chromatographie der 2.4-Dinitro-phenylhydrazone an Aluminiumoxyd: *Veitch, Milone, J. biol. Chem.* **157** [1945] 417.

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus A., wss. A., wss. Acn., Dioxan oder aus E. + A.); F: 264–264,5° [kor.] (*Bergel, Cohen, Soc.* **1941** 795, 796), 262° [kor.] (*Deulofeu, Ferrari, Z. physiol. Chem.* **226** [1934] 192), 262° [Block] (*Velluz, Petit, Bl.* **1948** 1113), 261,5–262,5° [kurzes Thermometer] bzw. 253,5–254° [langes Thermometer] (*Curtis et al., J. biol. Chem.* **107** [1934] 191, 194, 198), 259–260° [kor.] (*Girard et al., C. r.* **194** [1932] 909, 910), 258–260° [kor.] (*Häussler, Helv.* **17** [1934] 531, 533).

Es existieren vier Modifikationen (*Kofler, Hauschild, Z. physiol. Chem.* **224** [1934] 150; *Mikroch.* **15** [1934] 55; *Neuhaus, Z. Kr.* **89** [1934] 505; *Bernal, Crowfoot, Z. Kr.* **93** [1936] 464, 466; *Erdey et al., Acta chim. hung.* **46** [1965] 373): a) monokline metastabile Modifikation (aus Acn. oder 20%ig. wss. A.), F: 257,8–260,6° [Kapillare] (*Hershberg, Rubin, Schwenk, J. org. Chem.* **15** [1950] 292, 298), 256° [Kofler-App.] (*Ko., Hau.*); b) orthorhombische metastabile Modifikation (aus Me. oder 80%ig. wss. A.), F: 257° bis 260,6° [Kapillare] (*He., Ru., Sch.*), 254° [Kofler-App.] (*Ko., Hau.*); c) orthorhombische stabile Modifikation (durch Sublimation bei 11 Torr oberhalb 130°), F: 259° [Kofler-App.] (*Ko., Hau.*; *Ruschig, zit. bei Neu., Z. Kr.* **89** 506); d) tetragonale Modifikation (aus der orthorhombischen Modifikation (F: 260–261°) beim Erhitzen auf 230° bis 250°), F: 259–261° (*Er. et al.*). Gegenseitige Umwandlung der Modifikationen ineinander: *Gaudetroy, zit. bei Girard et al., C. r.* **194** [1932] 1020, 1021; *Ko., Hau.*; *Er. et al., l. c. S.* 375. Aus den Röntgen-Diagrammen ermittelte Dimensionen der Elementar-

zellen der monoklinen metastabilen Modifikation (Raumgruppe $P2_1$ [$-C_2^2$]): $a = 7,60 \text{ \AA}$; $b = 22,1 \text{ \AA}$; $c = 9,22 \text{ \AA}$; $\beta = 112^\circ$; $n = 4$ (Bernal, Cr., l. c. S. 465, 469; vgl. Neu., Z. Kr. 89 506) sowie $a = 9,297 \text{ \AA}$; $b = 23,317 \text{ \AA}$; $c = 7,662 \text{ \AA}$; $\beta = 112,26^\circ$; $n = 4$ (Ohrt, Haner, Norton, Acta cryst. 17 [1964] 1611); der orthorhombischen metastabilen Modifikation (Raumgruppe $P2_12_12_1$ [$= D_2^4$]): $a = 9,9 \text{ \AA}$; $b = 7,7 \text{ \AA}$; $c = 18,2 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$; $n = 4$ (Bernal, Cr., l. c. S. 465, 468) sowie $a = 10,051 \text{ \AA}$; $b = 18,440 \text{ \AA}$; $c = 7,755 \text{ \AA}$; $n = 4$ (Ohrt, Ha., No.; vgl. Norton, Kartha, Lu, Acta cryst. 16 [1963] 89); der orthorhombischen stabilen Modifikation (Raumgruppe $P2_12_12_1$): $a = 16,28 \text{ \AA}$; $b = 7,46 \text{ \AA}$; $c = 12,15 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$; $n = 4$ (Bernal, Cr., l. c. S. 465, 466; vgl. Neu., Z. Kr. 89 507). Dichte der monoklinen metastabilen Modifikation: 1,176 (Ohrt, Ha., No.), 1,228 (Neuhaus, Fortschr. Min. 19 [1935] 43, 44); der orthorhombischen metastabilen Modifikation: 1,236 (Neu., Z. Kr. 89 510; Fortschr. Min. 19 44), 1,238 (No., Ka., Lu), 1,248 (Ohrt, Ha., No.); der orthorhombischen stabilen Modifikation: 1,228 (Neu., Z. Kr. 89 510; Fortschr. Min. 19 44).

Östron ist bei $130-170^\circ/0,01$ Torr sublimierbar (de Jongh, Kober, Laqueur, Bio. Z. 240 [1931] 247, 257; Marrian, Haslewood, Biochem. J. 26 [1932] 25, 28).

$[\alpha]_D^{20}$: $+163^\circ$ [Dioxan; $c = 1$] (Girard et al., C. r. 194 [1932] 909, 910); $[\alpha]_D^{20}$: $+163^\circ$ [Dioxan; $c = 0,5-1$] (David, Freud, de Jongh, Biochem. J. 28 [1934] 1360, 1362; Velluz, Petit, Bl. 1948 1113); $[\alpha]_D^{20}$: $+160^\circ$ [Dioxan; $c = 0,6$] (Duschinsky, Lederer, Bl. Soc. Chim. biol. 17 [1935] 1534, 1537); $[\alpha]_D^{28}$: $+161^\circ$ [Dioxan; $c = 0,2$] (Butenandt, Goergens, Z. physiol. Chem. 248 [1937] 129, 140). $[\alpha]_D$: $+164,7^\circ$ [$CHCl_3$; $c = 0,6$] (Deulofeu, Ferrari, Z. physiol. Chem. 226 [1934] 192); $[\alpha]_D$: $+163^\circ$ [$CHCl_3$] (Butenandt, Westphal, Z. physiol. Chem. 223 [1934] 147, 160); $[\alpha]_D$: $+161^\circ$ [$CHCl_3$; $c = 0,9$] (de Jongh, Kober, Laqueur, Bio. Z. 240 [1931] 247, 256); $[\alpha]_D^{20}$: $+160^\circ$ [$CHCl_3$; $c = 0,5$] (Häussler, Helv. 17 [1934] 531, 533); $[\alpha]_D^{22}$: $+152^\circ$ [$CHCl_3$; $c = 1$] (Anner, Miescher, Helv. 31 [1948] 2173, 2182). $[\alpha]_D$: $+166^\circ$ [A.; $c = 0,1$] (Thayer, Levin, Doisy, J. biol. Chem. 91 [1931] 791, 798); $[\alpha]_D^{20}$: $+165^\circ$ [A.; $c = 0,4$] (Ve., Pe.); $[\alpha]_D^{25}$: $+167^\circ$ [A.] (Cartland et al., J. biol. Chem. 109 [1935] 213, 216); $[\alpha]_D^{26-30}$: $+163^\circ$ bis $+171^\circ$ [A.; $c = 0,3$] [mehrere Präparate] (Curtis et al., J. biol. Chem. 107 [1934] 191, 199). $[\alpha]_{570}^{20}$: $+170^\circ$ [Dioxan; $c = 1$]; $[\alpha]_{570}^{20}$: $+173^\circ$ [A.; $c = 0,4$] (Ve., Pe.). $[\alpha]_{546}^{20}$: $+198^\circ$ [Dioxan; $c = 1$] (Ve., Pe.); $[\alpha]_{546}^{20}$: $+195^\circ$ [Dioxan; $c = 0,6$] (Du., Le.). $[\alpha]_{546,1}^{19}$: $+188^\circ$ [A.; $c = 0,3$] (Marrian, Haslewood, Biochem. J. 26 [1932] 25, 28); $[\alpha]_{546}^{20}$: $+200^\circ$ [A.; $c = 0,4$] (Ve., Pe.); $[\alpha]_{546,1}^{25}$: $+190^\circ$ [A.] (Ca. et al.).

IR-Spektrum eines festen Films ($2-12,4 \mu$): Furchgott, Rosenkrantz, Shorr, J. biol. Chem. 164 [1946] 621, 623; IR-Spektrum (KBr; $2-15 \mu$): Carol, J. Assoc. agric. Chemists 40 [1957] 837, 840; H. Neudert, H. Röpke, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 716.

UV-Spektren einer Lösung in Äther: Windaus, Deppe, B. 70 [1937] 76, 77; von Lösungen in Äthanol: Dingemans et al., Bio. Z. 240 [1931] 265, 266; Dirscherl, Hamusch, Z. physiol. Chem. 233 [1935] 13, 18; Remesow, Tavaststjerna, R. 55 [1936] 791, 792; Sureau, Grandadam, C. r. 203 [1936] 440; Mayneord, Roe, Pr. roy. Soc. [A] 158 [1937] 634, 636; John, Z. physiol. Chem. 250 [1937] 11, 18; Hogness, Sidwell, Zscheile, J. biol. Chem. 120 [1937] 239, 243, 249; Bugyi, Acta Univ. Szeged 6 [1938] 27, 31; dtsh. Ref. S. 51; Dannenberg, Abh. Preuss. Akad. Wiss. 1939 Nr. 21, S. 40; Elvidge, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 12 [1939] 347, 354, 355; Heard, Hoffman, J. biol. Chem. 138 [1941] 651, 653; Reynolds, Ginsburg, Endocrinology 31 [1942] 147, 150, 152; Wilds, Johnson, Am. Soc. 70 [1948] 1166, 1169; s. a. Skarzynski, Z. physiol. Chem. 196 [1931] 19, 20; Butenandt, Hofstetter, Z. physiol. Chem. 259 [1939] 222, 226 Anm. 9; von Lösungen in wss. Äthanol: Pedersen-Bjergaard, Schou, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 8 [1935] 669, 671; Callow, Biochem. J. 30 [1936] 906, 907; von Lösungen in Wasser und in wss. HCl: Bugyi; einer Lösung in wss.-äthanol. HCl: Pe.-Bj., Schou; von Lösungen in konz. Schwefelsäure: Bugyi; Bandow, Bio. Z. 301 [1939] 37, 44; einer Lösung in 37%ig. wss. Schwefelsäure: Ba.; von Lösungen in wss. NaOH: Bugyi; Carol, Rotondaro, J. Am. pharm. Assoc. 35 [1946] 176, 177; von Lösungen in wss.-äthanol. NaOH: Pe.-Bj., Schou; Callow; UV-Absorption von Lösungen in äthanol. KOH: Sk., l. c. S. 21; Chevallier, Manuel, C. r. Soc. Biol. 132 [1939] 521, 522.

Fluoreszenz-Spektrum einer Lösung in H_2SO_4 enthaltendem Chloroform: Bierry, Gouzon, C. r. 202 [1936] 686.

Elektrolytische Dissoziation in Methanol: Butenandt, Westphal, Z. physiol. Chem. 223

[1934] 147, 165.

In 1 l Wasser lösen sich bei 18° 0,0021 g (*Butenandt, Westphal, Z. physiol. Chem.* **223** [1934] 147, 160), bei Siedetemperatur 0,015 g (*Remesow, Arch. biol. Nauk* **40** [1935] Nr. 2 S. 181, 184). In 100 g Methanol lösen sich bei 10° 0,33 g, bei 30° 0,63 g (*Doisy et al., J. biol. Chem.* **138** [1941] 283). In 100 g Äthanol lösen sich bei 10° 0,35 g, bei 30° 0,666 g (*Doisy et al.*); in 100 ml Äthanol lösen sich bei 15° 0,4 g, bei Siedetemperatur 2 g (*de Jongh, Kober, Laqueur, Bio. Z.* **240** [1931] 247, 254). In 100 g Butanol-(1) lösen sich bei 10° 0,33 g, bei 30° 0,60 g (*Doisy et al.*). In 100 g Aceton lösen sich bei 10° 1,21 g, bei 30° 1,78 g (*Doisy et al.*); in 100 ml Aceton lösen sich bei 15° 2,2 g, bei Siedetemperatur 3,3 g (*de Jongh, Ko., La.*). In 100 g Dibutyläther lösen sich bei 10° 0,041 g, bei 30° 0,071 g (*Doisy et al.*). In 100 g Chloroform lösen sich bei 10° 0,255 g, bei 30° 0,53 g (*Doisy et al.*); in 100 ml Chloroform lösen sich bei 15° 0,92 g, bei Siedetemperatur 1,5 g (*de Jongh, Ko., La.*). In 100 g Dioxan lösen sich bei 10° 2,11 g, bei 30° 2,84 g (*Doisy et al.*). In 100 g Benzol lösen sich bei 10° 0,056 g, bei 30° 0,13 g (*Doisy et al.*); in 100 ml Benzol lösen sich bei Siedetemperatur 0,66 g (*de Jongh, Ko., La.*). In 100 g Toluol lösen sich bei 10° 0,052 g, bei 30° 0,099 g (*Doisy et al.*). In 1 ml Petroläther lösen sich bei 30° 0,009 mg (*Doisy et al.*). Östron ist in Diäthyläther und in Äthylacetat mässig löslich (*Butenandt, Z. physiol. Chem.* **191** [1930] 140, 141), in heisser verd. wss. Alkalilauge löslich (*Butenandt, Hildebrandt, Z. physiol. Chem.* **199** [1931] 243, 265; *Butenandt, Störmer, Westphal, Z. physiol. Chem.* **208** [1932] 149, 150). Löslichkeit in Benzylbenzoat: *I.G. Farbenind., D.R.P.* 696 594 [1937]; *D.R.P. Org. Chem.* **3** 749; in wss. 3,4-Dimethoxy-benzylalkohol: *Hoffmann-La Roche, D.R.P.* 678 115 [1938]; *D.R.P. Org. Chem.* **3** 1540.

Solubilisierung in Wasser durch Carbamidsäure-äthylester: *G. Richter R. T., Brit. P.* 487 267 [1937]; durch 1-Acetoxy-äthanol-(2) und durch Tris-[2-hydroxy-äthyl]-amin: *Mossini, Boll. chim. farm.* **78** [1939] 482; durch Natrium-tetradecylsulfat: *Ekwall, Sjöblom, Acta chem. scand.* **3** [1949] 1179; durch Natrium-dehydrocholat (Natrium-[3,7,12-trioxo-5 β -cholanoat-(24)]): *Cantarow et al., Endocrinology* **35** [1944] 129.

Verteilung zwischen Petroläther und Wasser sowie zwischen Benzol und Wasser: *Bachman, Pettit, J. biol. Chem.* **138** [1941] 689–691; zwischen Benzol und verd. wss. Salzsäure sowie zwischen Benzol und verd. wss. Schwefelsäure: *Ba., Pe.; Mather, J. biol. Chem.* **144** [1942] 617, 621; zwischen Petroläther und 30%ig. bis 50%ig. wss. Äthanol sowie zwischen einem Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) und 30%ig. wss. Äthanol: *Ba., Pe.*; zwischen Benzol und 70%ig. wss. Äthanol: *Westerfeld et al., J. biol. Chem.* **126** [1938] 181, 190; zwischen Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlormethan, Diäthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther oder Butanol-(1) einerseits und verd. wss. Lösungen von NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ oder NH₃ andererseits: *Cohen, Marrian, Biochem. J.* **28** [1934] 1603, 1607; *Ba., Pe.; Ma.*; zwischen Benzol und wss. Na₂CO₃-Lösung sowie zwischen Benzol und wss. Na₂HPO₄-Lösung: *Friedgood, Garst, Haagen-Smit, J. biol. Chem.* **174** [1948] 523, 537.

Schmelzdiagramm des Systems mit Östradiol (Östratrien-(1,3,5(10))-diol-(3,17 β)): *Ugnade, Morriss, Am. Soc.* **69** [1947] 1545.

Chemisches Verhalten.

Bei der Bestrahlung von Lösungen in Dioxan mit Licht einer Quecksilber-Lampe oder mit UV-Licht der Wellenlänge 313 m μ unter Stickstoff entsteht (-)-Lumiöstron (3-Hydroxy-13 α -östratrien-(1,3,5(10))-on-(17)) (*Butenandt, Wolff, Karlson, B.* **74** [1941] 1308, 1310; *Butenandt, Friedrich, Poschmann, B.* **75** [1942] 1931, 1935; *Butenandt, Poschmann, B.* **77/79** [1944/46] 392; s. a. *Wehrli, Schaffner, Helv.* **45** [1962] 385); bei Verwendung von wasserhaltigem Dioxan als Lösungsmittel wird ausserdem 3-Hydroxy-13 β H-13,17-seco-östratrien-(1,3,5(10))-säure-(17) (3-[(4aS)-7-Hydroxy-2c-methyl-(4a ν H.10a ν H)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-phenanthryl-(1f)]-propionsäure) erhalten (*Quinkert et al., B.* **97** [1964] 958, 965, 981; s. a. *Heer, Miescher, Helv.* **29** [1946] 1895, 1900).

Beim Erhitzen mit Palladium auf 260° bildet sich (+)-Isoequilenin (ent-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1,3,5,7,9)-on-(17)) (*Butenandt, Wolff, Karlson, B.* **74** [1941] 1308, 1311). Beim Erhitzen mit Zink-Pulver sowie beim Erhitzen mit Selen auf 300° sind geringe Mengen Chrysen erhalten worden (*Butenandt, Thompson, B.* **67** [1934] 140, 142 bis 144).

Bei 3-tägigem Behandeln mit wss. NaOH und wss. H₂O₂ und anschliessendem Versetzen mit wss. HCl entsteht 3,13-Dihydroxy-13 α H-13,17-seco-östratrien-(1,3,5(10))-säure-(17)-lacton-(17 $\rightarrow$ 13) (*Westerfeld, J. biol. Chem.* **143** [1942] 177, 178; *Jacques, Ho-*

reau, *Courrier*, C. r. **229** [1949] 321, 322; *Keller, Weiss*, Soc. **1951** 1247, 1248; s. a. *Murray et al.*, Am. Soc. **78** [1956] 981). Verhalten des *O*-Acetyl-Derivats gegen H_2O_2 in wss. Essigsäure s. S. 1186.

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit IBr in Tetrachlormethan (?) (s. dazu *Ralls*, Am. Soc. **55** [1933] 2083, 2084) ist eine Verbindung $C_{18}H_{20}BrIO_2$ (Krystalle [aus wss. A.]; Zers. bei 203–215°) erhalten worden (*Thayer, Levin, Doisy*, J. biol. Chem. **91** [1931] 791, 794).

Beim Behandeln mit Chloroschwefelsäure in Chloroform und Pyridin bei Raumtemperatur und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH entsteht das Natrium-Salz des 3-Sulfooxy-östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17); beim Erhitzen mit Chloroschwefelsäure in einem Gemisch von Chloroform, Tetrachlormethan und geringen Mengen Äther bildet sich 3-Hydroxy-17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-sulfonsäure-(2 oder 4) (F: ca. 210°) (*Butenandt, Hofstetter*, Z. physiol. Chem. **259** [1939] 222, 232, 234). Bei 18-stdg. Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit der 1 Mol HNO_3 entsprechenden Menge wss. Salpetersäure (D: 1,42) bei 70–75° sind 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) und geringe Mengen 2.4-Dinitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Tomson, Horwitz*, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2057; s. a. *Werbin, Holoway*, J. biol. Chem. **223** [1956] 651; *Hillmann-Elies, Hillmann, Schiedt*, Z. Naturf. **8b** [1953] 436, 439; *Niederl, Vogel*, Am. Soc. **71** [1949] 2566, 2567), beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit der 2 Mol HNO_3 entsprechenden Menge wss. Salpetersäure (D: 1,42) bei 45° ist ausschliesslich 2.4-Dinitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) erhalten worden (*We., Ho.*).

Überführung in Östradiol (Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17β)) durch katalytische Hydrierung sowie durch Reduktion s. E III 6 5333. Bei der Hydrierung in wss.-äthanol. HCl an Platin sind 5β-Östrandiol-(3α.17β), eine vielleicht als 5p-Östrandiol-(3p.17β) zu formulierende Verbindung (F: 154–155° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{19}$: +31,4° [A.]) und 5ξ.10ξ-Östranol-(17β) (F: 104–105° [unkorr.]) erhalten worden (*Dirscherl*, Z. physiol. Chem. **239** [1936] 53, 62, 63; s. a. *Marker et al.*, Am. Soc. **60** [1938] 1901, 1903; *Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **62** [1940] 73, 74). Bildung von 5β-Östrandiol-(3α.17β) und anderen Verbindungen bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Di.*, l. c. S. 64, 65; s. a. *Danielli, Marrian, Haslewood*, Biochem. J. **27** [1933] 311, 319. Beim Eintragen von Nickel-Aluminium-Legierung in eine Lösung in wss. KOH bei 80–90° (*Whitman, Wintersteiner, Schwenk*, J. biol. Chem. **118** [1937] 789, 792) sowie beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **60** [1938] 2927) bilden sich Östradiol und geringe Mengen Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17α). Bildung von 3.17β-Diacetoxy-östratrien-(1.3.5(10)) beim Erhitzen mit Acetanhydrid, Zink-Pulver und Natriumacetat: *Schering-Kahlbaum A.G.*, Schweiz. P. 181 101 [1933]; U. S. P. 2 033 487 [1933].

Beim Erhitzen mit KOH (unter Luftzutritt) auf 275° entsteht (+)-*trans*-Doisynolsäure ((4a*S*)-7-Hydroxy-2*t*-methyl-1*t*-äthyl-(4*arH*.10*atH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbonsäure-(2*c*)) (*Heer, Miescher*, Helv. **28** [1945] 156, 162; s. a. *MacCorquodale et al.*, J. biol. Chem. **101** [1933] 753, 759; *Schering A.G.*, D. R. P. 705 862 [1937]; D. R. P. Org. Chem. **3** 504).

Überführung in 17α-Methyl-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17β) durch Umsetzung mit Methylolithium oder mit Methylmagnesiumbromid s. E III 6 5360. Überführung in 17α-Äthynyl-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17β) durch Umsetzung mit Monokaliumacetylenid oder mit Äthynylmagnesiumbromid s. E III 6 5664.

Beim Erwärmen mit Isatin und wss.-äthanol. KOH bildet sich (4*bS*)-2-Hydroxy-6*at*-methyl-(4*brH*.13*acH*.13*btH*)-5.6.6a.13.13a.13*b*.14.15-octahydro-4*bH*-naphth[2'.1':4.5]indeno[1.2-*b*]chinolin-carbonsäure-(12) (*Bun-Hoi, Cagniant*, B. **77/79** [1944/46] 118, 120). Beim Erwärmen mit Ameisensäure-äthylester und Natriummethylat in Benzol (*Rusicka, Prelog, Battegay*, Helv. **31** [1948] 1296, 1301) sowie beim Behandeln mit Ameisensäure-isopentylester und Natrium in Äther (*Hoffmann-La Roche*, Schweiz. P. 211 292 [1939]) wird 3-Hydroxy-16-[hydroxymethylen-(ξ)]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (3-Hydroxy-17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-carbaldehyd-(16ξ)) (F: 228–229°) erhalten. Beim Erwärmen von (+)-Östron mit Phosgen (Überschuss) in Benzol und mit Pyridin entsteht 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17); beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von (+)-Östron in wss. NaOH bilden sich 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) und Kohlensäure-bis-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester] (*Dirscherl*, Z. physiol. Chem. **239** [1936] 49, 51, 52).

Biochemie.

Neuere zusammenfassende Darstellungen über biochemische Bildungsweisen und Umwandlungen des (+)-Östrons: *Breuer*, Z. Vitamin-Hormon-Fermentf. **11** [1960/61] 182; *Vitamins Hormones* **20** [1962] 285; *R. I. Dorfman*, *F. Ungar*, Metabolism of Steroid Hormones [New York 1965]; s. a. die auf S. 1171 erwähnten Monographien.

Umwandlung in Östradiol (Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 β)) unter der Einwirkung von gärender Hefe: *Schering A.G.*, D.R.P. 722098 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 481; *CIBA*, Schweiz. P. 199043 [1937]; *Wettstein*, Helv. **22** [1939] 250. Isolierung von Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 α) aus dem Harn von weiblichen Kaninchen nach Injektion von (+)-Östron: *Stroud*, J. Endocrin. **1** [1939] 201, 205, 207; *Pearlman*, *Pearlman*, Arch. Biochem. **4** [1944] 97, 99. Isolierung von Östradiol aus der Galle, dem Harn und den Faeces von Hunden nach Injektion von (+)-O-Acetyl-östron: *Pearlman et al.*, J. biol. Chem. **173** [1948] 175, 179; Isolierung von Östradiol und Östratrien-(1.3.5(10))-triol-(3.16 α .17 β) aus dem Harn von Männern nach Injektion von (+)-O-Acetyl-östron: *Pincus*, *Pearlman*, Endocrinology **31** [1942] 507; *Pearlman*, *Pincus*, J. biol. Chem. **147** [1943] 379, 382, 384.

Nachweis und Bestimmung.

Neuere zusammenfassende Darstellungen über Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von (-)-Östron: *Hinsberg* in *Hoppe-Seyler/Thierfelder*, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. 5 [Berlin 1953] S. 266; *Oertel*, *Schmidt-Thomé*, *Reuber*, ibid., Bd. 3 [Berlin 1955] S. 1597; *W. Zimmermann*, Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten [Berlin 1955] S. 51; *Bauld*, *Greenway* in *D. Glick*, Methods of Biochemical Analysis, Bd. 5 [New York 1957] S. 337; *Brown*, Adv. clin. Chem. **3** [1960] 157; *E. Diczfalussy*, Ch. Lauritzen, Oestrogene beim Menschen [Berlin 1961] S. 220; *Preedy* in *R. I. Dorfman*, Methods in Hormone Research, Bd. 1 [New York 1962] S. 1; *G. W. Oertel*, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Plasma [Berlin 1962]; *G. W. Oertel*, Chemische Bestimmung von Steroiden im menschlichen Harn [Berlin 1964]; *I. E. Bush*, The Chromatography of Steroids [Oxford 1961] S. 312; *R. Neher*, Steroid Chromatography, 2. Aufl. [Amsterdam 1964].

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 220–222° [unkorr.]; [α]_D²⁵: +118° [Dioxan] bzw. F: 218,5–222°; [α]_D²⁵: +111,3° [Dioxan]): *W. Neudert*, *H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 730; *Hershberg*, *Rubin*, *Schwenk*, J. org. Chem. **15** [1950] 292, 297; als 3-Brom-benzoyl-Derivat (F: 221,5–223° [unkorr.]): *MacCorquodale*, *Thayer*, *Doisy*, J. biol. Chem. **115** [1936] 435, 438; als 3.5-Dinitro-benzoyl-Derivat (F: 193–194°): *Beall*, J. Endocrin. **2** [1940] 81, 87; Biochem. J. **34** [1940] 1293; als Naphthoyl-(1)-Derivat (F: 210° [unkorr.]): *Westerfeld et al.*, J. biol. Chem. **126** [1938] 195, 199; als Naphthoyl-(2)-Derivat (F: 262–264°): *Bergel*, *Todd*, Biochem. J. **32** [1938] 2145; als Benzölsulfonyl-Derivat (F: 153–154,2° [korr.]): *Carol*, *Molitor*, *Haenni*, J. Am. pharm. Assoc. **37** [1948] 173, 174; als 4-Phenylazo-benzoyl-Derivat (F: 226,5° bis 227,5° [korr.] bzw. F: 221,5–223,5°): *Bergel*, *Cohen*, Soc. **1941** 795; *Umberger*, *Curtis*, J. biol. Chem. **178** [1949] 265; als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 284–285° [Hershberg-App. oder Kofler-App.] bzw. F: 278–280° [Zers.]): *Cohen*, *Bates*, *Lieberman*, Am. Soc. **74** [1952] 3938; *King*, *Franks*, Am. Soc. **63** [1941] 2042; Oxim s. S. 1193; Semicarbazon s. S. 1194.

Gravimetrische Bestimmung nach Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-hydrazid-chlorid und anschliessender Hydrolyse: *Carol*, *Rotondaro*, J. Am. pharm. Assoc. **35** [1946] 176; nach Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-hydrazid-chlorid und HgI₂: *Hughes*, J. biol. Chem. **140** [1941] 21.

Auftreten einer rosaroten Färbung und grünen Fluoreszenz beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure: *Marrian*, *Haslewood*, Lancet **223** [1932] 282, 283. Lösungen von Östron in einem Gemisch von Essigsäure und wasserhaltiger Phosphorsäure fluorescieren im UV-Licht nach 1-stdg. Aufbewahren grün (*Boscott*, Nature **162** [1948] 577). Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen mit wss. Phosphorsäure (D: 1,75) auftretenden Fluoreszenz: *Finkelstein*, *Hestrin*, *Koch*, Pr. Soc. exp. Biol. Med. **64** [1947] 64; *Finkelstein*, Pr. Soc. exp. Biol. Med. **69** [1948] 181; *Mariani*, *Tentori*, Rend. Ist. super. Sanità **11** [1948] 1176, 1179–1181. Auftreten von gelben bis orangegelben Färbungen und grüner Fluoreszenz beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Marrian*, Biochem. J. **24** [1930] 1021, 1024; *Butenandt*, Z. physiol. Chem. **191** [1930] 140, 143; *Cuboni*, Klin. Wschr. **13** [1934] 302, 703; *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 534; *Kocsis*, *Bugyi*, Mikroch. Acta **2**

[1937] 291; *Mossini*, Boll. Soc. ital. Biol. **16** [1941] 363, 374. Absorptionsspektren (220—540 m μ) von Lösungen in 96%ig. wss. Schwefelsäure und in 37%ig. wss. Schwefelsäure: *Bandow*, Bio. Z. **301** [1939] 37, 44. Farbreaktionen beim Behandeln von Lösungen in Äthanol und in 70%ig. wss. Äthanol mit Schwefelsäure: *Woker, Antener*, Helv. **22** [1939] 47, 56, 1309, 1325; *Scherrer*, Helv. **22** [1939] 1329, 1339. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit konz. Schwefelsäure und anschliessend mit Wasser auftretenden Färbung: *Cohen, Bates*, J. clin. Endocrin. **7** [1947] 701. Bestimmung auf Grund der bei kurzem Erwärmen einer äthanol. Lösung mit 90%ig. wss. Schwefelsäure auf 80° und anschliessendem Versetzen mit 65%ig. wss. Schwefelsäure auftretenden Fluoreszenz: *Bates, Cohen*, Federation Proc. **6** [1947] 236; vgl. *Jaiver*, J. clin. Endocrin. **8** [1948] 564. Fluoreszenz-Spektrum einer beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Chloroform erhaltenen (gelbbraunen) Lösung: *Bierry, Gouzon*, C. r. **202** [1936] 686. Farbreaktion und Fluoreszenz beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure: *Bierry, Gouzon*, C. r. **206** [1938] 943. Photometrische Bestimmung neben Equilin (3-Hydroxy-östratetraen-(1:3.5(10).7)-on-(17)) auf Grund der beim Erwärmen mit 90%ig. wss. Schwefelsäure auftretenden Färbung: *Umberger, Curtis*, J. biol. Chem. **178** [1949] 275, 281.

Farbreaktion beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit $TiOSO_4$ und Schwefelsäure: *Devis, Devis-Vanden Eeckhoudt*, C. r. Soc. Biol. **140** [1946] 1090; beim Behandeln mit $NaNO_2$ und Schwefelsäure: *Mossini*, Boll. Soc. ital. Biol. **16** [1941] 373, 374; beim Behandeln mit Schwefelsäure und Molybdätophosphorsäure sowie beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Wolframatokieselsäure: *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 534. Photometrische Bestimmung auf Grund der bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Schwefelsäure, mit einem Gemisch von Molybdätophosphorsäure und Wolframatophosphorsäure und mit wss. Na_2CO_3 auftretenden blauen Färbung: *Wülfert*, Acta chem. scand. **1** [1947] 818, 829. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Erhitzen mit $SbCl_3$ auf 160° und Lösen der Schmelze in Nitrobenzol auftretenden roten Färbung: *Wü.*, l. c. S. 826—829.

Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Behandeln mit 1,3-Dinitro-benzol und wss.-äthanol. KOH auftretenden violetten Färbung: *Zimmermann*, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 257, 262, 245 [1937] 47, 52; Vitamine Hormone **5** [1952] 1, 6; *McCullagh, Schneider, Emery*, Endocrinology **27** [1940] 71; *Holtorff, Koch*, J. biol. Chem. **135** [1940] 377, 383, 385; *Hansen et al.*, Endocrinology **33** [1943] 282. Farbreaktion beim Erhitzen einer wss.-äthanol. Lösung mit 1-Nitroso-naphthol-(2) und Salpetersäure: *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 534; *Voss*, Z. physiol. Chem. **250** [1937] 218.

Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phenol (oder mit Schwefelsäure und einem Gemisch von 2-Hydroxy-benzol-sulfonsäure-(1) und 4-Hydroxy-benzol-sulfonsäure-(1)) und anschliessend mit Wasser auftretenden roten Färbung: *Kober*, Bio. Z. **239** [1931] 209; *Cohen, Marrian*, Biochem. J. **28** [1934] 1603; *Carland et al.*, J. biol. Chem. **109** [1935] 213, 216, 217; *Pincus et al.*, J. biol. Chem. **116** [1936] 253; *Stimmel*, J. biol. Chem. **162** [1946] 99, 165 [1946] 73; *Stevenson, Marrian*, Biochem. J. **41** [1947] 507; *Bachman*, J. biol. Chem. **131** [1939] 455; *Bachman, Pettit*, J. biol. Chem. **138** [1941] 689; auf Grund der beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Naphthol-(2) und anschliessend mit Wasser auftretenden Färbung: *Kober*, Biochem. J. **32** [1938] 357; *Winkler*, Klin. Wschr. **21** [1942] 1080; *Mayer*, C. r. Soc. Biol. **140** [1946] 673; *Dirscherl, Zilliken*, Bio. Z. **319** [1949] 407; auf Grund der beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Guajacol und anschliessend mit Wasser auftretenden Färbung: *Di., Zi.*, l. c. S. 410; auf Grund der beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Thiocol (Gemisch von Kalium-[4-hydroxy-3-methoxy-benzol-sulfonat-(1)] und Kalium-[3-hydroxy-4-methoxy-benzol-sulfonat-(1)]) und anschliessenden Versetzen mit wss. Schwefelsäure auftretenden Färbung: *Szego, Samuels*, Pr. Soc. exp. Biol. Med. **43** [1940] 263; J. biol. Chem. **151** [1943] 587.

Farbreaktionen beim Behandeln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Scherrer*, Helv. **22** [1939] 1329, 1339; mit Schwefelsäure und Vanillin: *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 534; mit Schwefelsäure und Furfural: *Woker, Antener*, Helv. **22** [1939] 47, 56, 1309, 1325. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Erhitzen mit Schwefelsäure und 3-Nitro-benzaldehyd, mit Schwefelsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd sowie mit Schwefelsäure und Salicylaldehyd auftretenden Färbungen: *Wülfert*, Acta chem. scand. **1** [1947] 818, 819, 824.

Farbreaktion und Fluoreszenz beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Schwefelsäure und Acetanhydrid: *Kägi, Miescher*, *Helv.* **22** [1939] 683, 687; s. a. *Marrian*, *Biochem. J.* **24** [1930] 435, 441. Absorptionsspektrum einer beim Behandeln mit SbCl_3 und Acetylchlorid in Chloroform erhaltenen Lösung: *Mueller*, *Am. Soc.* **71** [1949] 924, 925, 928. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen einer Lösung in Chloroform mit ZnCl_2 , Essigsäure und Benzoylchlorid auftretenden Färbung: *Pincus et al.*, *J. biol. Chem.* **116** [1936] 253, 261—263. Farbreaktion und Fluoreszenz beim Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid und SnCl_4 auf 120° und Lösen des Reaktionsprodukts in Chloroform: *Kleiner*, *J. biol. Chem.* **138** [1941] 783; s. a. *Wulfert*, *Acta chem. scand.* **1** [1947] 818, 827.

Colorimetrische Bestimmung als [4-Phenylazo-benzoyl]-Derivat: *Umberger, Curtis*, *J. biol. Chem.* **178** [1949] 265, 270.

Photometrische Bestimmung als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon in äthanol. KOH: *Veitch, Milone*, *J. biol. Chem.* **158** [1945] 61.

Nachweis und Bestimmung auf Grund der beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. 4-Nitro-benzol-diazonium-(1)-chlorid und wss. Na_2CO_3 auftretenden Färbung: *Schmulovitz, Wylie*, *J. Labor. clin. Med.* **21** [1935] 210, 213, **22** [1937] 1037, **23** [1938] 633; s. a. *Marrian*, *Biochem. J.* **24** [1930] 1021, 1027; *Häussler*, *Helv.* **17** [1934] 531, 534. Photometrische Bestimmung auf Grund der beim Behandeln mit wss. 4-Sulfo-benzol-diazonium-(1)-betain und wss. NaOH auftretenden Färbung: *Schmulovitz, Wylie*, *J. biol. Chem.* **116** [1936] 415; *Pincus, Zahl*, *J. gen. Physiol.* **20** [1937] 879, 881; auf Grund der beim Versetzen einer äthanol. Lösung mit wss. Na_2CO_3 und wss. 3,3'-Dimethoxy-4,4'-bis-diazonio-biphenyl-dichlorid auftretenden Färbung: *Talbot et al.*, *J. biol. Chem.* **134** [1940] 319; s. dagegen *Reifenstein, Dempsey*, *J. clin. Endocrin.* **4** [1944] 326, 328, 332; *Bender, Wilson*, *Biochem. J.* **41** [1947] 423.

Bestimmung mit Hilfe des IR-Spektrums des Benzolsulfonyl-Derivats: *Carol, Molitor, Haenni*, *J. Am. pharm. Assoc.* **37** [1948] 173; *Nachod, Hinkel, Zippin*, *J. Am. pharm. Assoc.* **38** [1949] 173. Bestimmung mit Hilfe des UV-Spektrums: *Sureau, Grandadam*, *C. r.* **203** [1936] 440; *Chevallier, Manuel*, *C. r. Soc. Biol.* **132** [1939] 521; *Elwidge*, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **12** [1939] 347, 354; *Carol, Rotondaro*, *J. Am. pharm. Assoc.* **35** [1946] 176; *Friedgood, Garst, Haagen-Smit*, *J. biol. Chem.* **174** [1948] 523, 524, 551.

Polarographische Bestimmung nach Umsetzung mit Trimethylammonio-essigsäure-hydrazid-chlorid: *Wolfe, Hershberg, Fieser*, *J. biol. Chem.* **136** [1940] 652, 673; *Björnson, Ottesen*, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **19** [1946] 519.

Über biologische Bestimmungsmethoden s. *E. Diczfalusy, Ch. Lauritzen*, Oestrogene beim Menschen [Berlin 1961] S. 241; *Emmens* in *R. I. Dorfman*, *Methods in Hormone Research*, Bd. 2 [New York 1962] S. 59.

Additionsverbindungen.

Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$. *B.* Aus (+)-Östron und 1,3,5-Trinitro-benzol in wasserfreiem Äthanol unter Erwärmen (*Labor. français de Chimiothérapie*, D.R.P. 676115 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 500). — Orangefarbene Kristalle (aus äthanol. 1,3,5-Trinitro-benzol).

Verbindung mit Pikrinsäure $2\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. *B.* Aus (+)-Östron und Pikrinsäure in Äthanol (*Sandulesco, Tchong, Girard*, *C. r.* **196** [1933] 137, 138). — Rotbraune Krystalle. Wenig beständig.

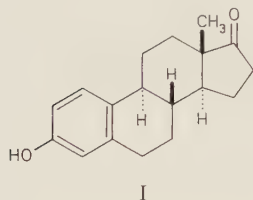
Verbindung mit Chinolin $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. *B.* Aus (+)-Östron und Chinolin unter Erwärmen (*Butenandt, Westphal*, *Z. physiol. Chem.* **223** [1934] 147, 159). — Kristalle; in heissem Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen auf 200° , beim Lösen in Äthanol sowie beim Behandeln mit verd. wss. Salzsäure erfolgt Dissoziation in die Komponenten.

i) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatri $\pm$ en-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-östratri $\pm$ en-(A)-on-(17), ($\pm$)-Östron, *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel I + Spiegelbild (in der Literatur auch als *rac*-Östron-b und als β -2-Östron bezeichnet).

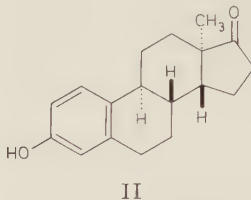
B. Durch 4-stdg. bzw. $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Pyridin-hydrochlorid unter Stickstoff auf 170 – 190° (*Anner, Miescher*, *Helv.* **31** [1948] 2173, 2181) bzw. auf 210° (*Johnson et al.*, *Am. Soc.* **74** [1952] 2832, 2849).

Krystalle (aus Acn.); F: 252,8—254,7° [korr.; evakuierte Kapillare] (*Jo. et al.*), 251—254° [korr.] (*Anner, Mie.*).

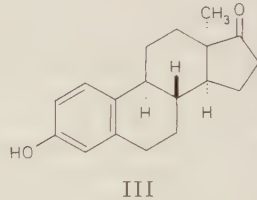
Zerlegung in die opt. Antipoden mit Hilfe von [(1*R*)-Menthyl-oxo]-acetylchlorid: *Anner, Mie.*, l.c. S. 2182; *Jo. et al.*



I



II



III

j) (±)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-8*α*.9*β*-gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-8*α*.9*β*-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-8*α*.9*β*-östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-8*α*.9*β*-estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel II + Spiegelbild.

Diese Konfiguration kommt vermutlich dem nachstehend beschriebenen *rac*-Östron-e zu (*Johnson et al.*, Am. Soc. **80** [1958] 661, 670).

B. Durch Erhitzen von sog. Östron-methyläther-c (S. 1183) mit Pyridin-hydrochlorid unter Stickstoff auf 170—190° (*Anner, Miescher*, Helv. **33** [1950] 1379, 1384; vgl. *Anner, Miescher*, Helv. **32** [1949] 1957, 1965, 1966).

Krystalle (aus Me. oder aus Acn. + Me.); F: 230—232° [korr.] (*Anner, Mie.*, Helv. **32** 1965, **33** 1384).

Benzoyl-Derivat (F: 139—142° [korr.] bzw. F: 134—136° [korr.]): *Jo. et al.*, l.c. S. 667; *Anner, Mie.*, Helv. **32** 1965.

k) (8*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13*α*-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(A)-on-(17), (-)-Lumiöstron, Lumiöstron, 3-hydroxy-13*α*-estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel III.

Über die Konfiguration am C-Atom 13 s. *Butenandt, Friedrich, Poschmann*, B. **75** [1942] 1931, 1933; *Johnson, Chinn*, Am. Soc. **73** [1951] 4987; *Johnson et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 2832, 2838.

B. Aus (+)-Östron bei der Bestrahlung von Lösungen in Dioxan mit Licht einer Quecksilber-Lampe oder mit UV-Licht der Wellenlänge 313 mμ unter Stickstoff (*Butenandt, Wolff, Karlson*, B. **74** [1941] 1308, 1310; *Butenandt, Friedrich, Poschmann*, B. **75** [1942] 1931, 1935; *Butenandt, Poschmann*, B. **77/79** [1944/46] 392; s. a. *Wehrli, Schaffner*, Helv. **45** [1962] 385).

Prismen (aus A.); F: 268—269° [unkorr.] (*Bu., Wo., Ka.*). $[\alpha]_D^{25}$: -45,5° [Dioxan; c = 0,3]; $[\alpha]_D^{25}$: -43° [Dioxan; c = 0,5] (*Bu., Wo., Ka.*). In warmem Aceton und heissem Dioxan löslich, in Chloroform, Tetrachlormethan, Benzol und Äther schwer löslich (*Bu., Wo., Ka.*).

Bei 1-stdg. Bestrahlung von Lösungen in Dioxan mit Licht einer Quecksilber-Lampe bei Raumtemperatur und bei 90° erfolgt teilweise Isomerisierung zu (+)-Östron (*We., Sch.*, l.c. S. 387; s. dagegen *Bu., Po.*). Beim Erhitzen mit Palladium auf 260° ist (-)-Isoequilenin (3-Hydroxy-13*α*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)) erhalten worden (*Bu., Wo., Ka.*, l.c. S. 1312).

Oxim s. S. 1194; Semicarbazon s. S. 1195.

l) (±)-3-Hydroxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13*α*-gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(A)-on-(17), (±)-Lumiöstron, *rac*-3-hydroxy-13*α*-estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel III + Spiegelbild.

Über diese auch als *rac*-Östron-g und als β-1-Östron bezeichnete Verbindung (Prismen [aus Acn.]; F: 238,5—240° [korr.; evakuierte Kapillare]; Benzoyl-Derivat, F: 157,5—158,5° [korr.]) s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **72** [1950] 1426, **74** [1952] 2832, 2849.

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₄O₂.

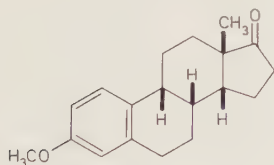
a) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8α.13α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-8α.13α-östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-8α.13α-estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel IV + Spiegelbild.

Diese Verbindung hat auch in einem aus dem sog. „isomeren *O*-Methyl-marrianolsäure-dimethylester“ (Kp_{0,05}: 165–170°; wahrscheinlich (±)-[7-Methoxy-2*c*-methyl-2*t*-methoxycarbonyl-(4*rH*.10*aH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(1*t*)]-essigsäure-methylester) erhaltenen, nicht einheitlichen Präparat (Anner, Miescher, Helv. 32 [1949] 1957, 1966) vorgelegen (Johnson *et al.*, Am. Soc. 80 [1958] 661, 669).

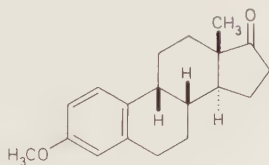
B. Beim Erhitzen eines wahrscheinlich überwiegend aus *rac*-3-Methoxy-17-oxo-8α.13α-östratrien-(1.3.5(10))-carbonsäure-(16ξ)-methylester bestehenden Präparats (s. dazu Jo. *et al.*, l. c. S. 668) mit wss. HCl und Essigsäure; Reinigung durch Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure und Behandeln des erhaltenen *rac*-3-Hydroxy-8α.13α-östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17) (S. 1169) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (Bachmann, Kushner, Stevenson, Am. Soc. 64 [1942] 974, 980).

Krystalle (aus Me.), F: 105–106° [kor.] (Jo. *et al.*, l. c. S. 667, 677), 104–105° (Douglas *et al.*, Soc. 1963 5072, 5094); bei einem Versuch sind Krystalle vom F: 90,5° bis 91,5° erhalten worden (Jo. *et al.*, l. c. S. 671). Blättchen (aus wss. Me.), F: 101,5° bis 102,5°; Krystalle (aus PAe.), F: 81,5–82° (Ba., Ku., St.).

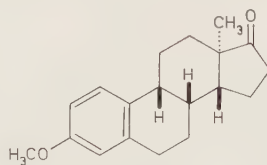
Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther, Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit KHSO₄ auf 165° und anschliessenden Erhitzen mit Palladium/Kohle auf 300° entsteht 3-Methoxy-17.17-dimethyl-16.17-di-hydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (Ba., Ku., St.).



IV



V



VI

b) (8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-9β-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-9β-östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-9β-estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel V.

Über diese Verbindung (F: 85–86°; [α]_D: +32° [CHCl₃]) s. Edwards, Carpio, Cross, Tetrahedron Letters 1964 3299, 3302.

c) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-9β-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-9β-östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-9β-estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel V + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 67–68,3° bzw. F: 67–68°) s. Johnson *et al.*, Am. Soc. 74 [1952] 2832, 2849; Douglas *et al.*, Soc. 1963 5072, 5094.

Die gleiche Verbindung hat wahrscheinlich auch in einem aus sog. *rac*-*O*-Methyl-homomarianolsäure (F: 170–171°; vielleicht (±)-3-[7-Methoxy-2*c*-methyl-2*t*-carboxy-(4*rH*.10*aH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(1*c*)]-propionsäure) erhaltenen Präparat (Anner, Miescher, Helv. 32 [1949] 1957, 1965) vorgelegen (Johnson *et al.*, Am. Soc. 80 [1958] 661, 669, 670).

d) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-8α-östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-8α-estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel VI + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Blättchen [aus Me.]; F: 152,5–154,5° [kor.; nach Sintern bei 148°]) s. Johnson *et al.*, Am. Soc. 80 [1958] 661, 678.

e) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8 α .14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-8 α .14 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel VII + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 116—117° bzw. F: 115—116,2° [korrr.]) s. Douglas et al., Soc. 1963 5072, 5094; Johnson et al., Am. Soc. 74 [1952] 2832, 2848, 2849.

f) (8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-14 β -östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-14 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel VIII.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 114—115° [korrr.]; $[\alpha]_D^{20}$: +156° [CHCl₃]) s. Johnson, Johns, Am. Soc. 79 [1957] 2005, 2008.

g) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-14 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-14 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel VIII + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-3-[7-Methoxy-2*t*-methyl-2*c*-carboxy-(4*a**rH*.10*a**tH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(1*c*)]-propionsäure (F: 233,5—234,5° [korrr.]) mit Blei(II)-carbonat unter 0,05 Torr auf 300° (Johnson, Christiansen, Ireland, Am. Soc. 79 [1957] 1995, 2004; s. a. Anner, Miescher, Helv. 32 [1949] 1957, 1964).

Krystalle (aus Me. oder wss. Me.); F: 120,6—121° [korrr.] (Jo., Ch., Ir.), 114—116° [korrr.] (Anner, Mie.).

h) (8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-östratrien-(A)-on-(17), (+)-*O*-Methyl-östron, 3-methoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (+)-Östron mit Dimethylsulfat und wss. Alkalilauge (Thayer, Levin, Doisy, J. biol. Chem. 91 [1931] 791, 796; Marrian, Haslewood, Biochem. J. 26 [1932] 25, 29; Butenandt, Störmer, Westphal, Z. physiol. Chem. 208 [1932] 149, 167; Curtis et al., J. biol. Chem. 107 [1934] 191, 201) oder mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methyl-ester und wss. KOH (Cohen, Cook, Hewett, Soc. 1935 445, 449). Aus 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(16 α .17 β) bei 2-stdg. Erwärmen unter Normaldruck auf 90° und anschliessendem 19-stdg. Erhitzen unter 0,01 Torr auf 110—120° (Ma., Ha.), beim Erhitzen in Kohlendioxid-Atmosphäre unter Normaldruck auf 155° und anschliessend unter 0,002 Torr auf 170—220° (Bu., St., We., l. c. S. 169) sowie beim Erhitzen mit KHSO₄ unter vermindertem Druck auf 150—200° (Schering-Kahlbaum A.G., D.R.P. 566 784 [1932]; Frdl. 19 1295).

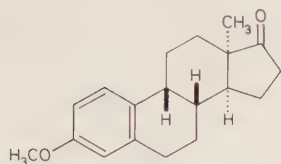
Krystalle (aus A. oder wss. A.) (Butenandt, Störmer, Westphal, Z. physiol. Chem. 208 [1932] 149, 167; Cohen, Cook, Hewett, Soc. 1935 445, 449). F: 173—174° [korrr.] (Girard et al., C. r. 194 [1932] 909), 170—171° [korrr.; evakuierte Kapillare] (Goldberg, Studer, Helv. 25 [1942] 1553, 1555), 168,5—169° (Bu., St., We.), 167,5—169° (Co., Cook, He.). $[\alpha]_D$: +159,8° [Dioxan; c = 1,2] (Go., St.); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +171° [CHCl₃; c = 0,4] (Marrian, Haslewood, Biochem. J. 26 [1932] 25, 29). UV-Spektren (A. und wss.-äthanol. NaOH): Callow, Biochem. J. 30 [1936] 906.

Bei kurzem Behandeln (10 min) einer Lösung in Chloroform mit sog. Pyridinsulfat-dibromid [E II 20 104] in Essigsäure ist eine Verbindung $C_{19}H_{23}BrO_2$ (rötliche Nadeln [aus Me.]; F: 191—193°) erhalten worden (Marrian, Haslewood, J. Soc. chem. Ind. 51 [1932] 277 T, 281 T); röntgenographische Untersuchung dieses Präparats: Bernal, Crowfoot, Z. Kr. 93 [1936] 464, 472. Beim Behandeln mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol und anschliessend mit Isoamylnitrit entsteht 3-Methoxy-16-hydroxyimino-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (Litvan, Robinson, Soc. 1938 1997, 2000; J. biol. Chem. 167 [1947] 273, 275).

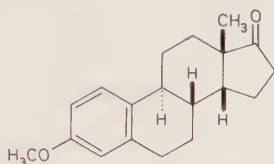
Beim Erwärmen von Lösungen in Benzol oder Toluol mit Methylmagnesiumhalogenid (Überschuss) in Äther bildet sich 3-Methoxy-17 α -methyl-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 β) (Djerassi et al., Am. Soc. 76 [1954] 4092; Bocklage et al., J. biol. Chem. 202 [1953] 27, 28 Anm. 1; s. a. Cohen, Cook, Hewett, Soc. 1935 445, 449); beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit KHSO₄ auf 165°, anschliessenden Hydrieren in wasserhaltigem Äther an

Palladium und Erhitzen des Hydrierungsprodukts mit Selen auf 320° ist 3-Methoxy-17,17-dimethyl-16,17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren erhalten worden (Co., Cook, He.). Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium in Benzol entsteht 3-Methoxy-16-[hydroxymethylen-(5)]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (3-Methoxy-17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-carbaldehyd-(16 ξ); F: 171°) (Bardhan, Soc. 1936 1848, 1851).

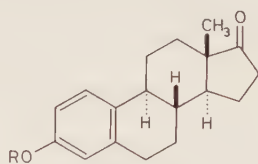
Oxim s. S. 1194; Semicarbazon s. S. 1195.



VII



VIII



IX

i) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-östratrien-(A)-on-(17), ($\pm$)-*O*-Methyl-östron, *rac*-3-methoxy-estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel IX (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-3-[7-Methoxy-2*t*-methyl-2*c*-carboxy-(4*a**rH*.10*a**tH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(1*t*)]-propionsäure („*rac*-*O*-Methyl-homomarianolsäure“; F: 225–227°) mit Blei(II)-carbonat im Hochvakuum auf 300° (Anner, Miescher, Helv. 31 [1948] 2173, 2181; vgl. Johnson et al., Am. Soc. 74 [1952] 2832, 2849).

Krystalle (aus Me. oder aus Acn. + Me.); F: 143,2–144° [korr.] (Jo. et al.), 143–144° [korr.] (Anner, Mie.).

j) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-8 α .9 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-8 α .9 β -östratrien-(A)-on-(17), *rac*-3-methoxy-8 α .9 β -estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel X + Spiegelbild.

Diese Verbindung hat vermutlich in den von Anner, Miescher (Helv. 31 [1948] 2173, 2183, 33 [1950] 1379, 1383) als „*rac*-*cis*-Östron-methyläther“ und als „Östron-methyläther-*c*“ bezeichneten Präparaten (Krystalle [aus Me.]; F: 162–164° [korr.]) sowie in einem von Anner, Miescher (Helv. 32 [1949] 1957, 1965, 1966) als „*rac*-Östron-methyläther-*e*“ bezeichneten Präparat (F: 146–147°) vorgelegen (Johnson et al., Am. Soc. 80 [1958] 661, 670), die beim Erhitzen von opt.-inakt. 3-[7-Methoxy-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure (F: 212–214° [korr.]; vermutlich ($\pm$)-3-[7-Methoxy-2*c*-methyl-2*t*-carboxy-(4*a**rH*.10*a**tH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(1*c*)]-propionsäure) mit Blei(II)-carbonat im Hochvakuum auf 300° erhalten worden sind (Anner, Mie., Helv. 31 2183, 32 1965).

Beim Erhitzen des Präparats vom F: 162–164° mit wss. HBr (48%ig) und Essigsäure unter Stickstoff ist eine Verbindung C₁₈H₂₀O (?) (Krystalle [aus Ae. + PAe.]; F: 126° bis 128° [korr.]; Benzoyl-Derivat C₂₅H₂₄O₂ (?), Nadeln [aus Acn. + Me.], F: 134–135° [korr.]) erhalten worden (Anner, Mie., Helv. 33 1380, 1383; s. a. Anner, Mie., Helv. 31 2183). Überführung des Präparats vom F: 162–164° und des Präparats vom F: 146–147° in *rac*-3-Hydroxy-8 α .9 β -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)(?) (S. 1180) durch Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid unter Stickstoff auf 170–190°: Anner, Mie., Helv. 32 1965, 33 1384.

k) (8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-13 α -östratrien-(A)-on-(17), (–)-*O*-Methyl-lumiöstron, 3-methoxy-13 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₉H₂₄O₂, Formel XI.

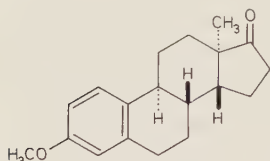
B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Butenandt, Wolff, Karlson, B. 74 [1941] 1308, 1311).

Nadeln (aus A.); F: 129–130° [unkorr.]; [α]_D²⁰: –28° [CHCl₃; c = 0,7] (Bu., Wo., Ka.).

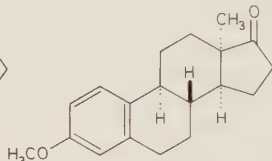
Beim Behandeln mit wss.-methanol. KOI-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Diazomethan in Äther entsteht (4*a**S*)-[7-Methoxy-2*c*-methyl-2*t*-methoxycarbonyl-(4*a**rH*.10*a**tH*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthryl-(1*t*)]-essigsäure-methylester („(+)-*O*-Methyl-lumimarianolsäure-dimethylester“) (Heer, Miescher, Helv. 29 [1946] 1895, 1906). Beim Erwärmen mit Natrium und Propanol-(1) bildet sich 3-Methoxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 ξ) (F: 137–138° [E III 6 5339]) (Bu., Wo., Ka.).

1) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -methyl-(8 r H.9 t H.14 t H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-13 α -östratrien-(A)-on-(17), (-)-O-Methyl-lumiöstron, *rac*-3-methoxy-13 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel XI + Spiegelbild.

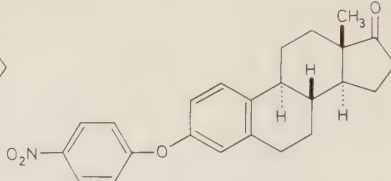
Über diese Verbindung (Tafeln [aus Me.]; F: 109–110° [korr.]) s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **74** [1952] 2832, 2849.



X



XI



XII

3-Äthoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{26}O_2$.

(8 R)-3-Äthoxy-17-oxo-13 c -methyl-(8 r H.9 t H.14 t H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Äthoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Äthoxy-östratrien-(A)-on-(17), (+)-O-Äthyl-östron, 3-ethoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel IX (R = C_2H_5).

B. Aus (+)-Östron mit Hilfe von Toluol-sulfonsäure-(4)-äthylester (*Etabl. Roussel*, zit. bei *Courvier et al.*, C. r. Soc. Biol. **139** [1945] 128).

F: 126°; $[\alpha]_D$: +150° [Dioxan; c = 1] (*Cou. et al.*).

3-Allyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{26}O_2$.

(8 R)-3-Allyloxy-17-oxo-13 c -methyl-(8 r H.9 t H.14 t H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Allyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Allyloxy-östratrien-(A)-on-(17), O-Allyl-östron, 3-(allyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{21}H_{26}O_2$, Formel IX (R = $CH_2CH=CH_2$).

B. Durch Erwärmen von (+)-Östron mit Allylbromid und Natriumäthylat in Äthanol (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 1237, 1243).

Nadeln (aus wss. A.); F: 108–109° [korr.].

Beim Erhitzen mit *N,N*-Diäthyl-anilin unter Stickstoff sind 3-Hydroxy-4-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) und geringere Mengen 3-Hydroxy-2-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) erhalten worden (*Holton*, J. org. Chem. **27** [1962] 357, 360; vgl. *Patton*, Chem. and Ind. **1960** 1567; s. a. *Mie., Sch.*, l. c. S. 1244).

3-[4-Nitro-phenoxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{25}NO_4$.

(8 R)-3-[4-Nitro-phenoxy]-17-oxo-13 c -methyl-(8 r H.9 t H.14 t H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-[4-Nitro-phenoxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-[4-Nitro-phenoxy]-östratrien-(A)-on-(17), O-[4-Nitro-phenyl]-östron, 3-(p-nitrophenoxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{24}H_{25}NO_4$, Formel XII.

B. Aus (+)-Östron durch Erhitzen des Kalium-Salzes mit 4-Fluor-1-nitro-benzol und Kupfer-Pulver auf 200–210° (*King, Franks*, Am. Soc. **63** [1941] 2042, 2043).

Hellgelbe Tafeln (aus Acn. + wss. Me.); F: 192–194°.

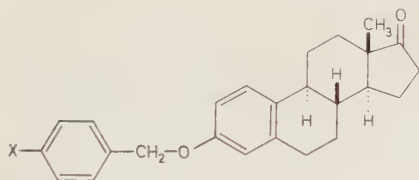
3-Benzoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{28}O_2$.

(8 R)-3-Benzoyloxy-17-oxo-13 c -methyl-(8 r H.9 t H.14 t H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Benzoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), O-Benzyl-östron, 3-(benzyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{25}H_{28}O_2$, Formel XIII (X = H).

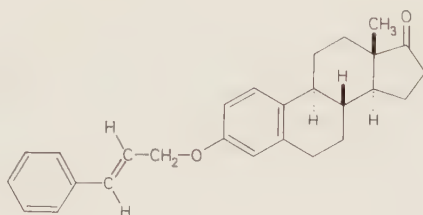
B. Durch Erwärmen von (+)-Östron mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Äthanol (*Chinoïn*, F. P. 842 722 [1938]; Brit. P. 503 568 [1938]).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 135–136°.

Beim Behandeln mit wss.-methanol. KOI-Lösung entsteht (4aS)-[7-Benzoyloxy-2t-methyl-2c-carboxy-(4a*r*H.10a*t*H)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(1t)]-essigsäure („()-O-Benzyl-*trans*-marrianolsäure“) (Heer, Miescher, Helv. **28** [1945] 156, 160; s. a. Miescher, Helv. **27** [1944] 1727, 1729, 1730; über die Konfiguration s. L. F. Fieser, M. Fieser, Steroids [New York 1959] S. 488, 489; deutsche Ausgabe: Steroide [Weinheim 1961] S. 534, 535). Beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol sowie beim Erhitzen mit Na₂S₂O₄ in wss.-äthanol. NaOH bildet sich 3-Benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17β) (Chinoïn, U.S.P. 2208915 [1938]).



XIII



XIV

3-[4-Nitro-benzyloxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₈H₂₇NO₄.

(8*R*)-3-[4-Nitro-benzyloxy]-17-oxo-13*c*-methyl-(8*r*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-[4-Nitro-benzyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-[4-Nitro-benzyloxy]-östratrien-(A)-on-(17), *O*-[4-Nitro-benzyl]-östron, 3-(4-nitrobenzyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₂₈H₂₇NO₄, Formel XIII (X = NO₂).

B. Aus (+)-Östron durch Erwärmen einer Lösung des Natrium-Salzes in wasserhaltigem Äthanol mit 4-Nitro-benzylbromid (King, Franks, Am. Soc. **63** [1941] 2042, 2045).

Grüngelbe Nadeln (aus Acn. + wss. A.); F: 176,5–178,5°.

Bildung von (+)-Östron beim Behandeln mit Zink-Pulver, NH₄Cl und wss. Äthanol sowie beim Behandeln mit einer Lösung von SnCl₂ und HCl in Essigsäure: King, Fr., l. c. S. 2045.

Semicarbazon s. S. 1195.

3-Cinnamyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₇H₃₀O₂.

(8*R*)-3-*trans*-Cinnamyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*r*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-*trans*-Cinnamyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-*trans*-Cinnamyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-*trans*-Cinnamyl-östron, 3-(*trans*-cinnamyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₂₇H₃₀O₂, Formel XIV.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit *trans*-Cinnamylbromid und Natriumäthylat in Äthanol (Miescher, Scholz, Helv. **20** [1937] 1237, 1244).

Krystalle (aus Acn. + Me.); F: 149–149,5° [korr.].

3-Methoxymethoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₀H₂₆O₃.

(8*R*)-3-Methoxymethoxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*r*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxymethoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxymethoxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Methoxymethyl-östron, 3-(methoxymethoxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₂₀H₂₆O₃, Formel I (R = CH₂-OCH₃) auf S. 1187.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron in siedendem Dioxan mit äthanol. Natriumäthylat und anschließend mit Methyl-chlormethyl-äther in Benzol (Labor. français de Chimiothérapie, D.R.P. 702574 [1936]; D.R.P. Org. Chem. **3** 498).

Nadeln (aus A.); F: 100°.

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{24}O_3$.

a) **(8R)-3-Acetoxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)**, **3-Acetoxy-östratrien-(A)-on-(17)**, (+)-O-Acetyl-östron, *3-acetoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one* $C_{20}H_{24}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Aus (+)-Östron durch Erwärmen mit Acetanhydrid (*Adam et al.*, *Biochem. J.* **26** [1932] 1233, 1240), durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin (*Butenandt*, *Z. physiol. Chem.* **191** [1930] 140, 151; *Thayer, Levin, Doisy*, *J. biol. Chem.* **91** [1931] 791, 795) sowie durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Curtis et al.*, *J. biol. Chem.* **107** [1934] 191, 201).

Kristalle (aus wss. A.); F: 125,5° (*Curtis et al.*, *J. biol. Chem.* **107** [1934] 191, 201; *David, Freud, de Jongh*, *Biochem. J.* **28** [1934] 1360, 1363), 125,3° [unkorr.] (*Thayer, Levin, Doisy*, *J. biol. Chem.* **91** [1931] 791, 795), 111–112° [trübe Schmelze, die bei 126° klar wird; nach dem Wiedererstarren liegt der Schmelzpunkt bei 126°] (*Butenandt*, *Z. physiol. Chem.* **191** [1930] 140, 152). $[\alpha]_D^{22-24}$: +141°; $[\alpha]_{546,1}^{22-24}$: +169° [jeweils in CHCl₃; c = 1] (*W. Neudert, H. Röpke*, *Steroid-Spektrenatlas* [Berlin 1965] Nr. 719). UV-Spektrum einer Lösung in Äther: *Dannenberg*, *Abh. Preuss. Akad. Wiss.* **1939** Nr. 21, S. 40, 63; von Lösungen in Äthanol: *John*, *Z. physiol. Chem.* **250** [1937] 11, 18; *Westerfeld*, *J. biol. Chem.* **143** [1942] 177, 180; s. a. *Velluz, Petit*, *Bl.* **1948** 1113.

Bei 3-tägigem Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit wss. H₂O₂ (30%ig) unter Lichtausschluss bei 35° (*Jacobsen*, *J. biol. Chem.* **171** [1947] 61, 65; *Jacques, Horeau, Courrier*, *C. r.* **229** [1949] 321, 322; *Keller, Weiss*, *Soc.* **1951** 1247, 1249) sowie bei 4-tägigem Behandeln mit Peroxyessigsäure in Essigsäure unter Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4) bei 10° (*Jacobsen, Picha, Levy*, *J. biol. Chem.* **171** [1947] 81, 84) entsteht 13-Hydroxy-3-acetoxy-13 α H-13.17-seco-östratrien-(1.3.5(10))-säure-(17)-lacton (bezüglich der Konfiguration dieser Verbindung vgl. *Murray et al.*, *Am. Soc.* **78** [1956] 981). Beim Behandeln mit CrO₃ (3,2 Mol) in Essigsäure bei Raumtemperatur ist 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-dion-(6.17) erhalten worden (*Schering Corp.*, U.S.P. 2294938 [1939]; über die Konstitution s. *Longwell, Wintersteiner*, *J. biol. Chem.* **133** [1940] 219). Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform und HBr enthaltender Essigsäure mit Brom (2 Mol) in Essigsäure bildet sich 16 α -Brom-3-acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (S. 1196) (*Schering A.G.*, D.R.P. 720015 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 727).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid bei 0° und Behandeln des nach dem Versetzen mit Wasser und anschliessenden Eindampfen erhaltenen Reaktionsprodukts in Methanol mit äther. Diazomethan-Lösung entsteht 3-Hydroxy-17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-sulfonsäure-(16 ξ)-methylester (l: 199–200° [korr.; Zers.]; $[\alpha]_D^{25}$: +139° [Acn.]) (*Djerassi*, *J. org. Chem.* **13** [1948] 848, 853, 856).

Bei der Hydrierung in wasserfreiem Äthanol an Platin (vielleicht Alkali enthaltend; s. dazu *Miescher, Scholz*, *Helv.* **20** [1937] 263–265) ist von *Butenandt* (*Z. physiol. Chem.* **191** [1930] 140, 154; s. a. *Marker, Rohrmann*, *Am. Soc.* **62** [1940] 73) ein 5 ξ .10 ξ -Östranol-(17 β) (F: 104° [unkorr.; nach Sintern bei 95°]), von *Dirscherl* (*Z. physiol. Chem.* **239** [1936] 53, 57, 61) Östradiol (Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 β)) erhalten worden. Überführung in 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 β) durch Hydrierung in Äthylacetat an Platin: *CIBA*, *Schweiz. P.* 198541 [1936]; D.R.P. 699310 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 492; *Miescher, Scholz*, *Helv.* **20** [1937] 263, 269.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther und Toluol unter Stickstoff entsteht 17 α -Methyl-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 β) (*Bocklage et al.*, *J. biol. Chem.* **202** [1953] 27, 28). Beim Erwärmen einer Lösung in Äthanol und Essigsäure mit Kaliumcyanid bilden sich 17 β -Hydroxy-3-acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-carbonitril-(17 α) und geringe Mengen 17 α -Hydroxy-3-acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-carbonitril-(17 β) (*Goldberg, Studer*, *Helv.* **24** [1941] 478, 480; *Helv. Engi.-Festband* [1941] 295, 298; s. a. *Velluz, Muller*, *C. r.* **226** [1948] 411).

Semicarbazon s. S. 1196.

b) **(8R)-3-Acetoxy-17-oxo-13t-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren**, **3-Acetoxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)**, **3-Acetoxy-13 α -östratrien-(A)-on-(17)**, O-Acetyl-lumiöstron, *3-acetoxy-13 α -estra-1,3,5(10)-trien-17-one* $C_{20}H_{24}O_3$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-13 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Acetan-

hydrid und Pyridin (*Butenandt, Wolff, Karlson*, B. **74** [1941] 1308, 1310).

Krystalle (aus A.); F: 89—90°.

3-Propionyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{26}O_3$.

(**8R**)-3-Propionyloxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Propionyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Propionyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Propionyl-östron, 3-(propionyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{21}H_{26}O_3$, Formel I (R = CO-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von (+)-Östron mit Propionsäure-anhydrid und Pyridin auf 105° (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 263, 266).

Krystalle (aus Hexan); F: 134—135,5° [korr.] (*Mie., Sch.*).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel (*Mamoli*, B. **71** [1938] 2696, 2698) sowie bei der Hydrierung in Äthylacetat an Platin (*CIBA*, Schweiz. P. 198 541 [1936]; D.R.P. 699 310 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 492; *Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 263, 269) entsteht 3-Propionyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17β). Beim Erwärmen mit LiAlH₄ in Äther bildet sich Östradiol (Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17β)) (*Syntex S.A.*, U.S.P. 2 555 344 [1948]).

3-Butyryloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{28}O_3$.

(**8R**)-3-Butyryloxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Butyryloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Butyryloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Butyryl-östron, 3-(butyryloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{22}H_{28}O_3$, Formel I (R = CO-CH₂-C₃H₇).

B. Durch Erhitzen von (+)-Östron mit Buttersäure-anhydrid und Pyridin auf 115° (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 263, 266).

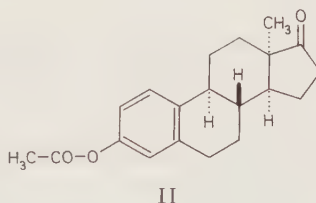
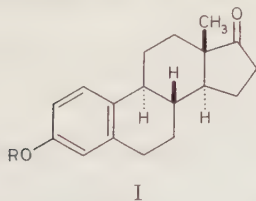
Krystalle (aus Hexan); F: 101—102,5° [korr.].

3-Isobutyryloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{28}O_3$.

(**8R**)-3-Isobutyryloxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Isobutyryloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Isobutyryloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Isobutyryl-östron, 3-(isobutyryloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{22}H_{28}O_3$, Formel I (R = CO-CH(CH₃)₂).

B. Durch Erhitzen von (+)-Östron mit Isobuttersäure-anhydrid und Pyridin unter Stickstoff auf 125° (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 1237).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 120—121° [korr.].



3-Valeryloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{30}O_3$.

(**8R**)-3-Valeryloxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Valeryloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Valeryloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Valeryl-östron, 3-(valeryloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{23}H_{30}O_3$, Formel I (R = CO-[CH₂]₃-CH₃).

B. Aus (±)-Östron durch Erhitzen mit Valeriansäure-anhydrid und Pyridin auf 115° (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 263, 266) sowie durch Behandeln mit Valerylchlorid und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 206 113 [1936]; D.R.P. 695 738 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 494).

Krystalle (aus Hexan oder wss. Acn.); F: 103—105° (*CIBA*), 100—101° [korr.] (*Mie., Sch.*).

3-Pivaloyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{23}H_{30}O_3$.

(8*R*)-3-Pivaloyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Pivaloyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17),

3-Pivaloyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Pivaloyl-östron, 3-(pivaloyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{23}H_{30}O_3$, Formel I ($R = CO-C(CH_3)_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Pivaloylchlorid und Pyridin (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 1922).

Nadeln (aus Acn. + Me.); F: 164—166°.

3-Hexanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{32}O_3$.

(8*R*)-3-Hexanoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hexanoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17),

3-Hexanoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Hexanoyl-östron, 3-(hexanoyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{24}H_{32}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_4-CH_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Hexanoylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 1237, 1238).

Krystalle (aus Me.); F: 94,5—95°.

3-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{32}O_3$.

(8*R*)-3-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-

östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-östratrien-(A)-on-(17), *O*-[3.3-Dimethyl-butyryl]-östron, 3-(3,3-dimethylbutyryloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{24}H_{32}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_2-C(CH_3)_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit 3.3-Dimethyl-buttersäure-chlorid und Pyridin (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 1922).

Blättchen (aus Me.); F: 148—150°.

3-Heptanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{25}H_{34}O_3$.

(8*R*)-3-Heptanoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Heptanoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17),

3-Heptanoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Heptanoyl-östron, 3-(heptanoyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{25}H_{34}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_5-CH_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Heptanoylchlorid und Pyridin (*CIBA*, Schweiz. P. 206114 [1936]).

Krystalle (aus wss. A.); F: 54—54,5°.

3-Octanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{36}O_3$.

(8*R*)-3-Octanoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Octanoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17),

3-Octanoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Octanoyl-östron, 3-(octanoyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{26}H_{36}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_6-CH_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Octanoylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz, Tschopp*, Biochem. J. **32** [1938] 141, 142).

Krystalle (aus Hexan oder wss. A.); F: 70—71°.

3-Decanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{28}H_{40}O_3$.

(8*R*)-3-Decanoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Decanoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Decanoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Decanoyl-östron, 3-(*decanoyloxy*)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{28}H_{40}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_8-CH_3$) auf S. 1187.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Decanoylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz*, *Helv.* **20** [1937] 263, 267).

Nadeln (aus wss. Me. oder A.); F: 71—71,5°.

3-Lauroyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{30}H_{44}O_3$.

(8*R*)-3-Lauroyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Lauroyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Lauroyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Lauroyl-östron, 3-(*lauroyloxy*)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{30}H_{44}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{10}-CH_3$) auf S. 1187.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Lauroylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz, Tschopp*, *Biochem. J.* **32** [1938] 141, 142).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 69,5—70°.

3-Palmitoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{34}H_{52}O_3$.

(8*R*)-3-Palmitoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Palmitoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Palmitoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Palmitoyl-östron, 3-(*palmitoyloxy*)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{34}H_{52}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{14}-CH_3$) auf S. 1187.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Palmitoylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz*, *Helv.* **20** [1937] 263, 267).

Nadeln (aus A.); F: 75,5—76°.

3-Stearoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{36}H_{56}O_3$.

(8*R*)-3-Stearoyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Stearoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Stearoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Stearoyl-östron, 3-(*stearoyloxy*)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{36}H_{56}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{16}-CH_3$) auf S. 1187.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Stearoylchlorid und Pyridin (*Miescher, Scholz*, *Helv.* **20** [1937] 1237, 1239).

Krystalle (aus Acn. + A.); F: 81,5—82,5°.

3-Methoxycarbonyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Kohlensäure-methylester-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{20}H_{24}O_4$.

(8*R*)-3-Methoxycarbonyloxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Kohlensäure-methylester-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-Methoxycarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxycarbonyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Methoxycarbonyl-östron, *carbonic acid methyl ester 17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester* $C_{20}H_{24}O_4$, Formel I ($R = CO-OCH_3$) auf S. 1187.

B. Durch Erwärmen von 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit wss. Methanol (*Dirscherl*, *Z. physiol. Chem.* **239** [1936] 49, 51).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 127° [korr.].

3-Äthoxycarbonyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-äthylester-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{21}H_{26}O_4$.

(8R)-3-Äthoxycarbonyloxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-äthylester-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-Äthoxycarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Äthoxycarbonyloxy-östratrien-(A)-on-(17), O-Äthoxycarbonyl-östron, *carbonic acid ethyl ester 17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester* $C_{21}H_{26}O_4$, Formel I ($R = CO-OC_2H_5$) auf S. 1187.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von (+)-Östron in Benzol mit Chlorameisensäure-äthylester (Überschuss) und Pyridin auf 70–75° (Dirscherl, Z. physiol. Chem. **239** [1936] 49, 51). Durch Erwärmen von 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit Äthanol (Di.).

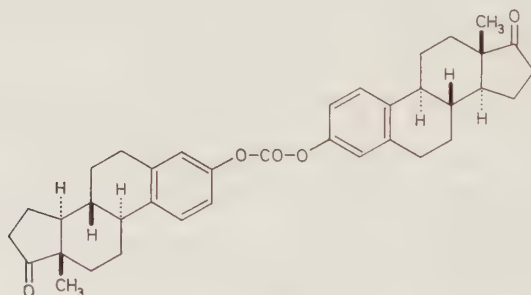
Krystalle (aus wss. Acn.); F: 115° [korr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +114° [Dioxan; c = 1] (Di., l. c. S. 51).

Kohlensäure-bis-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{37}H_{42}O_5$.

Kohlensäure-bis-[(8R)-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester], Kohlensäure-bis-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], Kohlensäure-bis-[17-oxo-östratrien-(A)-yl-(3)-ester], *carbonic acid bis(17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester* $C_{37}H_{42}O_5$, Formel III.

B. Neben 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beim Behandeln von (+)-Östron mit wss. NaOH (2n) und Einleiten von Phosgen in die erhaltene Lösung (Dirscherl, Z. physiol. Chem. **239** [1936] 49, 52).

Krystalle (aus PAe.); F: 247° [korr.].



III

3-Chlorcarbonyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester]-chlorid $C_{19}H_{21}ClO_3$.

(8R)-3-Chlorcarbonyloxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, Kohlensäure-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester]-chlorid, Chlorameisensäure-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(A)-on-(17), O-Chlorcarbonyl-östron, *chloroformic acid 17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester* $C_{19}H_{21}ClO_3$, Formel IV ($R = COCl$).

B. Durch Erwärmen von (+)-Östron mit Phosgen (Überschuss) in Benzol und mit Pyridin (Dirscherl, Z. physiol. Chem. **239** [1936] 49, 51).

Krystalle (aus E. + PAe.); F: 101–102° [korr.]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Diäthylcarbamidsäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{23}H_{31}NO_3$.

Diäthylcarbamidsäure-[(8*R*)-17-oxo-13c-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester], Diäthylcarbamidsäure-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-Diäthylcarbamoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Diäthylcarbamoyloxy-östratrien-(A)-on-(17), *O*-Diäthylcarbamoyl-östron, *diethylcarbamoyl 17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester* $C_{23}H_{31}NO_3$, Formel IV ($R = CO-N(C_2H_5)_2$).

B. Durch Behandeln von 3-Chlorcarbonyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) in Benzol mit Diäthylamin (*Dirscherl*, *Z. physiol. Chem.* **239** [1936] 49, 52).

Nadeln (aus wss. A.); F: 194–195° [korr.].

[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure $C_{20}H_{24}O_4$.

[(8*R*)-17-Oxo-13c-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-Oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-Oxo-östratrien-(A)-yl-(3)-oxy]-essigsäure, (17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yloxy)acetic acid $C_{20}H_{24}O_4$, Formel IV ($R = CH_2COOH$).

B. Aus (+)-Östron durch Erhitzen mit Chloressigsäure und wss. KOH (*Ercoli*, *Mamoli*, *G.* **68** [1938] 142, 145), durch 14-stdg. Erwärmen mit Chloressigsäure-äthylester und Natriumäthylat (Überschuss) in Äthanol und weiteres Erwärmen nach Zusatz von KOH (*Marker*, *Rohrmann*, *Am. Soc.* **61** [1939] 2974) sowie durch Erhitzen mit Diazoessigsäure-äthylester auf 130–140° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Er.*, *Mam.*).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 209–211° (*Mar.*, *Ro.*), 209° [unkorr.] (*Er.*, *Mam.*).

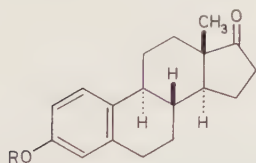
Oxim s. S. 1194.

[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester $C_{21}H_{26}O_4$.

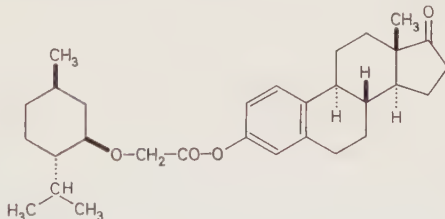
[(8*R*)-17-Oxo-13c-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester, [17-Oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester, [17-Oxo-östratrien-(A)-yl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester, (17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yloxy)acetic acid methyl ester $C_{21}H_{26}O_4$, Formel IV ($R = CH_2COOCH_3$).

B. Durch Behandeln von Lösungen der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung in Äther oder in Methanol und Äther mit Diazomethan in Äther (*Ercoli*, *Mamoli*, *G.* **68** [1938] 142, 145; *Marker*, *Rohrmann*, *Am. Soc.* **61** [1939] 2974).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 130–132° (*Mar.*, *Ro.*), 126° (*Er.*, *Mam.*, l. c. S. 143).



IV



V

[3-Methyl-6-isopropyl-cyclohexyloxy]-essigsäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{30}H_{42}O_4$.

[(1*R*)-3c-Methyl-6*r*-isopropyl-cyclohexyl-(*r*)-oxy]-essigsäure-[(8*R*)-17-oxo-13c-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester], [(1*R*)-Menthyloxy]-essigsäure-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-[(1*R*)-Menthyloxy]-acetoxyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-[(1*R*)-Menthyloxy]-acetoxyl-östratrien-(A)-on-(17), ((1*R*:3*R*:4*S*)-menthyloxy)acetic acid 17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yl ester $C_{30}H_{42}O_4$, Formel V.

B. Durch Behandeln von (+)-Östron oder von (–)-Östron in Dioxan mit [(1*R*)-Menthyloxy]-

oxy]-acetylchlorid und Pyridin unter Stickstoff bei 0° (*Anner, Miescher, Helv.* **31** [1948] 2173, 2182).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 133,5–134,5° [korrr.]. $[\alpha]_D^{22}$: +43° [Dioxan; c = 1]. IR-Spektrum: *Anner, Mie., l. c.* S. 2177.

2-[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure $C_{21}H_{26}O_4$.

(Ξ)-2-[(8*R*)-17-Oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure, (Ξ)-2-[17-Oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-propionsäure, (Ξ)-2-[17-Oxo-östratrien-(A)-yl-(3)-oxy]-propionsäure, (Ξ)-2-(17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yloxy)propionic acid $C_{21}H_{26}O_4$, Formel IV (R = CH(CH₃)-COOH), vom F: 198°.

B. Durch 14-stdg. Erwärmen von (+)-Östron mit (±)-2-Chlor-propionsäure und Natriumäthylat (Überschuss) in Äthanol (*Marker, Rohrmann, Am. Soc.* **61** [1939] 2974).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 195–198°.

2-[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure-methylester $C_{22}H_{28}O_4$.

(Ξ)-2-[(8*R*)-17-Oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure-methylester, (Ξ)-2-[17-Oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-propionsäure-methylester, (Ξ)-2-[17-Oxo-östratrien-(A)-yl-(3)-oxy]-propionsäure-methylester, (Ξ)-2-(17-oxoestra-1,3,5(10)-trien-3-yloxy)propionic acid methyl ester $C_{22}H_{28}O_4$, Formel IV (R = CH(CH₃)-CO-OCH₃), vom F: 139°.

B. Durch Behandeln einer Lösung der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung in Methanol und Äther mit Diazomethan in Äther (*Marker, Rohrmann, Am. Soc.* **61** [1939] 2974).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 137–139°.

3-[2-Diäthylamino-äthoxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{24}H_{35}NO_2$.

(8*R*)-3-[2-Diäthylamino-äthoxy]-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-[2-Diäthylamino-äthoxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-[2-Diäthylamino-äthoxy]-östratrien-(A)-on-(17), 3-[2-Diäthylamino-äthyl]-östron, 3-[2-(diethylamino)ethoxy]estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{24}H_{35}NO_2$, Formel IV (R = CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂).

B. Durch Erwärmen von (+)-Östron mit wss. KOH und mit Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin (*Bergel, Todd, Biochem. J.* **32** [1938] 2145).

Blättchen (aus wss. A.); F: 76–77°.

Hydrochlorid. Krystalle (aus A. + E.); F: 190–191°. In Wasser löslich.

3-Sulfooxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{18}H_{22}O_5S$.

(8*R*)-3-Sulfooxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Sulfooxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Sulfooxy-östratrien-(A)-on-(17), Schwefelsäure-mono-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], O-Sulfo-östron, 3-(sulfooxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_5S$, Formel VI (X = SO₂OH).

Vorkommen im Harn trächtiger Stuten: *Schachter, Marrian, J. biol. Chem.* **126** [1938] 663, 666; s. a. *Butenandt, Hofstetter, Z. physiol. Chem.* **259** [1939] 222, 231; im Harn von Hengsten: *Jensen, Larivière, Elie, Rev. canad. Biol.* **4** [1945] 535, 537; im Harn von schwangeren Frauen: *Bu., Ho.*

Natrium-Salz $NaC_{18}H_{21}O_5S$. B. Durch Behandeln von (+)-Östron mit Chloro-schwefelsäure in Chloroform und Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH (*Butenandt, Hofstetter, Z. physiol. Chem.* **259** [1939] 222, 232). – Nadeln (aus Me. + Ae.) mit 1 Mol H₂O; F: 228–230° [korrr.] (*Bu., Ho.*), 226–228° [unkorr.] (*Jensen, Larivière, Elie, Rev. canad. Biol.* **4** [1945] 535). $[\alpha]_D^{22-24}$: +115° [W.; c = 1]

(*W. Neudert, H. Röpke*, Steroid-Spektrenatlas [Berlin 1965] Nr. 732); $[\alpha]_D^{20}$: +110° [Lösungsmittel nicht angegeben] (*Bu., Ho.*). UV-Spektrum (Me.): *Bu., Ho.*, l. c. S. 226; UV-Absorptionsmaximum (Me.): 272 m μ (*Dannenbergh*, Abh. Preuss. Akad. Wiss. **1939** Nr. 21, S. 63). In Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Pyridin löslich, in Äthylacetat und Chloroform mässig löslich, in Äther und Petroläther fast unlöslich (*Bu., Ho.*, l. c. S. 225). — Beim Erhitzen ohne Zusatz sowie bei kurzem Erwärmen in organischen Lösungsmitteln bilden sich (+)-Östron und NaHSO₄ (*Bu., Ho.*). Hydrolyse in saurer wss. Lösung: *Bu., Ho.* Hydrolyse in neutraler wss. Lösung bei der Einwirkung eines Sulfatase-Präparats aus *Aspergillus oryzae*: *Bu., Ho.*, l. c. S. 225, 233.

Kalium-Salz (nicht rein erhalten): *Schachter, Marrian*, J. biol. Chem. **126** [1938] 663, 668.

Über ein amorphes Barium-Salz s. *Bu., Ho.*, l. c. S. 227.

Das Pyridin-Salz C₅H₅N·C₁₈H₂₂O₅S ist gelegentlich beim Behandeln von (+)-Östron mit Chloroschwefelsäure in Chloroform und Pyridin erhalten worden (*Bu., Ho.*, l. c. S. 232). — Nadeln (aus Me.); F: 173–175°. $[\alpha]_D^{20}$: +84,1° [Lösungsmittel nicht angegeben].

Chinidin-Salz C₂₀H₂₄N₂O₂·C₁₈H₂₂O₅S. *B.* Aus dem Natrium-Salz (S. 1192) und Chinidin-hydrochlorid in Wasser (*Bu., Ho.*, l. c. S. 232, 233). — Nadeln (aus wss. Acn.) mit 3 Mol H₂O; F: 167–170°.

Chinin-Salz. *B.* Analog dem Chinidin-Salz (s. o.) (*Bu., Ho.*, l. c. S. 232). — Amorph; F: 168–170°.

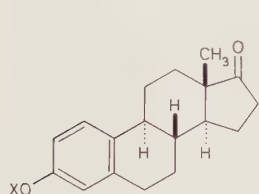
3-Phosphonooxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Phosphorsäure-mono-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] C₁₈H₂₃O₅P.

(*8R*)-3-Phosphonooxy-17-oxo-13c-methyl-(*8rH.9tH.14tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Phosphonooxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Phosphonooxy-östratrien-(A)-on-(17), Phosphorsäure-mono-[17-oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], 3-(*phosphonooxy*)estra-1,3,5(10)-trien-17-one C₁₈H₂₃O₅P, Formel VI (X = P(O)(OH)₂).

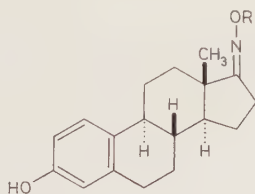
B. Durch Behandlung des Natrium-Salzes des (+)-Östrons mit Pyrophosphorsäure-tetrabenzylester in Toluol und Hydrierung des Reaktionsprodukts in Äthanol an Palladium/Kohle (*Roche Prod. Ltd., Todd, Atherton*, Brit. P. 674087 [1949]).

Krystalle (aus wss. Me.) mit 1 Mol H₂O; F: 202–204° (*Roche Prod. Ltd., Todd, Ath.*).

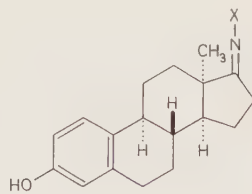
Über ein Natrium-Salz s. *Schering-Kahlbaum A.G.*, D.R.P. 600628 [1932]; *Frdl.* **21** 706.



VI



VII



VIII

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₈H₂₃NO₂.

a) (*8R*)-3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13c-methyl-(*8rH.9tH.14tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-oxim, 3-Hydroxy-östratrien-(A)-on-(17)-oxim, (+)-Östron-oxim, 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one oxime C₁₈H₂₃NO₂, Formel VII (R = H).

B. Aus (+)-Östron (*Butenandt, Z. physiol. Chem.* **191** [1930] 127, 147; *Butenandt, Hildebrandt, Z. physiol. Chem.* **199** [1931] 243, 265; *Butenandt, Goergens, Z. physiol. Chem.* **248** [1937] 129, 140; *Thayer, Levin, Doisy, J. biol. Chem.* **91** [1931] 791, 796; *Girard et al., C. r.* **194** [1932] 909, 910; *Häussler, Helv.* **17** [1934] 531, 533; *Regan, Hayes, Am. Soc.* **78** [1956] 639, 641).

Krystalle (aus A. oder wss. A.) (*Bu.; Bu., Goe.; Th., Le., Doisy; Häu.*). F: 241–242° [korr.] (*Gi. et al.*), 232–233° [korr.; Zers.] (*Häu.*), 232–233° [Zers.; nach Sintern bei 225°] (*Bu., Hi.*), 230–231° (*Bu., Goe.*). Lösungsmittelhaltige Tafeln (aus wss. A.), F: 248°

bis 250° [unkorr.; Zers.; nach Abgabe des Lösungsmittels zwischen 160° und 190°] (*Re.*, *Hayes*). $[\alpha]_D^{27}$: +74° [Dioxan; c = 0,7] (*Re.*, *Hayes*).

b) (8*R*)-3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13*t*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-13α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-oxim, 3-Hydroxy-13α-östratrien-(A)-on-(17)-oxim, Lumiöstron-oxim, 3-hydroxy-13α-estra-1,3,5(10)-trien-17-one oxime $C_{18}H_{23}NO_2$, Formel VIII (X = OH).

B. Aus 3-Hydroxy-13α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Butenandt*, *Wolff*, *Karlson*, B. 74 [1941] 1308, 1311).

Krystalle; F: 200—202° [unkorr.].

3-Hydroxy-17-carboxymethoxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{25}NO_4$.

(8*R*)-3-Hydroxy-17-carboxymethoxyimino-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, [3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-yliden-(17)-aminooxy]-essigsäure, 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-[O-carboxymethyl-oxim], Östron-[O-carboxymethyl-oxim], (3-hydroxy-estra-1,3,5(10)-trien-17-ylideneaminooxy)acetic acid $C_{20}H_{25}NO_4$, Formel VII (R = CH₂-COOH).

B. Durch Erhitzen von (+)-Östron mit Aminooxy-essigsäure-hydrochlorid und Kaliumacetat in wss. Propanol-(1) (*Huffman et al.*, J. biol. Chem. 134 [1940] 591, 594).

Nadeln (aus wss. A.) mit 0,5 Mol Äthanol; F: 188° [unkorr.].

3-Methoxy-17-hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{25}NO_2$.

(8*R*)-3-Methoxy-17-hydroxyimino-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östratrien-1.3.5(10))-on-(17)-oxim, 3-Methoxy-östratrien-(A)-oxim, (+)-O-Methyl-östron-oxim, 3-methoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one oxime $C_{19}H_{25}NO_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Aus 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Marrion*, *Haslewood*, Biochem. J. 26 [1932] 25, 30; *Regan*, *Hayes*, Am. Soc. 78 [1956] 639, 641).

Krystalle (aus Me.); F: 195—196° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{27}$: +72° [Dioxan; c = 0,8] (*Re.*, *Hayes*).

[17-Hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure $C_{20}H_{25}NO_4$.

[(8*R*)-17-Hydroxyimino-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-Hydroxyimino-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-Hydroxyimino-östratrien-(A)-yl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-(hydroxyimino)estra-1,3,5(10)-trien-3-yloxy]acetic acid $C_{20}H_{25}NO_4$, Formel IX (R = CH₂-COOH).

B. Aus [17-Oxo-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-oxy]-essigsäure (*Marker*, *Rohrmann*, Am. Soc. 61 [1939] 2974).

Krystalle (aus wss. A.); F: 230—232° [Zers.].

3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{25}N_3O_2$.

a) (8*S*)-3-Hydroxy-17-semicarbazono-13*t*-methyl-(8*rH*.9*cH*.14*cH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-8α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazono, 3-Hydroxy-8α-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazono, 3-hydroxy-8α-estra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazone $C_{19}H_{25}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus 3-Hydroxy-8α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Serini*, *Logemann*, B. 71 [1938] 186, 191).

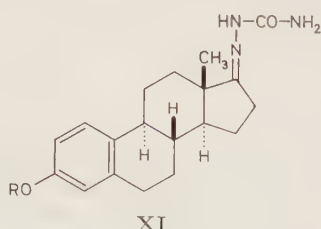
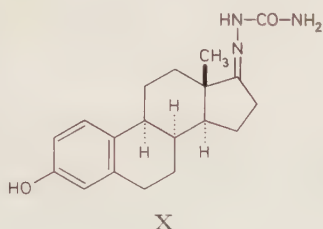
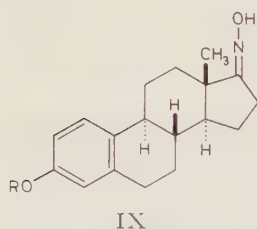
Krystalle (aus Me.); F: 270°.

b) (8*R*)-3-Hydroxy-17-semicarbazono-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazono, 3-Hydroxy-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazono, Östron-semicarbazono, 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazone $C_{19}H_{25}N_3O_2$, Formel XI (R = H).

B. Aus (+)-Östron (*Butenandt*, *Hildebrandt*, Z. physiol. Chem. 199 [1931] 243, 265;

Butenandt, Störmer, Westphal, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 149, 166; *Girard et al.*, C. r. **194** [1932] 909, 910; *Häussler*, Helv. **17** [1934] 531, 533; *Marker et al.*, Am. Soc. **58** [1936] 1503, 1504; *Pearlman, Wintersteiner*, J. biol. Chem. **130** [1939] 35, 42).

Krystalle (aus E.) (*Häu.*); Nadeln (aus A.) mit 0,5 Mol H_2O (*Bu., St., We.; Ma. et al.*). F: 266–267° [kor.] (*Gi. et al.*), 259–261° [kor.; Zers.] (*Häu.*), 257–258° [Zers.] (*Bu., St., We.*), 252–253° (*Ma. et al.*).



c) (8*R*)-3-Hydroxy-17-semicarbazono-13*t*-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazon, 3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazon, Lumiöstron-semicarbazon, 3-hydroxy-13*α*-estra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazone $C_{19}H_{25}N_3O_2$, Formel VIII (X = NH-CO-NH₂) auf S. 1193.

B. Aus 3-Hydroxy-13*α*-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Butenandt, Wolff, Karlson*, B. **74** [1941] 1308, 1311).

Krystalle; F: 273° [Kofler-App.].

3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{27}N_3O_2$.

(8*R*)-3-Methoxy-17-semicarbazono-13*c*-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazon, 3-Methoxy-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazon, O-Methyl-östron-semicarbazon, 3-methoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazone $C_{20}H_{27}N_3O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Aus 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*Butenandt, Störmer, Westphal*, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 149, 168).

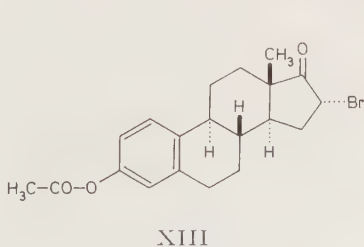
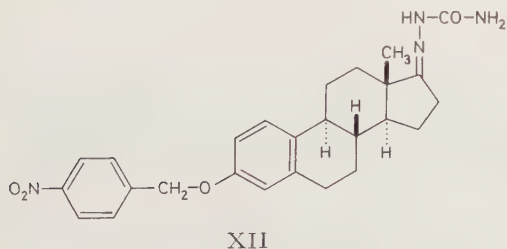
Nadeln (aus A.); F: 267° [Zers.].

3-[4-Nitro-benzyloxy]-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{30}N_4O_4$.

(8*R*)-3-[4-Nitro-benzyloxy]-17-semicarbazono-13*c*-methyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-[4-Nitro-benzyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazon, 3-[4-Nitro-benzyloxy]-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazon, O-[4-Nitro-benzyl]-östron-semicarbazon, 3-(4-nitrobenzyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazone $C_{26}H_{30}N_4O_4$, Formel XII.

B. Aus 3-[4-Nitro-benzyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (*King, Franks*, Am. Soc. **63** [1941] 2042, 2045).

Krystalle (aus Dioxan + 1.2-Dichlor-äthan); F: 273–275°.



3-Acetoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{27}N_3O_3$.

(8*R*)-3-Acetoxy-17-semicarbazono-13*c*-methyl-(8*R*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazono, 3-Acetoxy-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazono, *O*-Acetyl-östron-semicarbazono, 3-acetoxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazono $C_{21}H_{27}N_3O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Aus 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (Butenandt, Störmer, Westphal, Z. physiol. Chem. **208** [1932] 149, 168 Anm. 1).

F: 265° [Zers.].

3-Sulfooxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{19}H_{25}N_3O_5S$.

(8*R*)-3-Sulfooxy-17-semicarbazono-13*c*-methyl-(8*R*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Sulfooxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)-semicarbazono, 3-Sulfooxy-östratrien-(A)-on-(17)-semicarbazono, Schwefelsäure-mono-[17-semicarbazono-östratrien-(1.3.5(10))-yl-(3)-ester], *O*-Sulfo-östron-semicarbazono, 3-(sulfooxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one semicarbazono $C_{19}H_{25}N_3O_5S$, Formel XI (R = SO₂OH).

Natrium-Salz. B. Aus dem Natrium-Salz des 3-Sulfooxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) durch Erwärmen mit Semicarbazid-acetat in wasserfreiem Äthanol (Butenandt, Hofstetter, Z. physiol. Chem. **259** [1939] 222, 233). — Amorph; Zers. bei 258—260°. In Wasser mässig löslich, in Äthanol schwer löslich.

Barium-Salz. Prismen (aus Me.); Zers. > 270° (Bu., Ho., l. c. S. 228).

16-Brom-3-acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{23}BrO_3$.

(8*R*)-16*t*-Brom-3-acetoxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*R*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 16*α*-Brom-3-acetoxy-17-oxo-13-methylgonatrien-(1.3.5(10)), 16*α*-Brom-3-acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 16*α*-Brom-3-acetoxy-östratrien-(A)-on-(17), 3-acetoxy-16*α*-bromoestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{20}H_{23}BrO_3$, Formel XIII.

Über die Konfiguration am C-Atom 16 s. Fishman, Biggerstaff, J. org. Chem. **23** [1958] 1190, 1191; vgl. a. Fajkoš, Collect. **20** [1955] 312, 323; Mueller, Johns, J. org. Chem. **26** [1961] 2403.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) in Chloroform und HBr enthaltender Essigsäure mit Brom in Essigsäure (Schering A.G., D.R.P. 720015 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 727).

Krystalle (aus Me. oder Ae.); F: 169—171° [Kofler-App.] (Fi., Bi.), 168—170° [korr.] (Johnson, Johns, Am. Soc. **79** [1957] 2005, 2009), 165,5° (Schering). [α]_D²⁵: +119° [CHCl₃] (Fi., Bi.).

Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol auf Siedetemperatur bildet sich 16*α*-Brom-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17ξ) (F: 235°) (Schering). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Butanol-(1) und Xylol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH ist 3.16ξ-Dihydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (F: 231°) erhalten worden (Schering).

2-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{21}NO_4$.

(8*R*)-2-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*R*H.9*t*H.14*t*H)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methylgonatrien-(1.3.5(10)), 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(A)-on-(17), 2-Nitro-östron, 3-hydroxy-2-nitroestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{21}NO_4$, Formel I (R = H).

Konstitution: Pickering, Werbin, Am. Soc. **80** [1958] 680.

B. Neben annähernd gleichen Mengen 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) bei 18-stdg. Behandeln einer Lösung von (+)-Östron in Essigsäure mit der 1 Mol HNO₃

entsprechenden Menge wss. Salpetersäure (D: 1,42), anfangs bei 70–75° (Tomson, Horwitz, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2057; s. a. Werbin, Holoway, J. biol. Chem. **223** [1956] 651).

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 185–186° [unkorr.] (To., Hor.), 183,5–184° [Fisher-Johns-App.] (We., Hol.).

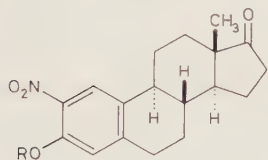
Von Niederl, Vogel (Am. Soc. **71** [1949] 2566, 2567) und von Hillmann-Elies, Hillmann, Schiedt (Z. Naturf. **8b** [1953] 436, 439) als 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebene Präparate (F: 258°) haben überwiegend aus 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) bestanden (Werbin, Holoway, J. biol. Chem. **223** [1956] 651; Pickering, Werbin, Am. Soc. **80** [1958] 680).

2-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{23}NO_4$.

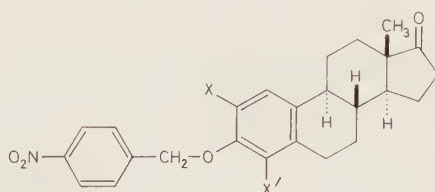
(8R)-2-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 2-Nitro-3-methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 2-Nitro-3-methoxy-östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-2-nitroestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{23}NO_4$, Formel I (R = CH₃).

Über diese Verbindung (Tafeln [aus Me.], F: 147°, oder Prismen (aus Me.), F: 157,5° bis 159,5° [Heizmikroskop] bzw. F: 161–162°; $[\alpha]_D^{24}$: +146° [CHCl₃] s. Kraychy, Am. Soc. **81** [1959] 1702, 1703; vgl. Tomson, Horwitz, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2058).

In einem von Niederl, Vogel (Am. Soc. **71** [1949] 2566, 2567) als 2-Nitro-3-methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebenen Präparat (F: 150°) hat wahrscheinlich ein Gemisch dieser Verbindung mit 4-Nitro-3-methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) vorgelegen (vgl. Werbin, Holoway, J. biol. Chem. **223** [1956] 651; Pickering, Werbin, Am. Soc. **80** [1958] 680).



I



II

2-Nitro-3-[4-nitro-benzyloxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{26}N_2O_6$.

(8R)-2-Nitro-3-[4-nitro-benzyloxy]-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 2-Nitro-3-[4-nitro-benzyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 2-Nitro-3-[4-nitro-benzyloxy]-östratrien-(A)-on-(17), 2-nitro-3-(4-nitrobenzyloxy)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{25}H_{26}N_2O_6$, Formel II (X = NO₂, X' = H).

Ein von Niederl, Vogel (Am. Soc. **71** [1949] 2566, 2567) als 2-Nitro-3-[4-nitro-benzyl-oxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebenes Präparat (F: 180° [Zers.]) hat wahrscheinlich überwiegend aus 4-Nitro-3-[4-nitro-benzyloxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) $C_{25}H_{26}N_2O_6$ (Formel II [X = H, X' = NO₂]) bestanden (Werbin, Holoway, J. biol. Chem. **223** [1956] 651; Pickering, Werbin, Am. Soc. **80** [1958] 680).

4-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{21}NO_4$.

(8R)-4-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 4-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(A)-on-(17), 4-Nitro-östron, 3-hydroxy-4-nitroestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{21}NO_4$, Formel III (R = H).

Diese Verbindung hat als Hauptbestandteil in von Niederl, Vogel (Am. Soc. **71** [1949])

2566, 2567) und von *Hillmann-Elies*, *Hillmann*, *Schiedt* (Z. Naturf. **8b** [1953] 436, 439) als 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebenen Präparaten (F: 258°) vorgelegen (*Werbin*, *Holoway*, J. biol. Chem. **223** [1956] 651; *Pickering*, *Werbin*, Am. Soc. **80** [1958] 680).

B. s. S. 1196 im Artikel 2-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17).

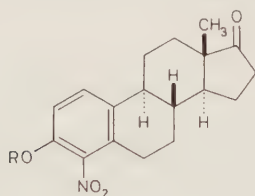
Kristalle (aus wss. Eg.), die sich zwischen 270° und 280° [Fisher-Johns-App.] zersetzen (*We.*, *Hol.*, l. c. S. 652). F: 273–276° [unkorr.; Zers.] (*Tomson*, *Horwitz*, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2057).

4-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{23}NO_4$.

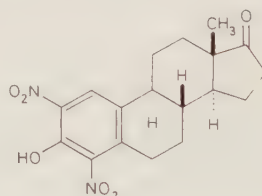
(**8R**)-4-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 4-Nitro-3-methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 4-Nitro-3-methoxy-östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-4-nitro-estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{23}NO_4$, Formel III (R = CH₃).

B. Aus 4-Nitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) durch Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Werbin*, *Holoway*, J. biol. Chem. **223** [1956] 651, 652), durch Behandeln mit Dimethylsulfat und wss. NaOH, zuletzt bei 75° (*Tomson*, *Horwitz*, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2057), sowie durch Behandeln mit Dimethylsulfat und wss.-methanol. KOH unterhalb 35° (*Kraychy*, Am. Soc. **81** [1959] 1702).

Kristalle (aus A. + Bzl. oder aus A.) (*Kr.*; *We.*, *Hol.*). F: 261–261,5° [Heizmikroskop] (*Kr.*), 258–259° [unkorr.] (*To.*, *Hor.*), 254,5–257,5° [Zers.; Fisher-Johns-App.] (*We.*, *Hol.*). $[\alpha]_D^{25}$: +209° [CHCl₃] (*To.*, *Hor.*); $[\alpha]_D^{30}$: +212° [CHCl₃] (*Kr.*).



III



IV

2,4-Dinitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{20}N_2O_6$.

(**8R**)-2,4-Dinitro-3-hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(**8rH.9tH.14tH**)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 2,4-Dinitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 2,4-Dinitro-3-hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 2,4-Dinitro-3-hydroxy-östratrien-(A)-on-(17), 2,4-Dinitro-östron, 3-hydroxy-2,4-dinitroestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{18}H_{20}N_2O_6$, Formel IV.

B. Durch Behandeln einer Lösung von (–)-Östron in Essigsäure mit der 2 Mol HNO₃ entsprechenden Menge wss. Salpetersäure (D: 1,42) bei 45° (*Werbin*, *Holoway*, J. biol. Chem. **223** [1956] 651, 653).

Kristalle (aus wss. A.); F: 185–187° [Fisher-Johns-App.] (*We.*, *Hol.*), 184–185° [unkorr.] (*Tomson*, *Horwitz*, J. org. Chem. **24** [1959] 2056, 2058), 183–185° [unkorr.] (*Patton*, J. org. Chem. **24** [1959] 1795, 1796).

17-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{22}O_2$.

(**13S**)-17c-Hydroxy-3-oxo-13r-methyl-(**14tH**)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17β-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-gonatrien-(5.7.9), 17β-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(3), 17β-Hydroxy-östratrien-(B)-on-(3), 17β-hydroxy-estra-5,7,9-trien-3-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel V.

Die Zuordnung der Konfiguration am C-Atom 17 ist im Hinblick auf die Konfiguration von Östratrien-(5.7.9)-diol-(3β.17β) (E III 6 5354) erfolgt.

B. Durch Erwärmen von (–)-O-Methyl-equilenin (3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)) mit Natrium und Äthanol und anschliessend mit wss. HCl (*Cornforth*, *Cornforth*,

Robinson, Soc. **1942** 689).

Tafeln (aus Bzl.); F: 152–153°. Bei 160–170°/0,3 Torr sublimierbar. $[\alpha]_D^{22}$: +33,6° [A.; c = 3].

Beim Versetzen mit äthanol. Alkalilauge tritt eine grüne Fluoreszenz und später eine purpurrote Färbung auf.

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{22}O_2$.

(13S)-3c-Hydroxy-17-oxo-13r-methyl-(14H)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatrien-(5.7.9), 3 β -Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17), 3 β -Hydroxy-östratrien-(B)-on-(17), 3 β -hydroxy-estra-5,7,9-trien-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VI (R = H).

Isolierung aus dem Harn trächtiger Stuten: Heard, Hoffman, J. biol. Chem. **138** [1941] 651, 658; Glen, Barber, Papineau-Couture, Nature **182** [1958] 1308; Gaudry, Glen, Chim. et Ind. Sonderband 31. Congr. int. Chim. ind. Lüttich **1958** Bd. 2, S. 435, 436.

Prismen (aus wss. A.) (Heard, Ho., l. c. S. 651). F: 146–149° (Glen, Ba., Pa.-Cou.), 139–142° (Stárka, Breuer, Biochim. biophys. Acta **115** [1966] 306, 308), 138–139,5° [unkorr.] (Heard, Ho.). Bei 160–165°/0,01 Torr sublimierbar (Heard, Ho., l. c. S. 661). $[\alpha]_D^{27}$: +59° [A.; c = 1,2] (Heard, Ho.). UV-Spektrum (A.): Heard, Ho., l. c. S. 653.

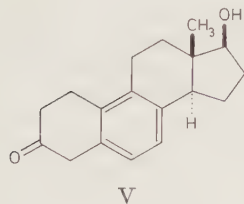
Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ unter Stickstoff auf 150° ist Östratetraen-(3.5.7.9)-on-(17) neben anderen Substanzen erhalten worden (Heard, Ho., l. c. S. 663). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin entsteht Östratrien-(5.7.9)-diol-(3 β ,17 β) (Heard, Ho., l. c. S. 662).

Oxim s. S. 1200.

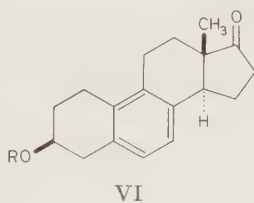
3 β -Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) ist mit Digitonin nicht fällbar (Heard, Ho., l. c. S. 661).

Farbreaktionen: Heard, Ho.

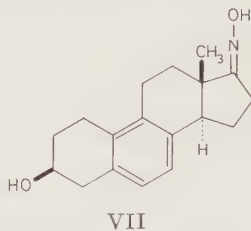
Eine von Remesow (R. **55** [1936] 797, 800, **56** [1937] 1093; Biochimija **2** [1937] 344) aus 22 α_F , 23 α_F -Dibrom-3 β -acetoxy-19-nor-ergostatrien-(5.7.9) durch Abbau erhaltene, als 3 ξ -Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) angesehene Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$ („Folliculosteron“; Krystalle [aus A.]; F: 248–248,5°; $[\alpha]_D^{18}$: +162° [$CHCl_3$]; Acetyl-Derivat $C_{20}H_{24}O_3$, F: 112–116°; Benzoyl-Derivat $C_{25}H_{28}O_3$, F: 202°; Oxim $C_{18}H_{23}NO_2$, F: 236°; Semicarbazon $C_{19}H_{25}N_3O_2$, F: 260–262°), hat eine andere Konstitution (Ruzicka, Müller, Mörgeli, Helv. **21** [1938] 1394, 1398; Heard, Ho., l. c. S. 656).



V



VI



VII

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{24}O_3$.

(13S)-3c-Acetoxy-17-oxo-13r-methyl-(14H)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17), 3 β -Acetoxy-östratrien-(B)-on-(17), 3 β -acetoxyestra-5,7,9-trien-17-one $C_{20}H_{24}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) mit Acetanhydrid und Pyridin (Heard, Hoffman, J. biol. Chem. **138** [1941] 651, 659).

Tafeln (aus wss. Acn.) (Heard, Ho.). F: 167–169° (Glen, Barber, Papineau-Couture, Nature **182** [1958] 1308), 159° (Stárka, Breuer, Biochim. biophys. Acta **115** [1966] 306, 308), 158° [unkorr.] (Heard, Ho.).

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{23}NO_2$.

(13S)-3c-Hydroxy-17-hydroxyimino-13r-methyl-(14H)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17)-oxim, 3β-Hydroxy-östratrien-(B)-on-(17)-oxim, 3β-hydroxyestra-5.7.9-trien-17-one oxime $C_{18}H_{23}NO_2$, Formel VII.

B. Aus 3β-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) (Heard, Hoffman, J. biol. Chem. **138** [1941] 651, 662).

Nadeln (aus wss. A.); F: 195–197° [unkorr.].

6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Hydroxy-13-methyl-1.2.3.4.11.12.13.14.15.16-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 6-hydroxy-13-methyl-1,2,3,4,11,12,13,14,15,16-decahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = H).

Opt.-inakt. 6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{22}O_2$ vom F: 150°, α-6-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-equilenon-(17).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: 118° (s. u.) mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Ness, Am. Soc. **64** [1942] 536, 539, 540).

Prismen (aus wss. A.); F: 150–150,5°.

6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 6-Methoxy-13-methyl-1.2.3.4.11.12.13.14.15.16-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 6-methoxy-13-methyl-1,2,3,4,11,12,13,14,15,16-decahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

a) Opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$ vom F: 118°, α-6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-equilenon-(17).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 147° („α-16-Carbomethoxy-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Ness, Am. Soc. **64** [1942] 536, 539).

Nadeln (aus Me.); F: 118–118,5° [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$ vom F: 109°, β-6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-equilenon-(17).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 130° („β-16-Carbomethoxy-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Ness, Am. Soc. **64** [1942] 536, 539).

Prismen (aus Me.); F: 108–109°.

3-Hydroxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-14-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14.16.17-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(15) $C_{18}H_{22}O_2$.

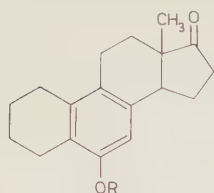
(±)-3-Hydroxy-15-oxo-14c-methyl-(8ξH.9ξH.13rH)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, ()-3-hydroxy-14c-methyl-(8ξH.9ξH.13rH)-6.7.8.9.11,12,13,14,16,17-decahydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren-15-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel IX + Spiegelbild.

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen, von Dane, Schmitt (A. **537** [1939] 246, 249) als 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren angesehenen Verbindung zu (vgl. diesbezüglich Butz, Butz, J. org. Chem. **7** [1942] 199, 216; Singh, Am. Soc. **78** [1956] 6109, 6110).

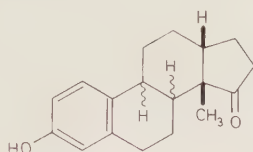
B. Durch Hydrierung von (±)-3-Hydroxy-15-oxo-14c-methyl-(8ξH.9ξH.13rH)-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren (F: 244–245°) in Methanol an

Palladium/Kohle (*Dane, Sch.*).

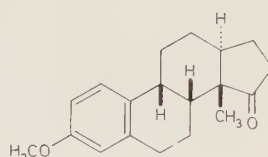
Prismen (aus A.); F: 210° (*Dane, Sch.*).



VIII



IX



X

3-Methoxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$.

(±)-3-Methoxy-15-oxo-14c-methyl-(8*rH*.9*cH*.13*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-15-oxo-14-methyl-8α-gonatrien-(1.3.5(10)), *rac*-3-Methoxy-14-methyl-8α-gonatrien-(1.3.5(10))-on-(15), *rac*-3-methoxy-14-methyl-8α-gona-1,3,5(10)-trien-15-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel X + Spiegelbild.

Eine Verbindung (Krystalle [aus wss. Me.]; F: 100–101°), der vermutlich diese Konfiguration zukommt (vgl. diesbezüglich *Bachmann, Scott*, Am. Soc. **70** [1948] 1462, 1463; *Heer, Miescher*, Helv. **31** [1948] 219, 221, **32** [1949] 1572, 1574, 1575; *Nasarow, Kutscherow, Andreew*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1956** 715; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] **1956** 727; *Kutscherow, Andreew, Lyšantschuk*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1960** 1796; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] **1960** 1671; *Andreew, Šegal, Kutscherow*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1961** 1475; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] **1961** 1374), ist beim Erhitzen des Blei(II)-Salzes der (±)-3-[7-Methoxy-1c-methyl-1t-carboxy-(4*rH*.10*aCH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2c)] propionsäure (?) (F: 214–215°) unter 0,01 Torr auf 290–310° erhalten worden (*Bachmann, Chemerda*, Am. Soc. **70** [1948] 1468, 1471).

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{24}O_2$

2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen $C_{19}H_{24}O_2$.

a) (±)-2-Hydroxy-7-oxo-6*at*-methyl-(4*brH*.10*aCH*.10*bcH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen, *rac*-3-Hydroxy-D-homo-8α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), *rac*-3-Hydroxy-D-homo-8α-östratrien-(A)-on-(17a), *rac*-3-hydroxy-D-homo-8α-estra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel I (R = H) + Spiegelbild.

Über diese auch als (±)-D-Homo-8-iso-östron bezeichnete Verbindung (Krystalle [aus E. oder aus E. + A.]; F: 262–263° bzw. F: 264–265°; $\lambda_{\max}$ [A.]: 227 mμ, 280 mμ und 286 mμ) s. *Anantschenko et al.*, Tetrahedron **18** [1962] 1355, 1363; *Limanow, Anantschenko, Torgow*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. **1964** 1814, 1817; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] **1964** 1720, 1722.

b) (4*bS*)-2-Hydroxy-7-oxo-6*at*-methyl-(4*brH*.10*aCH*.10*bTH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a), (±)-D-Homo-östron, 3-hydroxy-D-homo-estra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3-Acetoxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) mit methanol. KOH (*Goldberg, Studer*, Helv. **24** [1941] 478, 482).

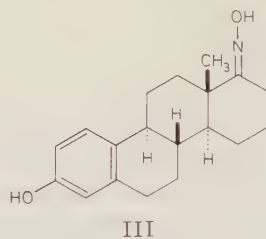
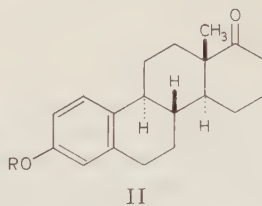
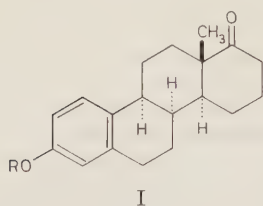
Nadeln (nach Sublimation bei 160–170° im Hochvakuum); F: 269° [korr.]; $[\alpha]_D^{25}$: +27,5° [Dioxan; c = 1] (*Go., St.*, Helv. **24** 482).

Bei der Hydrierung in methanol. KOH an Platin sind D-Homo-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17aβ) und eine Substanz, in der vermutlich die epimere Verbindung vorgelegen hat, erhalten worden (*Goldberg, Studer*, Helv. Engi-Festband [1941] 295, 300).

Benzoyl-Derivat (F: 161–162° [korr.]; $[\alpha]_D$: +23,2° [Dioxan]): *Goldberg, Studer*, Helv. **25** [1942] 1556, 1558. Oxim s. S. 1203.

c) (±)-2-Hydroxy-7-oxo-6a*t*-methyl-(4*brH*.10a*cH*.10b*tH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.≠ 10b.11.12-dodecahydro-chrysen, *rac*-3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), *rac*-3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a), (±)-D-Homo-östron, *rac*-3-hydroxy-D-homoestra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel II (R = H) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus E.]; F: 226–227°; $\lambda_{\max}$ [A.]: 278 m μ) s. Limanow, Anantschenko, Torgow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1964 1814, 1818; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] 1964 1720, 1723.



2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen $C_{20}H_{26}O_2$.

a) (±)-2-Methoxy-7-oxo-6a*t*-methyl-(4*brH*.10a*cH*.10b*cH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.≠ 10b.11.12-dodecahydro-chrysen, *rac*-3-Methoxy-D-homo-8 α -östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), *rac*-3-Methoxy-D-homo-8 α -östratrien-(A)-on-(17a), *rac*-3-methoxy-D-homo-8 α -estra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel I (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle (aus E.); F: 128–128,5°; $\lambda_{\max}$ [A.]: 279 m μ und 286 m μ) s. Leonow, Anantschenko, Torgow, Doklady Akad. S.S.S.R. 138 [1961] 384, 385; Pr. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Sect. [Übers.] 138 [1961] 489, 490; Anantschenko et al., Tetrahedron 18 [1962] 1355, 1364.

b) (4*bS*)-2-Methoxy-7-oxo-6a*t*-methyl-(4*brH*.10a*cH*.10b*tH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.≠ 10b.11.12-dodecahydro-chrysen, 3-Methoxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), 3-Methoxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a), 3-methoxy-D-homoestra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel II (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) mit wss. KOH und Dimethylsulfat (Goldberg, Studer, Helv. Engi-Festband [1941] 295, 301).

Krystalle (nach Sublimation im Hochvakuum bei 125°); F: 138,5–139,5° [korrr.]; evakuierbare Kapillare]. $[\alpha]_D^{21}$: +31° [Dioxan; c = 1].

Bei 22-stdg. Behandeln mit Ameisensäure-isoamylester und Natrium in Äther entsteht 3-Methoxy-17-[hydroxymethylen-(ξ)]-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) (3-Methoxy-17a-oxo-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-carbaldehyd-(17 ξ); F: 195–197°).

c) (±)-2-Methoxy-7-oxo-6a*t*-methyl-(4*brH*.10a*cH*.10b*tH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.≠ 10b.11.12-dodecahydro-chrysen, *rac*-3-Methoxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), *rac*-3-Methoxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a), *rac*-3-methoxy-D-homoestra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel II (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (F: 162–163° [aus E.]; $\lambda_{\max}$: 278 m μ bzw. F: 155–157°; $\lambda_{\max}$: 278 m μ und 286 m μ) s. Anantschenko et al., Doklady Akad. S.S.S.R. 135 [1960] 73, 75; Pr. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Sect. [Übers.] 135 [1960] 1211, 1213; Tetrahedron 18 [1962] 1355, 1364; Douglas et al., Soc. 1963 5072, 5089.

2-Acetoxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen $C_{21}H_{26}O_3$.

(4*bS*)-2-Acetoxy-7-oxo-6a*t*-methyl-(4*brH*.10a*cH*.10b*tH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.≠ 11.12-dodecahydro-chrysen, 3-Acetoxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a), 3-Acetoxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a), 3-acetoxy-D-homoestra-1,3,5(10)-trien-17a-one $C_{21}H_{26}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-Acetoxy-17 α (?)aminomethyl-östratrien-(1.3.5(10))-ol-(17 β) (Pikrat, F: 233–234°; aus 17 β -Hydroxy-3-acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-carbonitril-(17 α ?) [F: 151–153°] hergestellt) in wss. Essigsäure mit NaNO₂ in Wasser, anfangs bei 0° (Goldberg, Studer, Helv. 24 [1941] 478, 480, 481; Helv. Engi-Festband [1941] 295, 296).

Prismen (aus E. + Hexan sowie durch Sublimation im Hochvakuum); F: 130–131° [korrr.]; $[\alpha]_D^{15}$: +30° [Dioxan; c = 1] (*Go., St., Helv.* **24** 428).

2-Hydroxy-7-hydroxyimino-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen $C_{19}H_{25}NO_2$.

(4b*S*)-2-Hydroxy-7-hydroxyimino-6a*f*-methyl-(4b*rH*.10a*cH*.10b*tH*)-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a)-oxim, 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(A)-on-(17a)-oxim, 3-hydroxy-D-homo-estra-1,3,5(10)-trien-17a-one oxime $C_{19}H_{25}NO_2$, Formel III.

B. Aus 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) (*Goldberg, Studer, Helv.* **24** [1941] 478, 482).

Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 221–222° [korrr.].

3-Hydroxy-17-oxo-1.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$.

(8*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-1.13c-dimethyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-1.13-dimethyl-gona-trien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-1-methyl-östratrien-(A)-on-(17), 3-Hydroxy-19(10→1)-abeo-androstatrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-hydroxy-1-methylestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel IV (R = H).

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 250–252° [korrr.; Kofler-App.]; $[\alpha]_D^{20}$: +246° [Dioxan]; $[\alpha]_D^{20}$: +257° [$CHCl_3$]; λ_{max} [A.]: 282 m μ) s. *Djerassi et al.*, Am. Soc. **72** [1950] 4540, 4543; s. a. *Dreiding, Pummer, Tomaszewski*, Am. Soc. **75** [1953] 3159, 3161; *Hecker, Meyer, B.* **97** [1964] 1926, 1938.

Eine von *Schering A.G.* (D.R.P. 752752 [1939]; D.R.P. Org. Chem. **3** 507), *Inhoffen, Zühlsdorff (B.* **74** [1941] 604, 614 Anm. 16), *Djerassi, Scholz* (J. org. Chem. **13** [1948] 697, 705) und *Hershberg, Rubin, Schwenk* (J. org. Chem. **15** [1950] 292, 297) als 3-Hydroxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebene Verbindung ist als 1-Hydroxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (s. u.) zu formulieren (*Dreiding, Voltman*, Am. Soc. **76** [1954] 537; *Caspi, Wittstruck, Grover*, Chem. and Ind. **1962** 1716).

3-Methoxy-17-oxo-1.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{26}O_2$.

(8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-1.13c-dimethyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-1-methyl-östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-1-methylestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

Über diese Verbindung (Krystalle, F: 128,5–129,5° [unkorr.]; $[\alpha]_D^{24.5}$: +237,2° [$CHCl_3$]; λ_{max} [A.]: 279,5 m μ und 286,5 m μ) s. *Takeda et al.*, Chem. pharm. Bl. **13** [1965] 687, 690; s. a. *Dreiding, Pummer, Tomaszewski*, Am. Soc. **75** [1953] 3159, 3161; *Bailey et al.*, Soc. **1961** 4535, 4543.

Eine von *Djerassi, Scholz* (J. org. Chem. **13** [1948] 697, 705) als 3-Methoxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) beschriebene Verbindung ist als 1-Methoxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (S. 1204) zu formulieren (s. die entsprechenden Angaben im vorangehenden Artikel).

1-Hydroxy-17-oxo-4.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$.

(8*R*)-1-Hydroxy-17-oxo-4.13c-dimethyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 1-Hydroxy-17-oxo-4.13-dimethyl-gona-trien-(1.3.5(10)), 1-Hydroxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 1-Hydroxy-4-methyl-östratrien-(A)-on-(17), 1-Hydroxy-19(10→4)-abeo-androstatrien-(1.3.5(10))-on-(17), 1-hydroxy-4-methylestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{19}H_{24}O_2$, Formel V (R = H).

Über die Konstitution und Konfiguration dieser früher als 3-Hydroxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) angesehenen Verbindung s. *Dreiding, Voltman*, Am. Soc. **76** [1954] 537; *Caspi, Wittstruck, Grover*, Chem. and Ind. **1962** 1716.

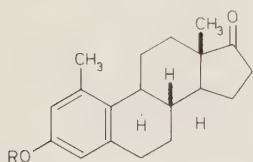
B. Durch Erhitzen von Androstadien-(1.4)-dion-(3.17) mit Acetanhydrid und Toluolsulfonsäure-(4) und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Djerassi*,

Scholz, J. org. Chem. **13** [1948] 697, 705). In mässiger Ausbeute beim Behandeln von Androstadien-(1.4)-dion-(3.17) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH oder äthanol. KOH (Schering A.G., D.R.P. 752 752 [1939]; D.R.P. Org. Chem. **3** 507; Inhoffen, Zühlendorf, B. **74** [1941] 604, 614 Anm. 16; Dj., Scholz). Neben (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) beim Erhitzen von Androstadien-(1.4)-dion-(3.17) unter Kohlendioxyd auf 340° bis 350° (Hershberg, Rubin, Schwenk, J. org. Chem. **15** [1950] 292, 297; s. a. Schering A.G., D.R.P. 751 739 [1935]; D.R.P. Org. Chem. **3** 670).

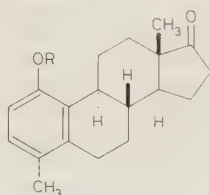
Nadeln (aus Ae. + PAe., aus Me. oder aus A.); F: 251—254° (Chinn, Dodson, J. org. Chem. **24** [1959] 879), 251—253° (He., Ru., Schw.), 249—251 (Dj., Scholz). $[\alpha]_{D}^{25}$: +227,5°; $[\alpha]_{D}^{25}$: +292,4°; $[\alpha]_{D}^{25}$: +348,4° [jeweils in Dioxan; c = 1] (He., Ru., Schw.); $[\alpha]_{D}^{25}$: +271,6° [CHCl₃; c = 0,5] (Dj., Scholz). UV-Absorptionsmaximum (A.): 282,5 mμ (Dj., Scholz). In 5%ig. wss. Alkalilauge fast unlöslich (Djerassi et al., Am. Soc. **72** [1950] 4540, 4541).

Bei kurzem Erwärmen mit LiAlH₄ in Äther entsteht 4-Methyl-östratrien-(1.3.5(10))-diol-(1.17β) (Dj., Scholz).

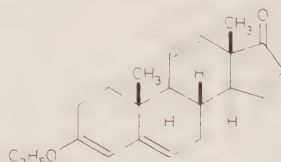
Benzoyl-Derivat (F: 237,5—238,7°; $[\alpha]_{D}^{25}$: +180,1° [Dioxan]); He., Ru., Schw., l. c. S. 298.



IV



V



VI

1-Methoxy-17-oxo-4,13-dimethyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{26}O_2$.

(8R)-1-Methoxy-17-oxo-4,13c-dimethyl-(8rH,9tH,14tH)-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 1-Methoxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 1-Methoxy-4-methyl-östratrien-(A)-on-(17), 1-methoxy-4-methylestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (S. 1203) mit Dimethylsulfat und wss.-äthanol. NaOH (Djerassi, Scholz, J. org. Chem. **13** [1948] 697, 705).

Kristalle (aus Hexan); F: 117—118° [korrr.]. $[\alpha]_{D}^{25}$: +297° [CHCl₃; c = 0,5].

3-Hydroxy-17-oxo-10,13-dimethyl-2,7,8,9,10,13,14,15,16,17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{24}O_2$.

3-Äthoxy-17-oxo-10,13-dimethyl-2,7,8,9,10,13,14,15,16,17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{28}O_2$.

(10R)-3-Äthoxy-17-oxo-10r,13c-dimethyl-(8cH,9tH,14tH)-2,7,8,9,10,13,14,15,16,17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Äthoxy-17-oxo-10,13-dimethyl-gonatrien-(3.5.11), 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-on-(17), 3-ethoxyandrosta-3,5,11-trien-17-one $C_{21}H_{28}O_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von Androstadien-(4.11)-dion-(3.17) mit Orthoameisensäure-triäthylester in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. H₂SO₄ (Meystre, Wettstein, Helv. **32** [1949] 1978, 1991).

Kristalle (aus Acn. + Diisopropyläther); F: 156—166° [korrr.]. $[\alpha]_{D}^{25}$: -19,5° [CHCl₃; c = 1].

Beim Behandeln mit LiAlH₄ in Äther bildet sich 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-ol-(17β). Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther und anschliessend mit Eis und wss. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. HCl entsteht 17β-Hydroxy-17α-methyl-androstadien-(4.11)-on-(3). Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-on-(17) und Kaliumisoamylat in Isoamylalkohol und Toluol unter Stickstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. HCl wird 17-Hydroxy-17βH-pregnadien-(4.11)-in-(20)-on-(3) erhalten.

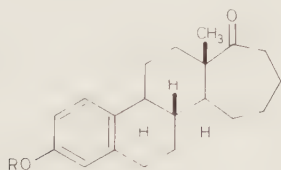
10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_2$

2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-4bH-cyclohepta[a]phenanthren $C_{20}H_{26}O_2$.

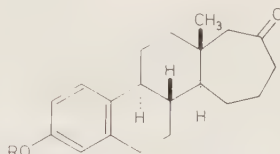
(4b*S*)-2-Hydroxy-7-oxo-6a*t*-methyl- (4b*rH*.11a*cH*.11b*tH*)-5.6.6a.7.8.9.10.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-4b*H*-cyclohepta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17b), 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(A)-on-(17b), 3-hydroxy-D-dihomoestra-1,3,5(10)-trien-17b-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel VII (R = H).

Eine als D-Dihomo-östron bezeichnete Verbindung (Nadeln [aus A.]; F: 290–292° [korrr.; evakuierte Kapillare; nach Sublimation im Hochvakuum bei 200°]; $[\alpha]_D$: –34,8° [Dioxan; c = 0,5]), für die diese Formel und die des 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17a) (Formel VIII [R = H]) in Betracht kommen, ist bei der Hydrierung von 17aβ-Hydroxy-3-acetoxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-carbonitril-(17aα) („D-Homo-östron-cyanhydrin-acetat“) in Essigsäure an Platin, Behandlung des Reaktionsprodukts in wss. Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ bei 0° und Behandlung des gebildeten 3-Acetoxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-ons-(17b oder 17a) $C_{22}H_{28}O_3$ (Formel VII oder VIII [R = CO-CH₃]; Krystalle [aus E. + Hexan]; F: 149–151° [korrr.; evakuierte Kapillare]; $[\alpha]_D$: –37,1° [Dioxan; c = 0,7]) mit methanol. KOH unter Erhitzen erhalten worden (Goldberg, Studer, Helv. **25** [1942] 1556, 1559, 1560).

Überführung in ein Oxim $C_{20}H_{27}NO_2$ (3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17b oder 17a)-oxim; Krystalle [nach Sublimation im Hochvakuum bei 140°]; F: 174–176° [korrr.; evakuierte Kapillare]); Go., St.



VII



VIII

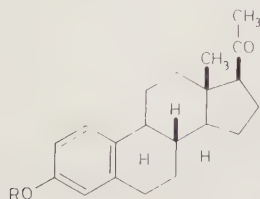
3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{26}O_2$.

(8*S*)-3-Hydroxy-13*c*-methyl-17*c*-acetyl- (8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-methyl-17β-acetyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20), 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(A)-on-(20), 3-Hydroxy-17β-acetyl-östratrien-(1.3.5(10)), 3-hydroxy-19-norpregna-1,3,5(10)-trien-20-one $C_{20}H_{26}O_2$, Formel IX (R = H).

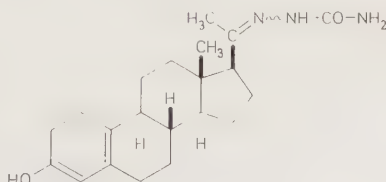
B. Durch Hydrierung von 3-Hydroxy-19-nor-pregnatetraen-(1.3.5(10).16)-on-(20) in wss.-äthanol. NaOH an Raney-Nickel (Velluz, Muller, Bl. **1950** 166, 168; s. a. Velluz, Muller, C. r. **226** [1948] 411).

Krystalle (aus A., Acn. oder E.); F: 254° [Block] (Ve., Mu., Bl. **1950** 168), 248–250° [unkorr.] (Sondheimer, Velasco, Rosenkranz, Am. Soc. **77** [1955] 5673, 5675), 247–249° [korrr.; Kofler-App.] (Djerassi et al., Am. Soc. **73** [1951] 1523, 1526). $[\alpha]_D^{20}$: +159° [CHCl₃] (Dj. et al.); $[\alpha]_D$: +164° [CHCl₃] (Mills, Ringold, Djerassi, Am. Soc. **80** [1958] 6118, 6120); $[\alpha]_D$: +151° [CHCl₃; c = 0,5] (Ve., Mu., Bl. **1950** 168). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 222 mμ und 280 mμ); Ve., Mu., Bl. **1950** 166, 167; Dj. et al.

Benzoyl-Derivat (F: 170–172° [Block]; $[\alpha]_D$: +110° [CHCl₃]): Ve., Mu., Bl. **1950** 168; Semicarbazon s. S. 1206.



IX



X

3-Acetoxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]^zphenanthren $C_{22}H_{28}O_3$.

(8*S*)-3-Acetoxy-13c-methyl-17c-acetyl-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20), 3-Acetoxy-19-nor-pregnatrien-(A)-on-(20), 3-acetoxy-19-norpregna-1,3,5(10)-trien-20-one $C_{22}H_{28}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Aus 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20) (Velluz, Muller, Bl. 1950 166, 168; Djerassi et al., Am. Soc. 73 [1951] 1523, 1526).

Krystalle (aus Acn. + Hexan) (Dj. et al.). F: 107—109° [korr.; Kofler-App.] (Dj. et al.), 108° [Block] (Ve., Mu.). $[\alpha]_D^{20}$: + 126,5° [CHCl₃] (Dj. et al.).

3-Hydroxy-13-methyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{29}N_3O_2$.

(8*S*)-3-Hydroxy-13c-methyl-17c-[1-semicarbazono-äthyl]-(8*R*H.9*H*.14*H*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-19-nor-pregna^ztrien-(1.3.5(10))-on-(20)-semicarbazone, 3-hydroxy-19-norpregna-1,3,5(10)-trien-20-one semicarbazone $C_{21}H_{29}N_3O_2$, Formel X.

B. Aus 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20) (Velluz, Muller, Bl. 1950 166, 168).

F: 260° [Block].

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{28}O_2$

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra^zdecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{28}O_2$.

(10*R*)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-äthynyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetra^zdecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -äthinylenon-(4), 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3), 17-hydroxy-17 β H-pregnen-4-en-20-yn-3-one $C_{21}H_{28}O_2$, Formel XI (R = H) (in der Literatur auch als Pregnen^zinolon, als 17-Äthynyl-testosteron und als Äthisteron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen einer Äthanol. Lösung von 3-Äthoxy-17 β H-pregnadien-(3.5)-in-(20)-ol-(17) mit wss. HCl (Inhoffen, Köster, B. 72 [1939] 595). Durch Behandeln von 3.3-Äthylendioxy-17 β H-pregnen-(5)-in-(20)-ol-(17) mit wss. Säure (CIBA, Schweiz. P. 235 482, 235 483 [1938]). Aus 17 β H-Pregnen-(5)-in-(20)-diol-(3 β .17) durch Erhitzen mit Aceton und Aluminiumisopropylat in Benzol (Inhoffen et al., B. 71 [1938] 1024, 1031; s. a. Schering Corp., U.S.P. 2 323 911 [1937]), mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Squibb & Sons, U.S.P. 2 288 854 [1941]), mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Benzol (Ruzicka, Hofmann, Meldahl, Helv. 21 [1938] 371, 373) oder mit Aceton und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol (CIBA, D.R.P. 701 515 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 520; U.S.P. 2 272 131 [1938]) sowie durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure und mit CrO₃ (1 Mol) in Essigsäure und anschließendes Erwärmen mit Zink-Pulver (CIBA, D.R.P. 701 515; U.S.P. 2 272 131). Aus 17 β H-Pregnen-(5)-in-(20)-diol-(3 β .17) in Äthanol enthaltendem Hefe-Wasser bei der Einwirkung von Micrococcus dehydrogenans unter Belüftung bei 35° (Ercoli, Biochim. Therap. sperim. 28 [1941] 125, 129).

Krystalle (aus CHCl₃ + A. oder aus E.) (Inhoffen et al., B. 71 [1938] 1024, 1031; Ruzicka, Hofmann, Meldahl, Helv. 21 [1938] 371, 373). F: 277,5° (Pesce, Herbain, Bl. 1948 104), 274—276° [korr.; evakuierte Kapillare] (Ruzicka, Meldahl, Helv. 21 [1938] 1760, 1768), 270—272° [korr.] (Ru., Ho., Me., l. c. S. 373), 265—267° [unkorr.] (Inhoffen, Köster, B. 72 [1939] 595, 596). $[\alpha]_D^{20}$: + 22,5° [Dioxan; c = 1] (Ru., Ho., Me., l. c. S. 373), $[\alpha]_D$: + 21,5° [Dioxan] (In. et al.); $[\alpha]_D$: + 23° [Dioxan; c = 1] (Pe., He.), + 22° [A.] (Ruzicka, Hofmann, Meldahl, Helv. 21 [1938] 597, 599). UV-Spektrum (CHCl₃): In. et al., l. c. S. 1028; UV-Absorptionsmaximum (A.): 238,5 m μ (Ru., Ho., Me., l. c. S. 371).

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform und Essigsäure mit Brom (2 Mol) in geringe Mengen HBr enthaltender Essigsäure, anfangs bei 3°, und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Kaliumacetat in Äthanol bildet sich eine Verbindung vom F: 204—206° (Schering A.G., D.R.P. 744 995 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 3 718), die vielleicht als

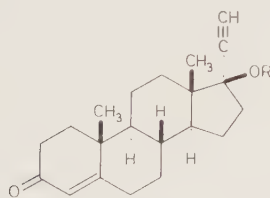
17-Hydroxy-3-acetoxy-17 β H-pregnadien-(2.5)-in-(20)-on-(4) zu formulieren ist (vgl. die Bildung von 3-Acetoxy-cholestadien-(2.5)-on-(4) aus Cholesten-(4)-on-(3) über 2 α .6 β -Dibrom-cholesten-(4)-on-(3) [s. *Ch. W. Shoppee*, Chemistry of the Steroids, 2. Aufl. [London 1964] S. 91, 92]). Überführung von 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) in 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.20)-on-(3) durch partielle Hydrierung in mit Piperidin versetztem Pyridin an Palladium/Calciumcarbonat: *Ruzicka, Müller*, *Helv.* **22** [1939] 755, 756; s. a. *CIBA*, Schweiz. P. 240351 [1940]. Bei 15-stdg. Behandeln mit HgO, Essigsäure und Acetanhydrid unter Zusatz von Borfluorid-ätherat (*Ruzicka, Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 1760, 1768) sowie bei 26-stdg. Schütteln mit Quecksilber(II)-acetat (2 Mol) in Äthanol oder Äthylacetat (*Ruzicka, Goldberg, Hunziker*, *Helv.* **22** [1939] 707, 714, 715) entsteht 17-Acetoxy-17 β H-pregnen-(4)-dion-(3.20) (über diese Verbindung s. *Shoppee, Prins*, *Helv.* **26** [1943] 185, 194). Bei 4-tägigem Erwärmen von 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) mit der Quecksilber(II)-Verbindung des Toluol-sulfonsäure-(4)-amids in Äthanol bildet sich 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*Goldberg, Aeschbacher, Hardegger*, *Helv.* **26** [1943] 680, 685). Beim 24-stdg. Erwärmen mit der Quecksilber-Verbindung des Acetamids in wasserfreiem Äthanol, anschliessenden Behandeln mit Na₂S in wss. Äthanol und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Essigsäure wird Pregnadien-(4.16)-dion-(3.20) erhalten (*CIBA*, F.P. 876213 [1942]).

Beim Erhitzen mit wasserhaltiger Ameisensäure entsteht 17.17a-Dimethyl-D-homo-18-nor-androstetetraen-(4.13.15.17)-on-(3) (*Inhoffen et al.*, *B.* **71** [1938] 1024, 1032; *Hershberg et al.*, *Am. Soc.* **73** [1951] 5073, 5076); beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure und geringen Mengen Toluol-sulfonsäure-(4) werden ausserdem geringe Mengen Pregnadien-(4.16)-dion-(3.20) erhalten (*Dvolaitzky, Giroud, Jacques*, *Bl.* **1963** 62, 68).

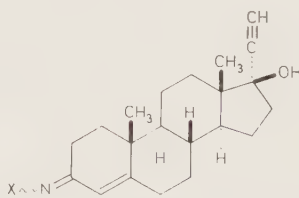
Verwendung als orales Gestagen sowie Handelsnamen (z. B. Proluton-C, Oralutin): *Ch. W. Shoppee*, Chemistry of the Steroids, 2. Aufl. [London 1964] S. 186; *M. Negwer*, Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma, 3. Aufl. [Berlin 1967] Nr. 2833; *Merck Index*, 8. Aufl. [Rahway, N.J. 1968] S. 428; *H. Ippen*, Index Pharmacorum [Stuttgart 1968] S.252, 255; *Fritsch* in *G.Ehrhart, H. Ruschig*, Arzneimittel, Bd. 1 [Weinheim 1968] S. 944, 946.

Oxim und Semicarbazon s. S. 1208.

Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von Molybdatophosphorsäure: *Heard, Sobel*, *J. biol. Chem.* **165** [1946] 687, 689, 690. Farbreaktion beim Behandeln mit 1.3-Dinitrobenzol und wss.-äthanol. KOH: *McCullagh, Schneider, Emery*, *Endocrinology* **27** [1940] 71, 77; *Zimmermann*, Vitamine Hormone **5** [1952] 152, 164. Polarographische Bestimmung: *Sartori, Bianchi*, *G.* **74** [1944] 8, 12.



XI



XII

17-Acetoxy-3-oxo-10,13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₃H₃₀O₃.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-äthynyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Acetoxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3), 17-acetoxy-17 β H-pregn-4-en-20-yn-3-one C₂₃H₃₀O₃, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 1760, 1768).

Kristalle (aus Ae. + Pentan). F: 167–168° [korrigiert; evakuierte Kapillare]. UV-Spektrum (A.): *Ru., Me.*, l. c. S. 1762.

Beim Behandeln einer Lösung in *tert*-Butylalkohol mit *N*-Brom-acetamid (2,5 Mol) und Natriumacetat in wss. Essigsäure bildet sich 21.21-Dibrom-17-acetoxy-17 β H-pregnen-(4)-dion-(3.20) (*Salamon, Reichstein*, *Helv.* **30** [1947] 1616, 1633). Bei 26-stdg. Schütteln mit Quecksilber(II)-acetat (2 Mol) in Äthylacetat entsteht 17-Acetoxy-17 β H-pregn-

en-(4)-dion-(3.20) (*Ruzicka, Goldberg, Hunziker*, *Helv.* **22** [1939] 707, 715; über die Konstitution s. *Shoppee, Prins*, *Helv.* **26** [1943] 185, 194).

17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{29}NO_2$.

(**10R**)-17c-Hydroxy-3-hydroxyimino-10r.13c-dimethyl-17t-äthynyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3)-oxim, 17-hydroxy-17 β H-pregn-4-en-20-yn-3-one oxime $C_{21}H_{29}NO_2$, Formel XII (X = OH).

B. Aus 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) (*Ruzicka, Hofmann, Meldahl*, *Helv.* **21** [1938] 371, 373).

Kristalle (aus wss. A.); F: 234—235° [korrr.; Zers.].

17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{31}N_3O_2$.

(**10R**)-17c-Hydroxy-3-semicarbazono-10r.13c-dimethyl-17t-äthynyl-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3)-semicarbazon, 17-hydroxy-17 β H-pregn-4-en-20-yn-3-one semicarbazone $C_{22}H_{31}N_3O_2$, Formel XII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus 17-Hydroxy-17 β H-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) (*Inhoffen et al.*, *B.* **71** [1938] 1024, 1032).

Kristalle (aus Acn.); F: 230—231° [unkorr.; Zers.].

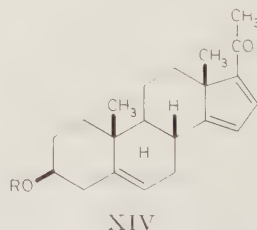
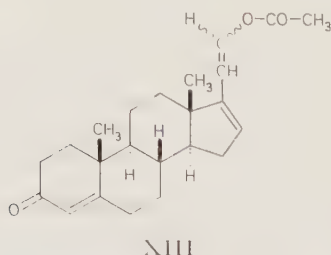
3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-hydroxy-vinyl]-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-hydroxy-vinyl]- $\Delta^{4,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{21}H_{28}O_2$.

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-acetoxy-vinyl]- $\Delta^{4,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{23}H_{30}O_3$.

(**10R**)-3-Oxo-10r.13c-dimethyl-17-[2 ξ -acetoxy-vinyl]- $\Delta^{4,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2 ξ -acetoxy-vinyl]-gonadien-(4.16), 21 ξ -Acetoxy-pregnatrien-(4.16.20)-on-(3), 21 ξ -acetoxypregna-4,16,20-trien-3-one $C_{23}H_{30}O_3$, Formel XIII, vom F: 194°.

B. Durch Erhitzen von 3-Oxo-pregnadien-(4.17(20)seqtrans)-al-(21) oder von 17-Hydroxy-3-oxo-17 β H-pregnen-(4)-al-(21) mit Essigsäure und Acetanhydrid unter Stickstoff, im zweiten Fall neben einer vermutlich stereoisomeren Verbindung $C_{23}H_{30}O_3$ (?) (Nadeln [aus Me.]; F: 262—264° [korrr.]; nicht rein erhalten) (*Miescher, Wettstein, Scholz*, *Helv.* **22** [1939] 894, 905).

Blättchen (aus Me.); F: 192—194° [korrr.].



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{28}O_2$.

(**10R**)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(8cH.9tH)-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-gonatrien-(5.14.16), 3 β -Hydroxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20), 3 β -hydroxypregna-5,14,16-trien-20-one $C_{21}H_{28}O_2$, Formel XIV (R = H).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 3 β -Acetoxy-androstatrien-(5.14.16)-carbonitril-(17)

mit Methylmagnesiumbromid in Äther. Versetzen des Reaktionsgemisches mit Essigsäure bei -10° und anschließendes Erhitzen mit Wasser (Plattner, Heusser, Segre, Helv. **31** [1948] 249, 254).

Nadeln (aus Me.); F: $186-187^\circ$ [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D^{25}$: $+359^\circ$ bzw. $+360^\circ$ [CHCl_3 ; c = 0,5 bzw. c = 0,2]. UV-Spektrum (λ_{max} : 307 m μ): Pl., Heu., Se., l. c. S. 252.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat entsteht 3 β -Hydroxy-14 β .17 β H-pregnen-(5)-on-(20) (Pl., Heu., Se., l. c. S. 255).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-acetyl-(8cH.9H)-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20), 3 β -acetoxypregna-5,14,16-trien-20-one $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃).

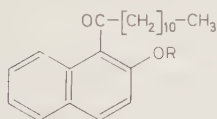
B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20) mit Acetanhydrid und Pyridin (Plattner, Heusser, Segre, Helv. **31** [1948] 249, 255).

Nadeln (aus Me.); F: $153-154^\circ$ [korr.; evakuierte Kapillare; durch Sublimation im Hochvakuum bei 140° gereinigtes Präparat]. $[\alpha]_D^{25}$: $+369^\circ$ [CHCl_3 ; c = 0,5].

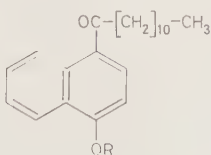
12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$

2-Hydroxy-1-lauroyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1), 2'-hydroxy-1'-dodecanonaphthone $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Formel I (R = H).

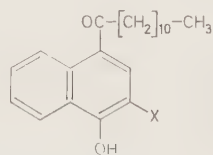
Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung¹⁾ (Krystalle [aus A.]; F: $95-96^\circ$; 4-Nitro-phenylhydrazon $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3$, rote Nadeln [aus A.], F: $165-166^\circ$) ist beim Erhitzen von Naphthol-(2) mit Laurinsäure und ZnCl_2 auf 180° erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink, wss. HCl und Äthanol in eine als 1-Dodecyl-naphthol-(2) angesehene Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}$ (Tafeln [aus A.]; F: $65-66^\circ$), durch Erwärmen mit Dimethylsulfat, K_2CO_3 und Aceton in eine als 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) (Formel I [R = CH₃]) angesehene Verbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (Nadeln [aus PAe.]; F: $54-55^\circ$), durch Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und K_2CO_3 in Aceton und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit äthanol. Alkalilauge in eine als [1-Lauroyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Formel I [R = CH₂-COOH]) angesehene Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (Krystalle [aus A.]; F: $47-48^\circ$; 4-Nitro-phenylhydrazon $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5$, rote Tafeln [aus A.], F: $200-201^\circ$), durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° in eine Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (F: $69-70^\circ$; vielleicht 1-Oxo-3-methyl-2-decyl-1H-benzo[f]chromen) übergeführt worden (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] **23** [1946] 341, 345).



I



II



111

4-Hydroxy-1-lauroyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1), 4'-hydroxy-1'-dodecanonaphthone $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) (F: 53°) mit Pyridinhydrochlorid (Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 825).

Krystalle [aus Bzn.]; F: 88° . In wss. NaOH löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (Buu-Hoi, La.).

Eine ebenfalls als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) beschriebene Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: $146-147^\circ$; in Alkalilaugen löslich; mit FeCl_3 in Äthanol unter

¹⁾ Bezüglich der Konstitution vgl. die analog hergestellte, als 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) angesehene Verbindung (S. 1214).

Rotviolettfrärbung reagierend; 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{28}H_{35}N_3O_3$, rote Krystalle, F: 199–200°) ist beim Erhitzen einer als 1-Hydroxy-4-lauroyl-naphthoesäure-(2) angesehenen Verbindung (F: 209–210°) sowie beim Behandeln von Naphthol-(1) mit Lauroylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol, in diesem Fall neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) (s. u.), erhalten und durch Behandeln mit Brom in Essigsäure in eine als 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) (Formel III [X = Br]) angesehene Verbindung $C_{22}H_{29}BrO_2$ (gelbliche Krystalle [aus A.]; F: 170–171°), durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Essigsäure in eine als 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) (Formel III [X = NO_2]) angesehene Verbindung $C_{22}H_{29}NO_4$ (rötliche Krystalle; F: 160–161°), durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Dodecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung $C_{22}H_{32}O$ (Krystalle [aus A.]; F: 203–204°; mit $FeCl_3$ in Äthanol keine Färbung gebend) übergeführt worden (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 332, 337, 338, 342). Überführung in 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) durch Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ sowie in 2-Oxo-4-methyl-2H-benzo[h]chromen durch Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und wss. H_2SO_4 (73 %ig): De., Wa., l. c. S. 343.

4-Methoxy-1-lauroyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1), 4'-methoxy-1'-dodecanonaphthone $C_{23}H_{32}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Lauroylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. 20 [1955] 823, 825).

Krystalle (aus PAe.); F: 53°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (Buu-Hoi, La.).

Eine ebenfalls als 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) beschriebene Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 111–112°) ist beim Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Lauroylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 39, 41) sowie beim Erwärmen des im vorangehenden Artikel beschriebenen, als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) angesehenen Präparats vom F: 146–147° mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 338, 342) erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Methoxy-1-dodecyl-naphthalin angesehene Verbindung $C_{23}H_{34}O$ (Blättchen [aus A.]; F: 165–166°) übergeführt worden (De., Wa., Pr. Indian Acad. [A] 13 41).

1-Hydroxy-2-lauroyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1), 1'-hydroxy-2'-dodecanonaphthone $C_{23}H_{30}O_2$, Formel IV (R = H).

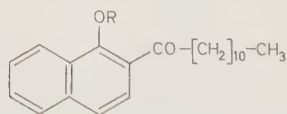
B. Durch Erwärmen von Naphthol-(1) mit Laurinsäure und Borfluorid-ätherat (Fawaz, Fieser, Am. Soc. 72 [1950] 996, 998). Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit Laurinsäure und $ZnCl_2$ auf 180° (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 12 [1940] 507, 512).

Krystalle (aus A. oder Hexan); F: 75–77° (Fa., Fie.), 74–75° (De., Wa., Pr. Indian Acad. [A] 12 512). In Alkalilauge fast unlöslich (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 332, 337, 338, 342).

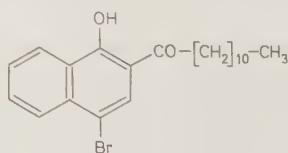
Überführung in eine als 2-Dodecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung (Nadeln [aus Hexan]; F: 150–151°; mit $FeCl_3$ in Äthanol keine Färbung gebend) durch Erhitzen einer äthanol. Lösung mit amalgamiertem Zink und wss. HCl: De., Wa., Pr. Indian Acad. [A] 12 512. Überführung in 2,4-Dilauroyl-naphthol-(1) durch Behandlung mit Lauroylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol: Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 389, 391.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 135–136°): De., Wa., Pr. Indian Acad. [A] 12 512.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (De., Wa., Pr. Indian Acad. [A] 12 512).



IV



V

1-Methoxy-2-lauroyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1), 1'-methoxy-2'-dodecanonaphthone $C_{23}H_{32}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 512). Blättchen (aus A.); F: 37—38°.

4-Brom-1-hydroxy-2-lauroyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-dodecanonaphthone $C_{22}H_{29}BrO_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) mit Brom in Essigsäure (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 512). Gelbe Nadeln (aus Hexan); F: 65—66°.

6-Hydroxy-2-lauroyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) $C_{22}H_{30}O_2$, Formel VI ($R = H$).

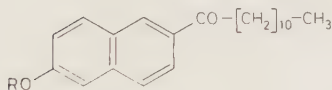
6-Methoxy-2-lauroyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1), 6'-methoxy-2'-dodecanonaphthone $C_{23}H_{32}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Lauroylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol bei Raumtemperatur (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 387).

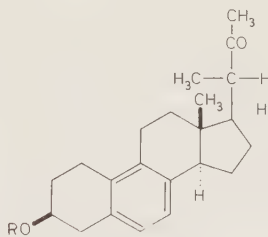
Kristalle (aus A.); F: 97—98°.

Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl ist 6-Methoxy-2-dodecyl-naphthalin $C_{23}H_{34}O$ (Tafeln [aus A.]; F: 47—48°) erhalten worden.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 220—221°): *De., Wa.*



VI



VII

3-Hydroxy-13-methyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{22}H_{30}O_2$.

(13*R*)-3*c*-Hydroxy-13*r*-methyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(14*H*)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-13-methyl-17β-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-propyl]-gonatrien-(5.7.9), 3β-Hydroxy-19.24-dinor-cholatrien-(5.7.9)-on-(22), 3β-Hydroxy-19.24-dinor-cholatrien-(B)-on-(22), 3β-hydroxy-19,24-dinorchola-5,7,9-trien-22-one $C_{22}H_{30}O_2$, Formel VII ($R = H$).

B. Durch 3-tägiges Behandeln von 3β-Acetoxy-22-methyl-19.24-dinor-cholatetraen-(5.7.9.22) mit OsO_4 in Äther, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na_2SO_3 in wss. Äthanol, Behandeln des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Perjodsäure in Äther und Methanol bei 15° und anschließende Hydrolyse (*Jacobsen*, Am. Soc. **65** [1943] 1789, 1792).

Tafeln (aus wss. Acn.); F: 177—181° [korr.]. $[\alpha]_D^{19}$: -22° [$CHCl_3$; $c = 1$].

3-Acetoxy-13-methyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{24}H_{32}O_3$.

(13*R*)-3*c*-Acetoxy-13*r*-methyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-propyl]-(14*H*)-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-19.24-dinor-cholatrien-(5.7.9)-on-(22), 3β-Acetoxy-19.24-dinor-cholatrien-(B)-on-(22), 3β-acetoxy-19,24-dinorchola-5,7,9-trien-22-one $C_{24}H_{32}O_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 3β-Hydroxy-19.24-dinor-cholatrien-(5.7.9)-on-(22) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Jacobsen*, Am. Soc. **65** [1943] 1789, 1792).

Blättchen (aus wss. Me.); F: 148—152° [korr.].

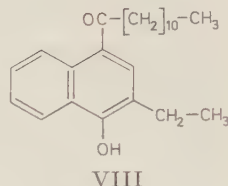
13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{34}O_2$

1-Hydroxy-2-äthyl-4-lauroyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1), 3'-ethyl-4'-hydroxy-1'-dodecanonaphthone $C_{24}H_{34}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 2-Äthyl-naphthol-(1) mit Lauroylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 332, 336). Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) mit amalgamiertem Zink und wss. HCl (*De., Wa.*).

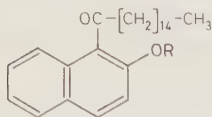
Tafeln (aus A.); F: 53–54°.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 120–121°): *De., Wa.*

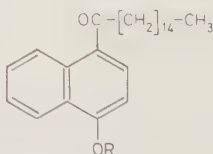
14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{38}O_2$

2-Hydroxy-1-palmitoyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1), 2'-hydroxy-1'-hexadecanonaphthone $C_{26}H_{38}O_2$, Formel IX (R = H).

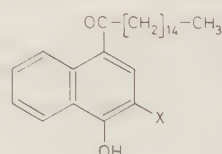
Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung¹⁾ (Krystalle [aus A.]; F: 115° bis 116°; mit $FeCl_3$ in Äthanol keine Färbung gebend; 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{32}H_{43}N_3O_3$, rote Blättchen [aus A.]; F: 195–196°) ist beim Erhitzen von Naphthol-(2) mit Palmitinsäure und $ZnCl_2$ auf 180° erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink, wss. HCl und Äthanol in eine als 1-Hexadecyl-naphthol-(2) angesehene Verbindung $C_{26}H_{40}O$ (Tafeln [aus A.]; F: 70–71°), durch Erwärmen mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton in eine als 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) (Formel IX [R = CH_3]) angesehene Verbindung $C_{27}H_{40}O_2$ (Nadeln [aus PAc.]; F: 68–69°), durch Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und K_2CO_3 in Aceton und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Kp: 263°) mit Äthanol. Alkalilauge in eine als [1-Palmitoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Formel IX [R = CH_2-COOH]) angesehene Verbindung $C_{28}H_{40}O_4$ (Tafeln [aus A.]; F: 64–65°; 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{34}H_{45}N_3O_5$, rote Blättchen [aus A.], F: 210–211°), durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° in eine Verbindung $C_{28}H_{38}O_2$ (F: 73–74°; vielleicht 1-Oxo-3-methyl-2-tetradecyl-1H-benzo[f]chromen) übergeführt worden (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **23** [1946] 341, 343, 344).



IX



X



XI

4-Hydroxy-1-palmitoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1), 4'-hydroxy-1'-hexadecanonaphthone $C_{26}H_{38}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) (F: 68°) mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi, Lavit*, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 825).

Krystalle (aus Bzn.); F: 89° (*Buu-Hoi, La.*).

Eine ebenfalls als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) beschriebene Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 180–181°; in Alkalilaugen löslich; mit $FeCl_3$ in Äthanol unter Rotviolett-färbung reagierend; 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{32}H_{43}N_3O_3$, rötliche Nadeln [aus A.], F: 250–251°) ist beim Erhitzen einer als 1-Hydroxy-4-palmitoyl-naphthoesäure-(2) angesehenen Verbindung (F: 240–241°) sowie beim Behandeln von Naphthol-(1) mit Palmitoylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol, in diesem Fall neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) (S. 1213), erhalten und durch Behandeln mit Brom in Essigsäure in eine als 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) (Formel XI [X = Br]) angesehene Verbindung $C_{26}H_{37}BrO_2$ (gelbliche Krystalle [aus A.];

¹⁾ Siehe S. 1209 Anm.

F: 230–231°), durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Essigsäure in eine als 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) (Formel XI [X = NO₂]) angesehene Verbindung C₂₆H₃₇NO₄ (rötliche Krystalle [aus A.]; F: 215–216°), durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Hexadecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung C₂₆H₄₀O (Krystalle [aus A.]; F: 250–251°) übergeführt worden (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **24** [1946] 332, 337, 338, 340, 341).

4-Methoxy-1-palmitoyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1), 4'-methoxy-1'-hexadecanonaphthone C₂₇H₄₀O₂, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Palmitoylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, Lavit*, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 825).

Krystalle (aus PAe.); F: 68° (*Buu-Hoi, La.*).

Eine ebenfalls als 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) beschriebene Verbindung (Krystalle; F: 129–130°) ist beim Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Palmitoylchlorid und ZnCl₂ in Nitrobenzol (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **13** [1941] 39, 41) sowie beim Erwärmen des im vorangehenden Artikel beschriebenen, als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) angesehenen Präparats vom F: 180–181° mit Dimethylsulfat und K₂CO₃ in Aceton (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **24** [1946] 338, 341) erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Methoxy-1-hexadecyl-naphthalin angesehene Verbindung C₂₇H₄₂O (Nadeln [aus A.]; F: 224–225°) übergeführt worden (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A.] **13** 41).

1-Hydroxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1), 1'-hydroxy-2'-hexadecanonaphthone C₂₆H₃₆O₂, Formel XII (R = H).

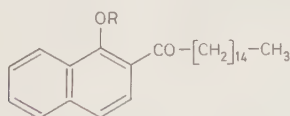
B. Durch Erwärmen von Naphthol-(1) mit Palmitinsäure unter Einleiten von BF₃ (*Buu-Hoi, Séailles*, J. org. Chem. **20** [1955] 606, 608). Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit Palmitinsäure und ZnCl₂ auf 180° (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** [1940] 507, 511). Durch Erhitzen von Palmitinsäure-naphthyl-(1)-ester mit SnCl₄ oder mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (*Futaki*, J. pharm. Soc. Japan **74** [1954] 154, 155; C. A. **1955** 2393).

Krystalle (aus A.) (*De., Wa.*); hellgelbe, blaugrün fluoreszierende Krystalle (aus Acn.) (*Fu.*). F: 84° (*De., Wa.*), 82–83° (*Fu.*), 82° (*Buu-Hoi, Sé.*). In Alkalilaugen fast unlöslich (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **24** [1946] 338, 341).

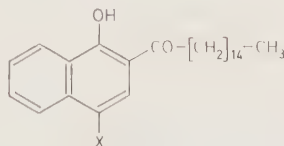
Überführung in eine als 2-Hexadecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung (E III 6 3080) durch Erhitzen einer äthanol. Lösung mit amalgamiertem Zink und wss. HCl: *De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** 511. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° ist eine als 4-Oxo-2-methyl-3-tetradecyl-4H-benzo[h]chromen angesehene Verbindung (F: 89°) erhalten worden (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** 511). Bei 2-tägigem Behandeln mit Palmitoylchlorid und ZnCl₂ in Nitrobenzol entsteht 2,4-Di-palmitoyl-naphthol-(1) (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **24** [1946] 389, 391).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 94–95°): *De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** 511; 2,4-Di-nitro-phenylhydrazon (F: 150,5–151,5°): *Fu.*

Beim Behandeln mit FeCl₃ in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** 511).



XII



XIII

1-Methoxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1), 1'-methoxy-2'-hexadecanonaphthone C₂₇H₄₀O₂, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) mit Dimethylsulfat und K₂CO₃ in Aceton (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A.] **12** [1940] 507, 511).

Nadeln (aus A.); F: 41–42°.

4-Brom-1-hydroxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-hexadecanonaphthone $C_{26}H_{37}BrO_2$, Formel XIII (X = Br).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) mit Brom in Essigsäure (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 12 [1940] 507, 511).

Nadeln (aus Hexan); F: 86—87°.

4-Nitro-1-hydroxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1), 1'-hydroxy-4'-nitro-2'-hexadecanonaphthone $C_{26}H_{37}NO_4$, Formel XIII (X = NO₂).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) mit Salpetersäure (D: 1,5) und Essigsäure (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 12 [1940] 507, 511).

Gelbliche Blättchen (aus Hexan); F: 76—77°.

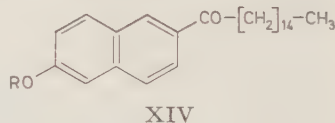
6-Hydroxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) $C_{26}H_{38}O_2$, Formel XIV (R = H).

6-Methoxy-2-palmitoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1), 6'-methoxy-2'-hexadecanonaphthone $C_{27}H_{40}O_2$, Formel XIV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Palmitoylchlorid und ZnCl₂ in Nitrobenzol (Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 24 [1946] 382, 387).

Krystalle (aus A.); F: 105—106°.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 225—226°): De., Wa.



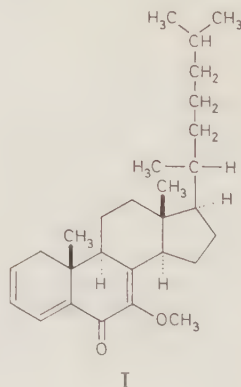
15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{40}O_2$

7-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-6.9.10.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{27}H_{40}O_2$.

7-Methoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-6.9.10.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{42}O_2$.

(10R)-7-Methoxy-6-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]- (9H.14H)-6.9.10.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 7-Methoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17β-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-gonatrien-(2.4.7), 7-Methoxy-cholestatrien-(2.4.7)-on-(6), 7-methoxycholesta-2,4,7-trien-6-one $C_{28}H_{42}O_2$, Formel I.

Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: 119—121°; $\lambda_{\max}$ [A.]: 315 mμ) ist beim Erhitzen von 5.7β-Dibrom-3β-acetoxy-5α-cholestanon-(6) mit Kaliumacetat in Butanol-(1) auf Siedetemperatur und wiederholten Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Methanol erhalten worden (Heilbron et al., Soc. 1938 102, 107).



16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{42}O_2$

2-Hydroxy-1-stearoyl-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1), 2'-hydroxy-1'-octadecanonaphthone $C_{28}H_{42}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen von Naphthol-(2) mit Stearinsäure unter Durchleiten von BF₃ (Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. 20 [1955] 823, 827).

Prismen (aus PAe.); F: 64—65° (Buu-Hoi, La.).

Eine ebenfalls als 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) beschriebene Verbindung $C_{28}H_{42}O_2$ (Nadeln [aus A.]; F: 125—126°; in verd. Alkalilaugen unlöslich; mit FeCl₃ in Äthanol keine Färbung gebend; 4-Nitro-phenylhydrazon (?) $C_{34}H_{47}N_3O_3$, rötliche

Krystalle, F: 260–261°, in der nach *Buu-Hoi, Lavit* (J. org. Chem. **20** [1955] 823, 824) möglicherweise unverändertes Naphthol-(2) vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von Naphthol-(2) mit Stearinsäure und ZnCl_2 auf 180° erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 1-Octadecyl-naphthol-(2) angesehene Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ (Tafeln [aus A.]; F: 75–76°), durch Erwärmen mit Bromessigsäure-äthylester und K_2CO_3 in Aceton und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Kp: 279°) mit Äthanol. Alkalilauge in eine als [1-Stearoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Formel II [$\text{R} = \text{CH}_2\text{-COOH}$]) angesehene Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (Krystalle [aus A.]; F: 66° bis 67°; 4-Nitro-phenylhydrazon $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_5$, F: 220–221°), durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° in eine als 1-Oxo-3-methyl-2-hexadecyl-1H-benzo[f]chromen angesehene Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (F: 79–80°) übergeführt worden (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **23** [1946] 341).

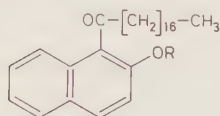
2-Methoxy-1-stearoyl-naphthalin, 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1),

2'-methoxy-1'-octadecanonaphthone $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_2$, Formel II ($\text{R} = \text{CH}_3$).

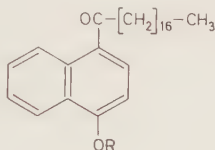
B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) (F: 64–65°) mit Dimethylsulfat und Äthanol. KOH (*Buu-Hoi, Lavit*, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 827).

Blättchen (aus A.); F: 60–61° (*Buu-Hoi, La.*).

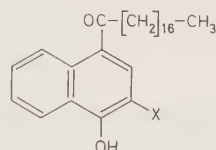
Eine ebenfalls als 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) beschriebene Verbindung (Nadeln [aus PAe.]; F: 72–73°), in der nach *Buu-Hoi, Lavit* (J. org. Chem. **20** [1955] 823, 824) möglicherweise 2-Methoxy-naphthalin vorgelegen hat, ist beim Erwärmen des im vorangehenden Artikel beschriebenen, als 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) angesehenen Präparats vom F: 125–126° mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton erhalten worden (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **23** [1946] 341, 342).



II



III



IV

4-Hydroxy-1-stearoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1), 4'-hydroxy-1'-octadecanonaphthone $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$, Formel III ($\text{R} = \text{H}$).

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) (F: 72–73°) mit Pyridin-hydrochlorid (*Buu-Hoi, Lavit*, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 825).

Krystalle (aus Cyclohexan); F: 90–91° (*Buu-Hoi, La.*).

Eine ebenfalls als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) beschriebene Verbindung (Nadeln [aus A.]; F: 160–161°; mit FeCl_3 in Äthanol unter Rotviolettfärbung reagierend; 4-Nitro-phenylhydrazon $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_3$, gelbrote Krystalle, F: 220° bis 221°) ist beim Erhitzen einer als 1-Hydroxy-4-stearoyl-naphthoesäure-(2) angesehenen Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (F: 230–231°) (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 332, 336) sowie beim Behandeln von Naphthol-(1) mit Stearoylchlorid und ZnCl_2 in Nitrobenzol, in diesem Fall neben 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) (S. 1216) (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 338, 339; s. a. *Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 39, 40) erhalten und durch Behandeln mit Brom in Essigsäure in eine als 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) (Formel IV [$\text{X} = \text{Br}$]) angesehene Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{BrO}_2$ (gelbliche Krystalle; F: 180–181°) (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **24** 340), durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Essigsäure in eine als 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) (Formel IV [$\text{X} = \text{NO}_2$]) angesehene Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ (gelbe Krystalle [aus A.]; F: 175–176°) (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **24** 334, 340), durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Octadecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ (Krystalle [aus A.]; F: 240–241°; mit FeCl_3 in Äthanol keine Färbung gebend) (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **24** 339) übergeführt worden.

4-Methoxy-1-stearoyl-naphthalin, 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1), 4'-methoxy-1'-octadecanonaphthone $C_{29}H_{44}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Stearoylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi, Lavit*, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 825).

Krystalle (aus PAe.); F: 72–73° (*Buu-Hoi, La.*).

Eine ebenfalls als 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) beschriebene Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 125–126°) ist beim Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Stearoylchlorid und ZnCl₂ in Nitrobenzol (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **13** [1941] 39, 40) sowie beim Erwärmen des im vorangehenden Artikel beschriebenen, als 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) angesehenen Präparats vom F: 160–161° mit Dimethylsulfat und K₂CO₃ in Aceton erhalten (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 338, 339) und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 4-Methoxy-1-octadecyl-naphthalin angesehene Verbindung $C_{29}H_{46}O$ (Nadeln [aus A.]; F: 202–203°) übergeführt worden (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **13** 41).

1-Hydroxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1), 1'-hydroxy-2'-octadecanonaphthone $C_{28}H_{42}O_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Erwärmen von Naphthol-(1) mit Stearinsäure unter Einleiten von BF₃ (*Buu-Hoi, Séailles*, J. org. Chem. **20** [1955] 606, 608) oder mit Stearinsäure und Borfluorid-ätherat (*Research Corp.*, U.S.P. 2 589 686 [1950]). Neben geringeren Mengen einer Verbindung $C_{28}H_{42}O_2$ (Nadeln [aus Bzl.]; F: 125°) beim Erhitzen von Naphthol-(1) mit Stearinsäure und ZnCl₂ auf 180° (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 508). Durch Erwärmen von Stearinsäure-naphthyl-(1)-ester mit SnCl₄ oder mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (*Futaki*, J. pharm. Soc. Japan **74** [1954] 154, 156; C. A. **1955** 2393).

Krystalle (aus A. oder aus A. + Dioxan) (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 508; *Research Corp.*); hellgelbe, blaugrün fluoreszierende Krystalle (aus Acn.) (*Fu.*). F: 87° bis 88° (*Research Corp.*), 82° (*Buu-Hoi, Sé.*), 81–82° (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 508). In wss. NaOH fast unlöslich (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 508).

Überführung in eine als 2-Octadecyl-naphthol-(1) angesehene Verbindung (E III 6 3086) durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss.-äthanol. HCl: *De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 510; s. a. *Research Corp.* Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° ist eine als 4-Oxo-2-methyl-3-hexadecyl-4H-benzo[h]chromen angesehene Verbindung $C_{30}H_{42}O_2$ (F: 74°) erhalten worden (*De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 510). Bei 2-tägigem Behandeln mit Stearoylchlorid und ZnCl₂ in Nitrobenzol entsteht 2,4-Distearoyl-naphthol-(1) (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 389).

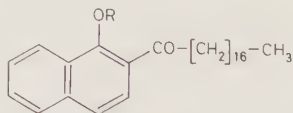
4-Nitro-phenylhydrazon (F: 89–90°): *De., Wa.*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 509; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 148,5–149,5°): *Fu.*

Beim Behandeln mit FeCl₃ in Äthanol (oder in Äthanol und Aceton) tritt eine grüne Färbung auf (*De., Wa.*; *Fu.*).

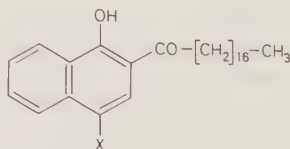
1-Methoxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1), 1'-methoxy-2'-octadecanonaphthone $C_{29}H_{44}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) mit Dimethylsulfat und K₂CO₃ in Aceton (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 509).

Nadeln (aus A.); F: 42–43°.



V



VI

4-Brom-1-hydroxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-octadecanonaphthone $C_{28}H_{41}BrO_2$, Formel VI (X = Br).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) mit Brom in

Essigsäure (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 509).

Nadeln (aus A.); F: 84—85°.

4-Nitro-1-hydroxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1), 1'-hydroxy-4'-nitro-2'-octadecanonaphthone $C_{28}H_{41}NO_4$, Formel VI ($X = NO_2$).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) mit Salpetersäure (D: 1,5) und Essigsäure (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** [1940] 507, 509).

Gelbliche Nadeln (aus Hexan oder PAe.); F: 72° (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **12** 510, **24** [1946] 389, 390).

6-Hydroxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) $C_{28}H_{42}O_2$, Formel VII ($R = H$).

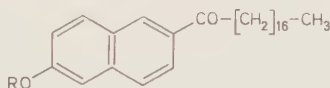
6-Methoxy-2-stearoyl-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1), 6'-methoxy-2'-octadecanonaphthone $C_{29}H_{44}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. In mässiger Ausbeute beim Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Stearoylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Buu-Hoi*, R. **68** [1949] 759, 775).

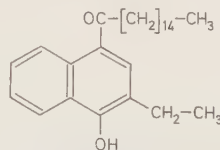
Nadeln (aus A.); F: 82—83°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (*Buu-Hoi*).

Eine ebenfalls als 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) beschriebene Verbindung (F: 116—117°; 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{35}H_{46}N_3O_3$, Blättchen [aus A.], F: 235—236°) ist beim Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Stearoylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol erhalten und durch Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl in eine als 6-Methoxy-2-octadecyl-naphthalin angesehene Verbindung (E III 6 3086) übergeführt worden (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 386).



VII



VIII

1-Hydroxy-2-äthyl-4-palmitoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1), 3'-ethyl-4'-hydroxy-1'-hexadecanonaphthone $C_{28}H_{42}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 2-Äthyl-naphthol-(1) mit Palmitoylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 332, 335). Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) mit amalgamiertem Zink und wss. HCl (*De., Wa.*).

Blättchen (aus A.); F: 74—75°.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 135—136°): *De., Wa.*

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{42}O_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{44}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-7-oxo-10r.13c-dimethyl-17c-[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexen-(2t)-yl]-(5H)- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1R:4R)-1.4.5-trimethyl-hexen-(2t)-yl]-5 α -gonadien-(8.14), 3 β -Acetoxy-24 β -methyl-5 α -cholestatrien-(8.14.22t)-on-(7), (24R)-3 β -Acetoxy-24-methyl-5 α -cholestatrien-(8.14.22t)-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -ergostatrien-(8.14.22t)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -ergosta-8,14,22t-trien-7-one $C_{30}H_{44}O_3$, Formel IX.

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 3 β -Acet

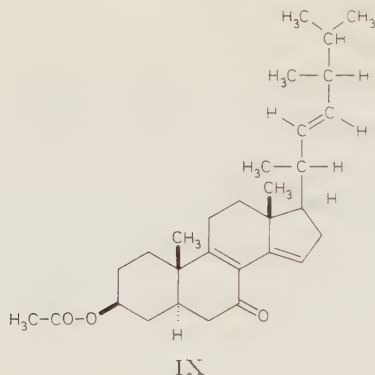
oxy-5 α -ergostatrien-(8(14).9(11).22)-on-(7) angesehenen Verbindung zu (Fieser, Nakanishi, Huang, Am. Soc. **75** [1953] 4719).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-8.9-epoxy-5 α .8 α -ergosten-(22*t*)-on-(7) oder von 3 β -Acetoxy-8.14-epoxy-5 α .8 α -ergosten-(22*t*)-on-(7) mit wss.-äthanol. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Stavely, Bollenback, Am. Soc. **65** [1943] 1290, 1293).

Krystalle (aus Me.); F: 187–189° [unkorr.] (St., Bo., l. c. S. 1293). $[\alpha]_D^{24}$: –47° [CHCl₃; c = 1] (St., Bo.). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 300 m μ): St., Bo., l. c. S. 1291, 1293.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium ist 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14))-on-(7), bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium sind 3 β -Acetoxy-5 α -ergostanon-(7) und 3 β -Acetoxy-5 α -ergosten-(8(14)) erhalten worden (St., Bo.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 222° [unkorr.; Zers.]: St., Bo.



17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{44}O_2$

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-2.3.4.5.6.7.10.11.12.13.16.17-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren. 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{28}H_{44}O_2$.

3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{46}O_3$.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-7-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-(5*H*)- $\Delta^{8,14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(1*R*:4*S*)-1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2*t*)-yl]-5 α -gonadien-(8.14), 3 β -Acetoxy-24 α -äthyl-5 α -cholestatrien-(8.14.22*t*)-on-(7), (24*S*)-3 β -Acetoxy-24-äthyl-5 α -cholestatrien-(8.14.22*t*)-on-(7), 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastatrien-(8.14.22*t*)-on-(7), 3 β -acetoxy-5 α -stigmasta-8,14,22*t*-trien-7-one $C_{31}H_{46}O_3$, Formel X.

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 3 β -Acetoxy-5 α -stigmastatrien-(8(14).9(11).22)-on-(7) angesehenen Verbindung zu (Fieser, Nakanishi, Huang, Am. Soc. **75** [1953] 4719).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-8.9-epoxy-5 α .8 α -stigmasten-(22*t*)-on-(7) oder von 3 β -Acetoxy-8.14-epoxy-5 α .8 α -stigmasten-(22*t*)-on-(7) mit wss.-äthanol. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Stavely, Bollenback, Am. Soc. **65** [1943] 1600, 1603).

Krystalle (aus wss. Acn.); F: 190–192° [unkorr.] (St., Bo., l. c. S. 1603.). $[\alpha]_D^{28}$: –24° [CHCl₃; c = 1] (St., Bo.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 299 m μ (St., Bo., l. c. S. 1603).

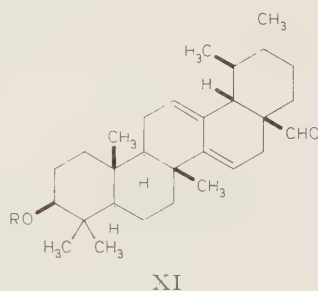
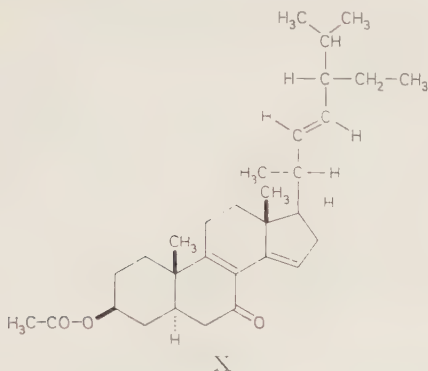
Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium ist 3 β -Acetoxy-5 α -stigmasten-(8(14))-on-(7), bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium ist 3 β -Acetoxy-5 α -stigmasten-(8(14)) erhalten worden (St., Bo.).

10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl-1.2.3.4.4a.5.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.-12b.13.14b-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen $C_{29}H_{44}O_2$.

(4a*S*)-10*c*-Hydroxy-1*c*.2*t*.6*bc*.9.9.12*ac*-hexamethyl-4*ar*-formyl-(8*aH*.12*bH*.14*bcH*)- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen, 3 β -Hydroxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28)¹⁾, Norchinova- α -dienolal, 3 β -hydroxy-27-norursa-12,14-dien-28-al $C_{29}H_{44}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Hydrolyse von 3 β -Acetoxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28) (Ruzicka, Marxer, Helv. **25** [1942] 1561).

Nicht näher beschrieben. UV-Absorptionsmaximum: 245 m μ (Ru., Ma., l.c. S. 1562).

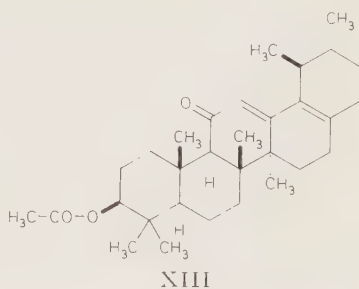
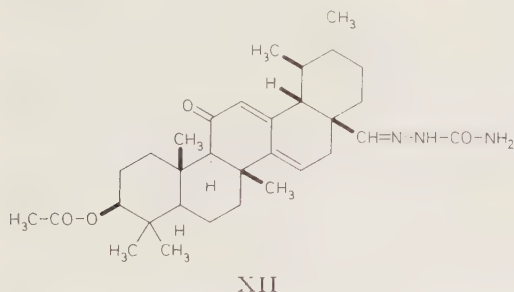


10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen $C_{31}H_{46}O_3$.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-1*c*.2*t*.6*bc*.9.9.12*ac*-hexamethyl-4*ar*-formyl-(8*aH*.12*bH*.14*bcH*)- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen, 3 β -Acetoxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28), *O*-Acetyl-norchinovadienolal, 3 β -acetoxy-27-norursa-12,14-dien-28-al $C_{31}H_{46}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Hydrierung von *O*-Acetyl-chinovasäure-dichlorid (3 β -Acetoxy-ursen-(12)-disäure-(27.28)-dichlorid) in Benzol an Platin bei 85° (Ruzicka, Marxer, Helv. **25** [1942] 1561, 1565).

Krystalle (aus CHCl₃ + Me.); F: 162—164° [korr.].



10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-semicarbazonomethyl- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen $C_{32}H_{49}N_3O_3$.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-1*c*.2*t*.6*bc*.9.9.12*ac*-hexamethyl-4*ar*-semicarbazonomethyl-(8*aH*.12*bH*.14*bcH*)- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen, 3 β -Acetoxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28)-semicarbazon, 3 β -acetoxy-27-norursa-12,14-dien-28-al semicarbazone $C_{32}H_{49}N_3O_3$, Formel XII.

B. Aus 3 β -Acetoxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28) (Ruzicka, Marxer, Helv. **25** [1942] 1561, 1566).

Nadeln (aus CHCl₃ + E.); F: 275—276° [korr.].

Bei 20-stdg. Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 200° sind Norchinovadienol

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

vom F: 90° (E III 6 3131), Norchinovadienol vom F: 199° (E III 6 3132) und eine als Norchinovadiendiol bezeichnete Verbindung $C_{29}H_{46}O_2$ (Krystalle [aus wss. Acn.]; F: 166—169° [korr.]; vermutlich 27-Nor-ursadien-(12.14)-diol-(3 β .28)) erhalten worden.

10-Hydroxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12. = 12a.12b.13-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen $C_{29}H_{44}O_2$.

10-Acetoxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen $C_{31}H_{46}O_3$.

(6a*S*)-10*t*-Acetoxy-13-oxo-1*t*.2*c*.6*ar*.6*bt*.9.9.12*at*-heptamethyl-(8*acH*.12*bcH*)- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-nor-ursadien-(12.17)-on-(11)¹), 3 β -acetoxy-28-norursa-12,17-dien-11-one $C_{31}H_{46}O_3$, Formel XIII.

Diese Verbindung hat wahrscheinlich in einem als Nor- α -amyradienonylacetat bezeichneten Präparat (Krystalle [aus A.], F: 203—205°; $[\alpha]_D^{25}$: +41° [CHCl₃]; $\lambda_{\max}$ [A.]: 300 m μ [ϵ = 10000]) von ungewisser Einheitlichkeit vorgelegen (J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 5 [Cambridge 1957] S. 123), das beim Erhitzen von 3 β -Acetoxy-11-oxo-ursen-(12)-säure-(28) („Ketoacetylursolsäure“) in Chinolin erhalten worden ist (Ewen, Spring, Soc. 1943 523; s. a. Manson, Spring, Soc. 1951 3332, 3333).

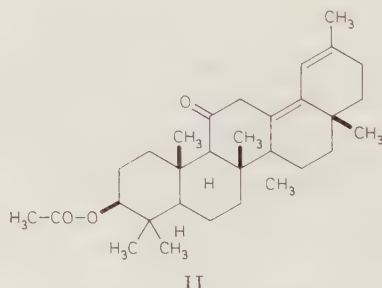
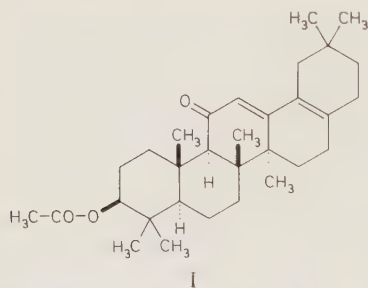
10-Hydroxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a. = 12b.13-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen $C_{29}H_{44}O_2$.

10-Acetoxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen $C_{31}H_{46}O_3$.

(6a*S*)-10*t*-Acetoxy-13-oxo-2.2.6*ar*.6*bt*.9.9.12*at*-heptamethyl-(8*acH*.12*bcH*)- $\Delta^{4a(14b)-14}$ -octadecahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-nor-oleanadien-(12.17)-on-(11)²), O-Acetyl-nor- β -amyradienonol, 3 β -acetoxy-28-noroleana-12,17-dien-11-one $C_{31}H_{46}O_3$, Formel I.

B. Neben 3 β -Acetoxy-28-nor-13 ξ -oleanen-(17)-on-(11) (F: 238° [S. 1089]) beim Erhitzen von 3 β -Acetoxy-11-oxo-oleanen-(12)-säure-(28) („Keto-acetyl-oleanolsäure“) in Chinolin (Ruzicka et al., Helv. 21 [1938] 1735, 1744; Ruzicka, Jeger, Winter, Helv. 26 [1943] 265, 271 Anm. 3, 278).

Prismen (aus Me.); F: 202° [korr.] (Ru., Je., Wi.). $[\alpha]_D$: +150° [CHCl₃; c = 1] (Ru., Je., Wi.). UV-Spektrum (A.; $\lambda_{\max}$: 297 m μ [log ϵ : 4,35]); Ru. et al., l. c. S. 1737; Ru., Je., Wi., l. c. S. 270.



10-Hydroxy-13-oxo-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12. = 12a.12b.13.14-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{1-14a} -octadecahydro-picen $C_{29}H_{44}O_2$.

10-Acetoxy-13-oxo-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{1-14a} -octadecahydro-picen $C_{31}H_{46}O_3$.

(4a*R*)-10*c*-Acetoxy-13-oxo-2.4*ar*.6*at*.6*bc*.9.9.12*ac*-heptamethyl-(8*atH*.12*bIH*)- Δ^{1-14a} -octadecahydro-picen, 3 β -Acetoxy-30-nor-oleanadien-(13(18).19)-on-(11)²), 3 β -acetoxy-30-noroleana-13(18),19-dien-11-one $C_{31}H_{46}O_3$, Formel II.

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 3 β -Acet-

¹) Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

²) Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

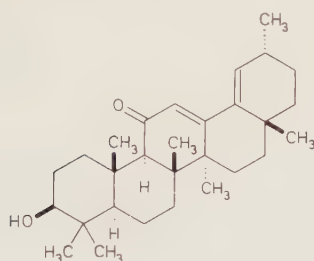
oxy-30-nor-oleanadien-(12.19)-on-(11) angesehenen Verbindung zu (*Djerassi, Foltz, Am. Soc.* **76** [1954] 4085).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-11-oxo-oleanadien-(12.18)-säure-(30) („Acetyl-dehydro-glycyrrhetinsäure“) unter 0,01 Torr auf 210° (*Ruzicka, Jeger, Helv.* **25** [1942] 775, 781; *Dj., Fo., l.c.* S. 4088).

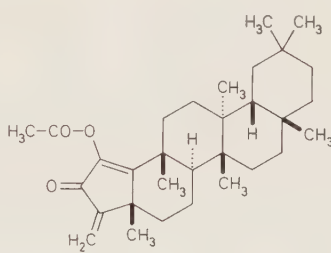
Nadeln (aus Me. oder aus Me. + CH₂Cl₂); F: 164–165° [korrr.; Block; evakuierte Kapillare; bei langsamem Erhitzen] (*Ru., Je.*), 163–165° [Kofler-App.] (*Dj., Fo.*). [α]_D¹⁹: –138° [CHCl₃] (*Dj., Fo.*); [α]_D: –139° [CHCl₃; c = 1,5] (*Ru., Je.*). UV-Spektrum ($\lambda_{\max}$: 250 m μ [log ϵ : 4,35]; *Ru., Je., l.c.* S. 776; UV-Absorptionsmaximum (A.): 250 m μ [log ϵ : 4,42] (*Dj., Fo.*).

Beim Behandeln mit CrO₃ (3 Mol) in wasserhaltiger Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-19.20-seco-19.30-dinor-oleanen-(12)-trion-(11.18.20) (*Ruzicka, Jeger, Winter, Helv.* **26** [1943] 265, 279; *Dj., Fo.*). Beim Behandeln mit methanol. KOH ist eine amorphe Substanz (F: 93–99°; $\lambda_{\max}$: 278 m μ ; vielleicht 3 β -Hydroxy-30-nor-oleanadien-(12.18)-on-(11) C₂₉H₄₄O₂ [Formel III]) erhalten worden (*Dj., Fo.*).

Beim Behandeln mit Tetranitromethan tritt eine rote Färbung auf (*Dj., Fo.*).



III



IV

1-Hydroxy-2-oxo-3a.5b.7a.10.10.11b.13a-heptamethyl-3-methylen-3.3a.4.5.5a.5b.6.7.7a.8.9.10.11.11a.11b.12.13.13a-octadecahydro-2H-cyclopenta[a]chrysen, 1-Hydroxy-2-oxo-3a.5b.7a.10.10.11b.13a-heptamethyl-3-methylen- $\Delta^{1(13b)}$ -octadecahydro-2H-cyclopenta[a]chrysen C₂₉H₄₄O₂ s. E III 7 3754.

1-Acetoxy-2-oxo-3a.5b.7a.10.10.11b.13a-heptamethyl-3-methylen- $\Delta^{1(13b)}$ -octadecahydro-2H-cyclopenta[a]chrysen C₃₁H₄₆O₃.

(3a*S*)-**1-Acetoxy-2-oxo-3ar.5bc.7ac.10.10.11bf.13ac-heptamethyl-3-methylen-(5a*th*.11a*ch*)- $\Delta^{1(13b)}$ -octadecahydro-2H-cyclopenta[a]chrysen, 1-Acetoxy-A-nor-friedeladien-(1(10).3(23))-on-(2)¹), 1-Acetoxy-A-nor-D:A-friedo-oleanadien-(1(10).3(23))-on-(2)¹), 1-acetoxy-A-norfriedela-1(10),3(23)-dien-2-one** C₃₁H₄₆O₃, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-A-nor-friedeladien-(1(10).3(23))-on-(2) (E III 7 3754) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ruzicka, Jeger, Ringnes, Helv.* **27** [1944] 972, 988).

Blättchen (aus CHCl₃ + Me.); F: ca. 256° [korrr.; Zers.]. [α]_D: +208° [CHCl₃; c = 0,4]. UV-Spektrum (Dioxan; $\lambda_{\max}$: 257 m μ); *Ru., Je., Ri., l.c.* S. 976, 979.

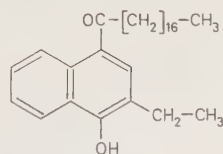
18. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₃₀H₄₆O₂

1-Hydroxy-2-äthyl-4-stearoyl-naphthalin, 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1), 3'-ethyl-4'-hydroxy-1'-octadecanonaphthone C₃₀H₄₆O₂, Formel V.

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Hydroxy-3-acetyl-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) mit amalgamiertem Zink und wss. HCl (*Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A]* **24** [1946] 332, 333).

Krystalle (aus A.); F: 71–72°.

4-Nitro-phenylhydrazon C₃₆H₅₁N₃O₃ (F: 130–131°); *De., Wa.*



V

¹) Stellungsbezeichnung bei von Friedelan (D:A-Friedo-oleanan) abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]-2.3.4.5.6.9.=10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]- Δ^7 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{46}O_2$.

(10R)-3*t*-Hydroxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(Ξ)-2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]-(5*tH*.9*cH*)- Δ^7 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, ent-3 β -Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17 β -[(Ξ)-2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]-5 β .10 α -gonen-(7), ent-3 β -Hydroxy-5 β .10 α .20 ξ H-21.24-cyclo-lanostadien-(7.24)-on-(21)¹, 3 α -Hydroxy-9 β .20 ξ H-21.24-cyclo-euphadien-(7.24)-on-(21)¹, 3 α -Hydroxy-9 β .20 ξ H-21.24-cyclo-tirucalladien-(7.24)-on-(21)², ent-3 β -hydroxy-21,24-cyclo-5 β ,10 α ,20 ξ H-lanosta-7,24-dien-21-one $C_{30}H_{46}O_2$, Formel VI (R = H), vom F: 254°.

B. Durch Erwärmen von 3 α -Acetoxy-tirucalladien-(7.24)-säure-(21) („Acetyl-elemasdienolsäure“) mit P_2O_5 in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Ruzicka *et al.*, Helv. 30 [1947] 2119, 2121).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + Me.); F: 252–254° [korrr.; evakuierte Kapillare]. [α]_D: –28,7° [$CHCl_3$; c = 1].

Beim Behandeln mit CrO_3 (0,75 Mol) in wasserhaltiger Essigsäure entsteht 20 ξ H-21.24-Cyclo-tirucalladien-(8.24)-dion-(3.21) (F: 182,5 – 183,5°) (Ru. *et al.*, l.c. S. 2123).

3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]- Δ^7 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{32}H_{48}O_3$.

(10R)-3*t*-Acetoxy-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-pentamethyl-17*t*-[(Ξ)-2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]-(5*tH*.9*cH*)- Δ^7 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, ent-3 β -Acetoxy-5 β .10 α .20 ξ H-21.24-cyclo-lanostadien-(7.24)-on-(21), 3 α -Acetoxy-9 β .20 ξ H-21.24-cyclo-euphadien-(7.24)-on-(21), 3 α -Acetoxy-9 β .20 ξ H-21.24-cyclo-tirucalladien-(7.24)-on-(21), ent-3 β -acetoxy-21,24-cyclo-5 β ,10 α ,20 ξ H-lanosta-7,24-dien-21-one $C_{32}H_{48}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃), vom F: 193°.

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (Ruzicka *et al.*, Helv. 30 [1947] 2119, 2121).

Nadeln (aus Me.); F: 192–193° [korrr.; evakuierte Kapillare]. [α]_D: –61° [$CHCl_3$; c = 1]. UV-Absorptionsmaximum (A.): 250 m μ (Ru. *et al.*, l.c. S. 2120).

Bei der Hydrierung in einem Gemisch von Äthylacetat und Essigsäure an Platin sind zwei 3 α -Acetoxy-20 ξ H-21.24 ξ -cyclo-tirucallen-(8)-one-(21) vom F: 133–136° und vom F: 179–180° (S. 1091) erhalten worden (Ru. *et al.*, l.c. S. 2124).

10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6b.7.8.8a.9.10.11.12.=12a.14.14a.14b-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- Δ^{6-12b} -octadecahydro-picen $C_{30}H_{46}O_2$.

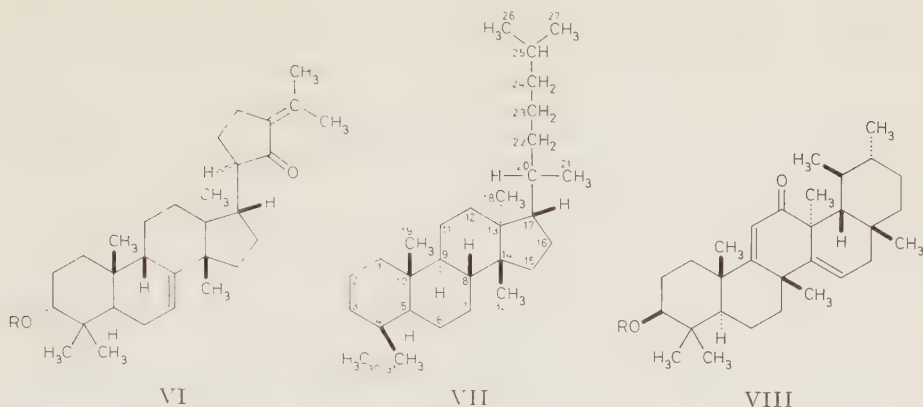
(4aR)-10*c*-Hydroxy-14-oxo-1*c*.2*t*.4*a*r.6*b*c.9.9.12*a*c.14*a*t-octamethyl-(8*a*tH.14*b*cH)- Δ^{6-12b} -octadecahydro-picen, 3 β -Hydroxy-D-friedo-ursadien-(9(11).14)-on-(12)³, Iso- α -amyradienonol, 3 β -hydroxy-D-friedoursa-9(11),14-dien-12-one $C_{30}H_{46}O_2$, Formel VIII (R = H).

Über diese in der Literatur auch als 12-Oxo-isoursadien-(9(11).14)-ol-(3 β) bezeichnete Verbindung (Krystalle [aus CH_2Cl_2 + Me.]; F: 169°; [α]_D: –5° [$CHCl_3$] bzw. Krystalle [aus Hexan + Acn.]; F: 116–119°; [α]_D: –6° [$CHCl_3$]) s. Melera *et al.*, Helv. 39 [1956] 441, 447; Easton, *Spring*, Soc. 1955 2120, 2123.

¹) Stellungsbezeichnung bei von Lanostan und von Euphan abgeleiteten Namen s. E III 5 1338 Anm. 1 und 2.

²) Tirucallan ist nach den IUPAC-IUB 1967 Revised Tentative Rules for Steroid Nomenclature (Rule 2S-2) als (10R)-4.4.10*r*.13*t*.14*c*-Pentamethyl-17*t*-[(S)-1.5-dimethylhexyl]-(5*tH*.8*cH*.9*tH*)-hexadecahydro-cyclopenta[a]phenanthren (Formel VII) definiert (s. dagegen E III 5 1340 Anm. 3). Für von Tirucallan abgeleitete Namen wird die in Formel VII angegebene Stellungsbezeichnung verwendet.

³) Über diese Bezeichnungsweise s. Allard, Ourisson, Tetrahedron 1 [1957] 277, 279, 281; die Stellungsbezeichnung bei von D-Friedo-ursan abgeleiteten Namen entspricht der bei Ursan verwendeten (s. E III 5 1340).



10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- Δ^{6-12b} -octadecahydro-picen
 $C_{32}H_{48}O_3$.

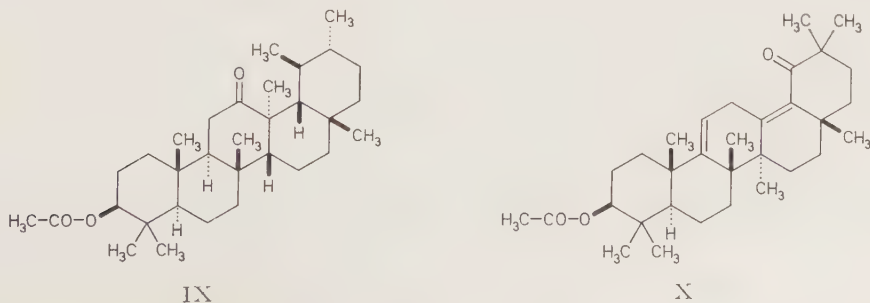
(**4aR**)-**10c**-Acetoxy-14-oxo-1c.2f.4ar.6bc.9.9.12ac.14at-octamethyl-(**8aH**.14bcH)- Δ^{6-12b} -octadecahydro-picen, **3 β** -Acetoxy-D-friedo-ursadien-(9(11).14)-on-(12), *O*-Acetyl-iso- α -amyradienonol, **3 β** -acetoxy-*D*-friedoursa-9(11),14-dien-12-one $C_{32}H_{48}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

Über Konstitution und Konfiguration s. *Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **33** [1950] 700, 706; *Melera et al.*, *Helv.* **39** [1956] 441.

B. Durch Erhitzen von *O*-Acetyl-iso- α -amyrenonol (**3 β** -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12)) mit SeO₂ in Essigsäure (*Ruzicka et al.*, *Helv.* **30** [1947] 140, 144; *Easton, Spring*, *Soc.* **1955** 2120, 2123; *Laird, Spring, Stevenson*, *Soc.* **1961** 2638, 2641).

Nadeln (aus CHCl₃ + Me. oder aus Me.); F: 221–222° (*Ea.*, *Sp.*), 218–220° (*Laird, Sp., St.*), 217–218° [korr.; evakuierte Kapillare] (*Ru. et al.*). [α]_D: +8,5° [CHCl₃; c = 3] (*Laird, Sp., St.*); [α]_D: +8° [CHCl₃; c = 1] (*Ea.*, *Sp.*); [α]_D: +14° [CHCl₃; c = 1] (*Ru. et al.*). UV-Absorptionsmaxima (A.): 210 m μ und 237 m μ (*Ru. et al.*; *Ea.*, *Sp.*; *Laird, Sp., St.*).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit HCl und 4-tägigen Aufbewahren des Reaktionsgemisches bildet sich *O*-Acetyl-iso- α -amyradienonol-II (**3 β** -Acetoxy-13 α .27-cyclo-ursen-(9(11))-on-(12)) (*Ru. et al.*, l.c. S. 145; *Beaton et al.*, *Soc.* **1955** 3993, 3995). Bei 10-tägigem Behandeln mit OsO₄ in Pyridin und Erhitzen des in Äthanol und Benzol gelösten Reaktionsprodukts mit Mannit und wss.-äthanol. KOH sind zwei **3 β** .14 ξ .15 ξ -Trihydroxy-D-friedo-ursen-(9(11))-one-(12) vom F: 289° („Iso- α -amyrenontriol-A“) und vom F: 272° („Iso- α -amyrenontriol-B“) erhalten worden (*Ru. et al.*, l.c. S. 146; über die Konstitution s. *Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **33** [1950] 700, 705). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin haben *Ruzicka et al.* (l.c. S. 144) **3 β** -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12) und **3 β** -Acetoxy-ursadien-(9(11).12), *Easton, Spring* (l.c. S. 2123) hingegen **3 β** -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12) und eine Verbindung $C_{32}H_{52}O_3$ (F: 222–223°; [α]_D: +93° [CHCl₃]; vielleicht **3 β** -Acetoxy-D-friedo-ursanon-(12) [Formel IX]) erhalten. Bildung von **3 β** -Acetoxy-ursadien-(9(11).12) und **3 β** -Acetoxy-ursen-(9(11))-on-(12) bei der Hydrierung in geringen Mengen wss. HCl enthaltender Essigsäure an Platin: *Ea.*, *Sp.*, l.c. S. 2123.



10-Hydroxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12. = 12a.14-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{12b,14a}$ -octadecahydro-picen $C_{30}H_{46}O_2$.

10-Acetoxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{12b,14a}$ -octadecahydro-picen $C_{32}H_{48}O_3$.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-1-oxo-2.2.4*ar*.6*at*.6*bc*.9.9.12*ac*-octamethyl-(8*aH*)- $\Delta^{12b,14a}$ -octadecahydro-picen, **3 β -Acetoxy-oleanadien-(9(11).13(18))-on-(19)¹, 3 β -acetoxyoleana-9(11),13(18)-dien-19-one** $C_{32}H_{48}O_3$, Formel X.

Diese Formel kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu; die Positionen der Doppelbindungen sind nicht bewiesen (*Ruzicka, Jege*, *Helv.* **24** [1941] 1236, 1240).

B. Neben 3 β -Acetoxy-oleanen-(9(11))-dion-(12.19) (über diese Verbindung s. *Beaton et al.*, *Soc.* **1953** 3660, 3662) bei partieller Hydrierung von 3 β -Acetoxy-oleanadien-(9(11). = 13(18))-dion-(12.19) in Essigsäure an Platin (*Ru., Je.*, l. c. S. 1246).

Blättchen (aus $CHCl_3 + Me.$), F: 200–202° [korr.]; nach der Sublimation im Hochvakuum sind Präparate vom F: 206–207° [korr.] und vom F: 197–199° [korr.] erhalten worden (*Ru., Je.*, l. c. S. 1246). UV-Spektrum (A.; λ_{max} : 260 m μ): *Ru., Je.*, l. c. S. 1241.

Bildung einer wahrscheinlich als 3 β -Acetoxy-oleanen-(13(18))-on-(19) zu formulierenden Verbindung (F: 219,5° [S. 1104]) bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Ru., Je.*, l. c. S. 1241.

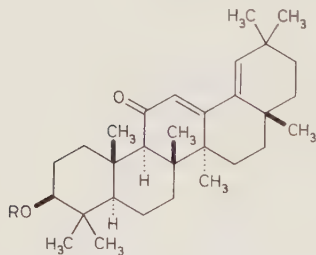
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote, beim Behandeln mit Tetranitromethan tritt eine braune Färbung auf (*Ru., Je.*).

10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11.12. = 12a.12b.13-octadecahydro-picen, 10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{1(14b),14}$ -octadecahydro-picen $C_{30}H_{46}O_2$.

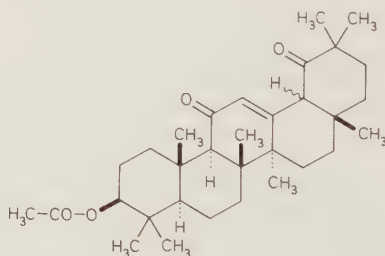
(4*aR*)-10*c*-Hydroxy-13-oxo-2.2.4*ar*.6*at*.6*bc*.9.9.12*ac*-octamethyl-(8*aH*.12*bH*)- $\Delta^{1(14b),14}$ -octadecahydro-picen, **3 β -Hydroxy-oleanadien-(12.18)-on-(11)¹, β -Amyradienonol, 3 β -hydroxyoleana-12,18-dien-11-one** $C_{30}H_{46}O_2$, Formel XI (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Benzoyloxy-oleanadien-(12.18)-on-(11) mit äthanol. KOH (*Picard, Spring*, *Soc.* **1941** 35, 39).

Nadeln (aus Me.); F: 239–240°.



XI



XII

10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{1(14b),14}$ -octadecahydro-picen $C_{32}H_{48}O_3$.

(4*aR*)-10*c*-Acetoxy-13-oxo-2.2.4*ar*.6*at*.6*bc*.9.9.12*ac*-octamethyl-(8*aH*.12*bH*)- $\Delta^{1(14b),14}$ -octadecahydro-picen, **3 β -Acetoxy-oleanadien-(12.18)-on-(11), O-Acetyl- β -amyradienonol, 3 β -acetoxyoleana-12,18-dien-11-one** $C_{32}H_{48}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-oleanadien-(12.18)-on-(11) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Picard, Spring*, *Soc.* **1941** 35, 39). Durch 18-stdg. Behandeln von O-Acetyl- β -amyradienol-II (3 β -Acetoxy-oleanadien-(11.13(18))) mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure und Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur, und Behandeln des in Äther aufgenommenen

¹) Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

Reaktionsprodukts mit Wasser und mit wss. Na_2CO_3 -Lösung (*Ruzicka, Jeger, Norymberski*, *Helv.* **25** [1942] 457, 463). Durch Behandeln von *O*-Acetyl- β -amyrenonol (β -Acetoxy-oleanen-(12)-on-(11)) mit Brom in Essigsäure bei 75° (*Pi., Sp.*).

Nadeln (aus wss. Me. oder Me.); F: $259-260^\circ$ [korr.] (*Ru., Je., No.*), 255° (*Pi., Sp.*). $[\alpha]_D: +336^\circ$ [CHCl_3 ; c = 1] (*Ru., Je., No.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): $281,5 \mu$ (*Pi., Sp.*).

Beim Behandeln mit KMnO_4 in wss. Essigsäure ist eine Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (Tafeln [aus wss. Acn.], F: $234-235^\circ$ [Zers.]; λ_{max} [A.]: 247μ) erhalten worden (*Pi., Sp.*), in der vielleicht β -Acetoxy- 18ξ -oleanen-(12)-dion-(11.19) (Formel XII) vorgelegen hat (*Ruzicka, Jeger*, *Helv.* **24** [1941] 1236, 1242). Beim Erhitzen mit SeO_2 (3,5 Mol) in Essigsäure auf Siedetemperatur oder mit SeO_2 (6 Mol) in Dioxan auf 200° entsteht eine als „ O_5 -Acetat“ bezeichnete Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5$ (F: $257-258^\circ$ [korr.]; $[\alpha]_D: +37^\circ$ [CHCl_3] bzw. F: 252° ; $[\alpha]_D^{25}: +35^\circ$ [CHCl_3]) (*Jeger, Norymberski, Ruzicka*, *Helv.* **27** [1944] 1532, 1540; *Mower, Green, Spring*, *Soc.* **1944** 256, 259), die vermutlich als 19-Hydroxy- β -acetoxy-11-oxo-C-nor- 9ξ - 13α -oleanen-(18)-carbonsäure-(13)-lacton zu formulieren ist (*McKean, Spring*, *Soc.* **1954** 1989; *Brownlie, Spring*, *Soc.* **1956** 1949, 1952). Überführung in sog. *O*-Acetyl- α - β -amyrin (vermutlich nicht einheitliches β -Acetoxy- 18α -oleanen-(12)), sog. *O*-Acetyl- α - β -amyrinonol (vermutlich nicht einheitliches β -Acetoxy- 18α -oleanen-(12)-on-(11)) und *O*-Acetyl- β -amyradienol-(II) (β -Acetoxy-oleanadien-(11.13(18))) durch Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und äthanol. Natriumäthylat auf 200° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin: *Green et al.*, *Soc.* **1944** 527, 530.

10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl-1.2.3.4.4a.5.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.14.14a.14b-octadecahydro-picen, **10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen** $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$.

(**4aR**)-**10c-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6bc.9.9.12ac.14af-octamethyl-(8aH.14bcH)- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen**, β -Hydroxy-taraxeradien-(9(11).14)-on-(12)¹⁾, β -Hydroxy-D-friedo-oleanadien-(9(11).14)-on-(12)¹⁾, Iso- β -amyradienonol, β -hydroxytaraxera-9(11),14-dien-12-one $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$, Formel XIII (R = H).

Über Konstitution und Konfiguration s. *Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **28** [1945] 209, 211; *Meisels, Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **33** [1950] 700; *Allan, Johnston, Spring*, *Soc.* **1954** 1546.

B. Durch Erwärmen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit methanol. KOH oder äthanol. KOH (*Green et al.*, *Soc.* **1944** 527, 532; *Je., Ru.*, l. c. S. 212; *Budziarek et al.*, *Soc.* **1951** 3019, 3025).

Prismen (aus Me.); F: $241-242^\circ$ [korr.] (*Bu. et al.*), $240-241^\circ$ [korr.] (*Je., Ru.*), 239° (*Gr. et al.*). $[\alpha]_D: -51^\circ$ [CHCl_3 ; c = 1] (*Bu. et al.*); $[\alpha]_D: -46,5^\circ$ [CHCl_3 ; c = 0,7] (*Je., Ru.*). UV-Absorptionsmaximum: 247μ (*Gr. et al.*, l. c. S. 530).

10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3$.

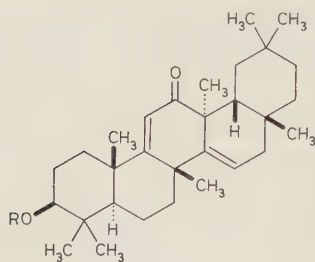
(**4aR**)-**10c-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6bc.9.9.12ac.14a-t-octamethyl-(8aH.14bcH)- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen**, β -Acetoxy-taraxeradien-(9(11).14)-on-(12), β -Acetoxy-D-friedo-oleanadien-(9(11).14)-on-(12), *O*-Acetyl-iso- β -amyradienonol, β -acetoxytaraxera-9(11),14-dien-12-one $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3$, Formel XIII (R = CO-CH_3).

B. Aus *O*-Acetyl-iso- β -amyrinonol (β -Acetoxy-oleanen-(9(11))-on-(12)) durch Erhitzen mit SeO_2 in Essigsäure (*Green et al.*, *Soc.* **1944** 527, 531; *Budziarek et al.*, *Soc.* **1951** 3019, 3024) sowie durch Behandeln mit Brom in Essigsäure oder in HBr enthaltender Essigsäure bei 75° (*Gr. et al.*, l. c. S. 532; *Jeger, Ruzicka*, *Helv.* **28** [1945] 209, 212).

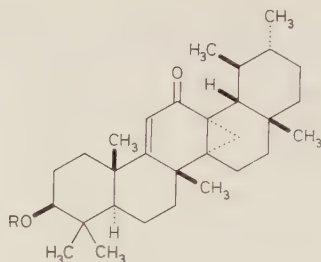
Krystalle (aus wss. Acn. oder aus CHCl_3 + Me.) (*Gr. et al.*; *Je., Ru.*). F: $220-221,5^\circ$ [korr.] (*Bu. et al.*), 208° (*Gr. et al.*), $204-206^\circ$ [korr.] (*Je., Ru.*). $[\alpha]_D: -39,8^\circ$ [CHCl_3 ; c = 1] (*Bu. et al.*); $[\alpha]_D^{18}: -36,5^\circ$ [CHCl_3 ; c = 0,7] (*Gr. et al.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 247μ (*Je., Ru.*), 245μ (*Bu. et al.*).

Beim Erhitzen mit SeO_2 in Dioxan auf 200° ist β -Acetoxy-taraxeradien-(9(11).14)-dion-(12.16) erhalten worden (*Je., Ru.*).

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Taraxeran (D-Friedo-oleanan) abgeleiteten Namen s. E III 5 1342.



XIII



XIV

10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a-heptamethyl-1.2.3.4.4a.5.6.6b.7.8.8a.9.10.11.12.12a.14.14b-octadecahydro-6a.14a-methano-picen, **10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{12b} -octadecahydro-6a.14a-methano-picen** $C_{30}H_{46}O_2$.

(4a *R*)-10c-Hydroxy-14-oxo-1c.2f.4a*r*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-(8a *tH*.14b*cH*)- Δ^{12b} -octadecahydro-6a*f*.14a*t*-methano-picen, 3 β -Hydroxy-13 α .27-cyclo-ursen-(9(11))-on-(12)¹⁾, Iso- α -amyradienonol-II, 3 β -hydroxy-13 α .27-cyclours-9(11)-en-12-one $C_{30}H_{46}O_2$, Formel XIV (R = H).

Über diese Verbindung (Nadeln [aus Hexan + Acn.]; F: 215–216°; $[\alpha]_D$: +157° [CHCl₃]) s. *Beaton et al.*, Soc. **1955** 3992, 3993, 3995.

10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{12b} -octadecahydro-6a.14a-methano-picen $C_{32}H_{48}O_3$.

(4a *R*)-10c-Acetoxy-14-oxo-1c.2f.4a*r*.6b*c*.9.9.12a*c*-heptamethyl-(8a *tH*.14b*cH*)- Δ^{12b} -octadecahydro-6a*f*.14a*t*-methano-picen, 3 β -Acetoxy-13 α .27-cyclo-ursen-(9(11))-on-(12), O-Acetyl-iso- α -amyradienonol-II, 3 β -acetoxy-13 α .27-cyclours-9(11)-en-12-one $C_{32}H_{48}O_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃).

Über Konstitution und Konfiguration s. *Beaton et al.*, Soc. **1955** 3992; s. a. die im Artikel Ursan (E III 5 1340) angegebene Literatur.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3 β -Acetoxy-D-friedo-ursadien-(9(11).14)-on-(12) (S. 1223) in Essigsäure mit HCl (*Ruzicka et al.*, *Helv.* **30** [1947] 140, 145; *Bea. et al.*, l. c. S. 3995).

Nadeln (aus Hexan + Bzl. oder aus CHCl₃ + Me.); F: 269–270° (*Bea. et al.*), 252–253° [korr.] (*Ru. et al.*). $[\alpha]_D$: +160° [CHCl₃; c = 1] (*Ru. et al.*; *Bea. et al.*). UV-Absorptionsmaximum (A.): 237 m μ (*Ru. et al.*; *Bea. et al.*).

[G. Grimm]

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2$

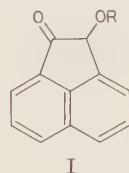
2-Hydroxy-1-oxo-acenaphthen, 2-Hydroxy-acenaphthenon-(1) $C_{12}H_8O_2$, Formel I (R = H).

(±)-**2-Acetoxy-1-oxo-acenaphthen, (±)-2-Acetoxy-acenaphthenon-(1), (±)-2-acetoxyacenaphthen-1-one** $C_{14}H_{10}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von Acenaphthenon mit Blei(IV)-acetat und Essigsäure auf 80° (Criegee, Klönk, A. 564 [1949] 1, 7).

Prismen (aus Me.); F: 71—72°.

Beim Behandeln mit Acenaphthenchinon und methanol. Ba(OH)₂ unter Stickstoff ist eine Verbindung von Barium-acenaphthylenolat-(1.2) mit Acenaphthenchinon (s. E III 7 3798) erhalten worden.



2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$

Oxo-phenyl-[2-hydroxy-phenyl]-methan, 2-Hydroxy-benzophenon, 2-hydroxybenzo-phenone $C_{13}H_{10}O_2$, Formel II (R = H) auf S. 1228 (H 155; E I 569; E II 182).

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Phenol mit Benzoesäure unter Zusatz von Wolframatophosphorsäure (Skraup, D.R.P. 645 242 [1933]; Frdl. 23 218). Neben Benzoesäure-phenylester beim Erwärmen von Natrium-phenolat in wss. NaOH mit Benzotrichlorid (Hamada, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] 22 [1933] 55, 56; s. a. Sen, Ray, J. Indian chem. Soc. 9 [1932] 181, 182; vgl. H 155). Als Hauptprodukt beim Behandeln von 2-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit Benzol und AlCl₃ (Blicke, Weinkauff, Am. Soc. 54 [1932] 1446, 1448; vgl. H 156). Durch Erhitzen von Benzoesäure-phenylester mit AlCl₃ auf 190° (Cullinane, Morgan, Plummer, R. 56 [1937] 627, 631). Neben 4-Hydroxy-benzophenon beim Erwärmen von Benzoesäure-phenylester mit FeCl₃ (Huber, Brunner, M. 56 [1930] 322, 327). Aus 2-Methoxy-benzophenon durch Erwärmen mit AlBr₃ in Benzol (Pfeiffer, Loewe, J. pr. [2] 147 [1937] 293, 299) sowie durch Erhitzen mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305; vgl. H 156).

Krystalle (aus wss. A. oder A.) (Sen, Ray; Cu., Mo., Pl.). F: 41° (Bo., Meyer-Ou.; Sen, Ray; Cu., Mo., Pl.), 40—41° (Bl., Wei.).

Beim Behandeln einer Lösung in konz. Schwefelsäure mit Trichloressigsäure-hydroxy-methylamid entsteht 2-Hydroxy-3.5-bis-trichloracetaminomethyl-benzophenon (de Diesbach, Helv. 23 [1940] 1232, 1246).

Phenylhydrazon (F: 153,5°): Pf., Loewe.

Oxo-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-methan, 2-Methoxy-benzophenon, 2-methoxybenzo-phenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II (R = CH₃) (H 156; E I 569; E II 182).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-benzophenon mit äthanol. Natriumäthylat und mit Methylbromid, zuletzt bei Siedetemperatur (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306; vgl. H 156). Durch 4-tägiges Behandeln von 2-Hydroxy-benzophenon in Methanol mit äther. Diazomethan-Lösung bei 0° (Schönberg, Mustafa, Soc. 1946 746).

F: 39°; Kp₂₇: 210° (Bo., Meyer-Ou.). UV-Absorptionsmaxima: 251 mμ und 342 mμ (Morton, Earlam, Soc. 1941 159, 168).

Bei 5-tägigem Behandeln mit Essigsäure und Zink sind die beiden 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthandiole-(1.2) vom F: 174—176° und vom 173—175° (E III 6 6833) erhalten worden (Beale, Hatt, Am. Soc. 54 [1932] 2405, 2407; s. a. Bailar, Am. Soc. 52 [1930] 3596, 3597).

Oxime s. S. 1230, 1231.

Oxo-phenyl-[2-äthoxy-phenyl]-methan, 2-Äthoxy-benzophenon, 2-ethoxybenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-benzophenon mit Äthanol. Natriumäthylat und mit Äthylbromid, zuletzt bei Siedetemperatur (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

F: 40°. Kp₂₀: 199°.

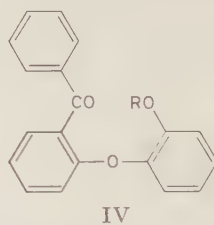
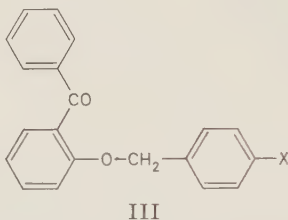
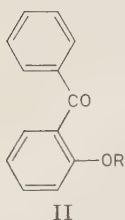
Oxim s. S. 1231; Semicarbazon s. S. 1232.

Oxo-phenyl-[2-propyloxy-phenyl]-methan, 2-Propyloxy-benzophenon, 2-propoxybenzophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Propylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Kp₂₀: 204°.

Oxim s. S. 1231; Semicarbazon s. S. 1232.



Oxo-phenyl-[2-isopropyloxy-phenyl]-methan, 2-Isopropyloxy-benzophenon, 2-isopropoxybenzophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II ($R = CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Isopropylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Kp₁₄: 193°.

Oxim s. S. 1231.

Oxo-phenyl-[2-butyloxy-phenyl]-methan, 2-Butyloxy-benzophenon, 2-butoxybenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel II ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Butylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Kp₁₉: 205°.

Oxim s. S. 1231; Semicarbazon s. S. 1232.

Oxo-phenyl-[2-isobutyloxy-phenyl]-methan, 2-Isobutyloxy-benzophenon, 2-isobutoxybenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel II ($R = CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Isobutylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Kp₁₄: 193°.

Oxim s. S. 1232; Semicarbazon s. S. 1233.

Oxo-phenyl-[2-heptyloxy-phenyl]-methan, 2-Heptyloxy-benzophenon, 2-(heptyloxy)benzophenone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel II ($R = [CH_2]_6-CH_3$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Heptylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Kp₂₁: 208°.

Oxim s. S. 1232; Semicarbazon s. S. 1233.

Oxo-phenyl-[2-benzyloxy-phenyl]-methan, 2-Benzyloxy-benzophenon, 2-(benzyloxy)benzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel III ($X = H$).

B. Aus 2-Hydroxy-benzophenon und Benzylbromid analog 2-Äthoxy-benzophenon (s. o.) (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

F: 62°. Kp₂₀: 264°.

Oxim s. S. 1232; Semicarbazon s. S. 1233.

2-[4-Nitro-benzyloxy]-1-benzoyl-benzol, 2-[4-Nitro-benzyloxy]-benzophenon, 2-(4-nitro-benzyloxy)benzophenone $C_{20}H_{15}NO_4$, Formel III ($X = NO_2$).

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-benzophenon mit 4-Nitro-benzylbromid in Aceton unter Zusatz von wss. NaOH (*Blicke, Weinkauff*, Am. Soc. **54** [1932] 1446, 1449). Krystalle (aus Acn.); F: 124–125°.

2-[2-Hydroxy-phenoxy]-1-benzoyl-benzol, 2-[2-Hydroxy-phenoxy]-benzophenon, 2-(o-hydroxyphenoxy)benzophenone $C_{19}H_{14}O_3$, Formel IV ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-Methoxy-phenoxy]-benzophenon mit $AlCl_3$ in Benzol (*Quint, Dillthey*, B. **64** [1931] 2082, 2085). Durch Behandeln einer Suspension von 9-Phenyl-xanthylum-perchlorat in Essigsäure mit wss. H_2O_2 (30 %ig) (*Qu., Di.*, l. c. S. 2084).

Krystalle (aus Bzn. oder wss. A.); F: 104°.

Beim Behandeln mit heisser wss. Natronlauge sowie beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure werden gelbe Lösungen erhalten.

Natrium-Salz. Gelbe Krystalle.

2-[2-Methoxy-phenoxy]-1-benzoyl-benzol, 2-[2-Methoxy-phenoxy]-benzophenon, 2-(o-methoxyphenoxy)benzophenone $C_{20}H_{16}O_3$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-benzophenon mit methanol. Natriummethylat und mit 2-Brom-anisol unter Zusatz von Kupfer und Erhitzen des vom Methanol befreiten Reaktionsgemisches auf Siedetemperatur (*Quint, Dillthey*, B. **64** [1931] 2082, 2085). Durch Behandeln einer heissen äthanol. Lösung von 2-[2-Hydroxy-phenoxy]-benzophenon mit wss. KOH und Dimethylsulfat (*Qu., Di.*).

Blättchen (aus A.); F: 128–129°.

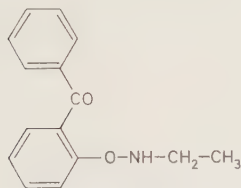
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten.

2-[2-Dimethylamino-äthoxy]-1-benzoyl-benzol, 2-[2-Dimethylamino-äthoxy]-benzophenon, 2-[2-(dimethylamino)ethoxy]benzophenone $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel II ($R = CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$).

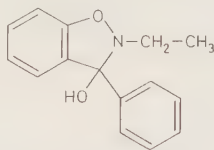
B. Durch Behandeln einer heissen Lösung des Natrium-Salzes des 2-Hydroxy-benzophenons in Toluol mit einer Lösung von Dimethyl-[2-chlor-äthyl]-amin in Toluol (*Wheatley, Cheney, Binkley*, Am. Soc. **71** [1949] 64).

Kp₁: 180–181°.

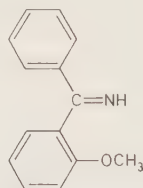
Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2 \cdot HCl$. Krystalle (aus Isopropylalkohol + Hexan); F: 144° bis 145,5° [unkorr.].



V



VI



VII

Oxo-phenyl-[2-äthylaminooxy-phenyl]-methan, N-Äthyl-O-[2-benzoyl-phenyl]-hydroxylamin, 2-Äthylaminooxy-benzophenon, 2-(ethylaminooxy)benzophenone $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel V, und ($\pm$)-3-Hydroxy-2-äthyl-3-phenyl-2,3-dihydro-benz[d]isoxazol, ($\pm$)-2-Äthyl-3-phenyl-2,3-dihydro-benz[d]isoxazolol-(3), ($\pm$)-2-Äthyl-3-phenyl-2,3-dihydro-[1,2]benzisoxazolol-(3), ($\pm$)-2-ethyl-3-phenyl-2,3-dihydrobenz[d]isoxazol-3-ol $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel VI.

Die nachstehend beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich als 2-Äthylaminooxy-benzophenon (Formel V) zu formulieren (*Kohler, Bruce*, Am. Soc. **53** [1931] 644, 647).

B. Durch Schütteln von 2-Äthyl-3-phenyl-benz[d]isoxazolium-chlorid in Äther mit wss. NaOH unter Kühlung (*Ko., Br.*).

Prismen (aus Bzl. + PAe.); F: 79–80°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther löslich.

Beim Aufbewahren erfolgt Umwandlung in eine wahrscheinlich als 2-Methyl-4-phenyl-

2*H*-benz[e][1.3]oxazin zu formulierende Verbindung (F: 33–35°).

Phenylcarbamoyl-Derivat (F: 128°): *Ko.*, *Br.*

Imino-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-methan, 2-Methoxy-benzophenon-imin, (2-methoxybenzhydrylidene)amine C₁₄H₁₃NO, Formel VII.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-benzonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther sowie durch Behandeln von Benzonitril mit 2-Methoxy-phenylmagnesium-bromid in Äther, jeweils anfangs unter Kühlung, zuletzt bei Siedetemperatur (*Martynoff*, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 434, 435).

F: 45°. K_{P12}: 191–192°. In Äther und Äthanol leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Acetoxylimino-phenyl-[2-hydroxy-phenyl]-methan, *N*-[2-Hydroxy-benzhydrylidene]-*O*-acetyl-hydroxylamin, 2-Hydroxy-benzophenon-[*O*-acetyl-oxim] C₁₅H₁₃NO₃.

Über die Konfiguration der beiden Stereoisomeren s. *Hendricks et al.*, Am. Soc. 58 [1936] 1991, 1993.

a) **2-Hydroxy-benzophenon-[*O*-acetyl-*seqcis*-oxim]**, *2-hydroxybenzophenone O-acetyl-seqcis-oxime* C₁₅H₁₃NO₃, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-benzophenon-*seqcis*-oxim (E II 182; dort als 2-Oxy-benzophenon-β-oxim bezeichnet) mit Acetanhydrid (*Blatt, Russell*, Am. Soc. 58 [1936] 1903, 1906).

Krystalle (aus wss. A.); F: 156° (*Bl., Ru.*). IR-Absorption (CCl₄; 1,3–1,5 μ): *Hendricks et al.*, Am. Soc. 58 [1936] 1991, 1994. In Äthanol leichter löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere (*Bl., Ru.*, l. c. S. 1905).

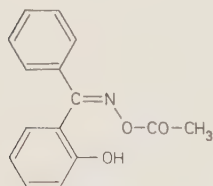
Beim Erhitzen unter vermindertem Druck sind geringe Mengen 3-Phenyl-benz[*d*]isoxazol erhalten worden (*Bl., Ru.*).

b) **2-Hydroxy-benzophenon-[*O*-acetyl-*seqtrans*-oxim]**, *2-hydroxybenzophenone O-acetyl-seqtrans-oxime* C₁₅H₁₃NO₃, Formel IX.

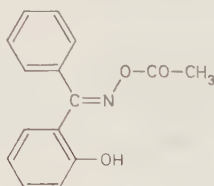
B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim (E II 182; dort als 2-Oxy-benzophenon-α-oxim bezeichnet) mit Acetanhydrid (*Blatt, Russell*, Am. Soc. 58 [1936] 1903, 1905).

Krystalle (aus A.); F: 96–97°. In Äthanol schwerer löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere.

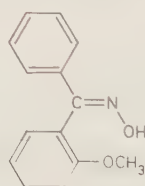
Beim Erhitzen auf 140–150° entsteht 3-Phenyl-benz[*d*]isoxazol. Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. Na₂CO₃ bildet sich 2-Phenyl-benzoxazol.



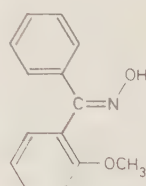
VIII



IX



X



XI

Hydroxyimino-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-methan, 2-Methoxy-benzophenon-oxim C₁₄H₁₃NO₂.

a) **2-Methoxy-benzophenon-*seqcis*-oxim**, *2-methoxybenzophenone seqcis-oxime* C₁₄H₁₃NO₂, Formel X (E II 182; dort als 2-Methoxy-benzophenon-α-oxim bezeichnet).

B. Durch Behandeln einer äthanol. Lösung von 2-Methoxy-benzophenon-imin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und K₂CO₃ in Wasser (*Martynoff*, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 433). Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln von 2-Methoxy-benzophenon mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wss. Äthanol (*Bonnard, Meyer-Oulif*, Bl. [4] 49 [1931] 1303).

F: 150° [Präparat von ungewisser Einheitlichkeit] (*Bo., Meyer-Ou.*). UV-Spektrum (A.) eines Präparats von ungewisser Einheitlichkeit: *Ma.*, l. c. S. 482. Wärmeempfindlich (*Ma.*).

b) **2-Methoxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim**, *2-methoxybenzophenone seqtrans-oxime* $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel XI (E II 183; dort als 2-Methoxy-benzophenon- β -oxim bezeichnet).

B. Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 2-Methoxy-benzophenon-imin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser auf 100° (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 432). Bildung aus 2-Methoxy-benzophenon s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 130° (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306), $128-130^\circ$ (Ma.). UV-Spektrum (A.): Ma., l. c. S. 482.

Benzoyloxyimino-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-methan, *O-Benzyl-N-[2-methoxy-benzhydryliden]-hydroxylamin*, 2-Methoxy-benzophenon-[*O*-benzyl-oxim], *2-methoxybenzophenone O-benzylloxime* $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel XII.

a) **2-Methoxy-benzophenon-[*O*-benzyl-oxim]** $C_{21}H_{19}NO_2$ vom F: 78° .

B. Als Hauptprodukt beim Erwärmen von nicht näher bezeichnetem 2-Methoxy-benzophenon-oxim mit äthanol. Natriumäthylat und Benzylchlorid (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 449). Durch Erwärmen von 2-Methoxy-benzophenon-imin mit *O*-Benzyl-hydroxylamin (Ma., l. c. S. 451).

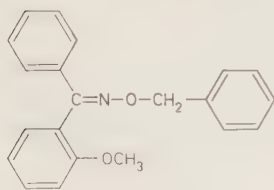
Krystalle (aus A. oder aus Ae. + PAe.); F: 78° . UV-Spektrum (A.): Ma., l. c. S. 484.

Bei 15-tägiger Bestrahlung einer äthanol. Lösung mit UV-Licht bildet sich das unter b) beschriebene Stereoisomere (Ma., l. c. S. 475).

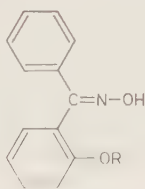
b) **2-Methoxy-benzophenon-[*O*-benzyl-oxim]** $C_{21}H_{19}NO_2$ vom F: 64° .

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

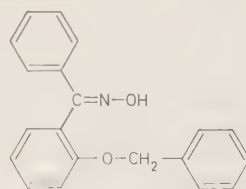
Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: $63-64^\circ$ (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 475). UV-Spektrum (A.): Ma., l. c. S. 484.



XII



XIII



XIV

Hydroxyimino-phenyl-[2-äthoxy-phenyl]-methan, 2-Äthoxy-benzophenon-oxim, *2-ethoxybenzophenone oxime* $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel XIII (R = C_2H_5).

B. Aus 2-Äthoxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 159° .

Hydroxyimino-phenyl-[2-propyloxy-phenyl]-methan, 2-Propyloxy-benzophenon-oxim, *2-propoxybenzophenone oxime* $C_{16}H_{17}NO_2$, Formel XIII (R = $CH_2-C_2H_5$).

B. Aus 2-Propyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 114° .

Hydroxyimino-phenyl-[2-isopropyloxy-phenyl]-methan, 2-Isopropyloxy-benzophenon-oxim, *2-isopropoxybenzophenone oxime* $C_{16}H_{17}NO_2$, Formel XIII (R = $CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2-Isopropyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 111° .

Hydroxyimino-phenyl-[2-butyloxy-phenyl]-methan, 2-Butyloxy-benzophenon-oxim, *2-butoxybenzophenone oxime* $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel XIII (R = $[CH_2]_3-CH_3$).

B. Aus 2-Butyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 69° .

Hydroxyimino-phenyl-[2-isobutyloxy-phenyl]-methan, 2-Isobutyloxy-benzophenon-oxim, 2-isobutyloxybenzophenone oxime $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel XIII ($R = CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2-Isobutyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 64°.

Hydroxyimino-phenyl-[2-heptyloxy-phenyl]-methan, 2-Heptyloxy-benzophenon-oxim, 2-(heptyloxy)benzophenone oxime $C_{20}H_{25}NO_2$, Formel XIII ($R = [CH_2]_6-CH_3$).

B. Aus 2-Heptyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 175° (?).

Hydroxyimino-phenyl-[2-benzyloxy-phenyl]-methan, 2-Benzyloxy-benzophenon-oxim, 2-(benzyloxy)benzophenone oxime $C_{20}H_{17}NO_2$, Formel XIV.

B. Aus 2-Benzyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1305, 1306).

Krystalle; F: 96°.

Hydroxyimino-phenyl-[2-äthylaminooxy-phenyl]-methan, 2-Äthylaminooxy-benzophenon-oxim, 2-(ethylaminooxy)benzophenone oxime $C_{15}H_{16}N_2O_2$, Formel XIII ($R = NH-C_2H_5$), und Tautomeres.

B. Aus 2-Äthylaminooxy-benzophenon [S. 1229] (Kohler, Bruce, Am. Soc. 53 [1931] 644, 648).

Nadeln (aus Bzl.); F: 135,6° [Zers.]. In Methanol, Aceton und Essigsäure leicht löslich, in Chloroform schwer löslich.

Bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit wss. HCl und mit $FeCl_3$ entsteht 2-Äthyl-3-phenyl-benz[d]isoxazolium-tetrachloroerrat(III).

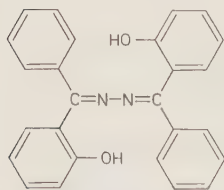
Bis-[2-hydroxy-benzhydryliden]-hydrazin, 2-Hydroxy-benzophenon-azin, 2-hydroxybenzophenone azine $C_{26}H_{20}N_2O_2$, Formel I.

Eine Verbindung (gelbe Blättchen [aus Eg.]; F: 273°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 3-Phenyl-benz[d]isoxazol mit Hydrazin-hydrat auf 200° erhalten worden (Borsche, Scriba, A. 540 [1939] 83, 88, 95).

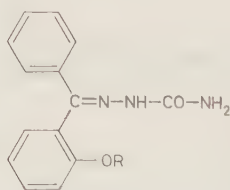
Semicarbazono-phenyl-[2-äthoxy-phenyl]-methan, 2-Äthoxy-benzophenon-semicarbazon, 2-ethoxybenzophenone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$).

B. Aus 2-Äthoxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306, 1307).

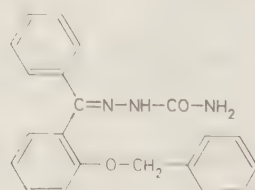
Krystalle; F: 159–160°.



I



II



III

Semicarbazono-phenyl-[2-propyloxy-phenyl]-methan, 2-Propyloxy-benzophenon-semicarbazon, 2-propoxybenzophenone semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel II ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Aus 2-Propyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306, 1307).

Krystalle; F: 110°.

Semicarbazono-phenyl-[2-butyloxy-phenyl]-methan, 2-Butyloxy-benzophenon-semicarbazon, 2-butoxybenzophenone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel II ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

B. Aus 2-Butyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303,

1306, 1307).

Krystalle; F: 113—114°.

Semicarbazono-phenyl-[2-isobutyloxy-phenyl]-methan, 2-Isobutyloxy-benzophenon-semi-carbazon, 2-isobutoxybenzophenone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel II
($R = CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2-Isobutyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306, 1307).

Krystalle; F: 114—115°.

Semicarbazono-phenyl-[2-heptyloxy-phenyl]-methan, 2-Heptyloxy-benzophenon-semi-carbazon, 2-(heptyloxy)benzophenone semicarbazone $C_{21}H_{27}N_3O_2$, Formel II
($R = [CH_2]_6-CH_3$).

B. Aus 2-Heptyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306, 1307).

Krystalle; F: 175°.

Semicarbazono-phenyl-[2-benzyloxy-phenyl]-methan, 2-Benzyloxy-benzophenon-semi-carbazon, 2-(benzyloxy)benzophenone semicarbazone $C_{21}H_{19}N_3O_2$, Formel III.

B. Aus 2-Benzyloxy-benzophenon (Bonnard, Meyer-Oulif, Bl. [4] 49 [1931] 1303, 1306, 1307).

Krystalle; F: 60°.

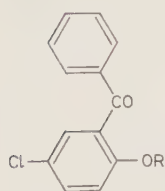
Oxo-phenyl-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-methan, 5-Chlor-2-hydroxy-benzophenon, 5-chloro-2-hydroxybenzophenone $C_{13}H_9ClO_2$, Formel IV ($R = H$) (E II 183).

B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ auf 180—190° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2419553 [1945]). Neben Benzoesäure-[4-chlor-phenylester] beim Erwärmen von 4-Chlor-phenol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Pieroni, G. 62 [1932] 387, 390; vgl. E II 183). Durch Erhitzen von Benzoesäure-[4-chlor-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 130—140° (Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc. 21 [1944] 109; vgl. E II 183).

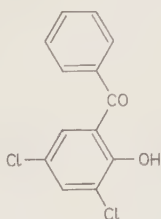
Gelbe Nadeln (aus wss. A.) (Ch., Bera); Nadeln (aus Bzn.) (Pi.). F: 96—97° (Ch., Bera), 94—95° (Arventi, Bl. [5] 3 [1936] 598, 603), 94° (Pi.).

Oxo-phenyl-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-methan, 5-Chlor-2-methoxy-benzophenon, 5-chloro-2-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel IV ($R = CH_3$) (E II 183).

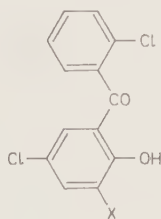
Nadeln (aus wss. A.); F: 103—104° (Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc. 21 [1944] 109).



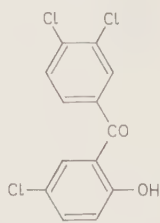
IV



V



VI



VII

Oxo-phenyl-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-methan, 3,5-Dichlor-2-hydroxy-benzophenon; 3,5-dichloro-2-hydroxybenzophenone $C_{13}H_8Cl_2O_2$, Formel V (H 156).

B. Neben geringeren Mengen Benzoesäure-[2,4-dichlor-phenylester] beim Erhitzen von 2,4-Dichlor-phenol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ auf 180° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2419553 [1945]).

F: 113—114°.

Oxo-[2-chlor-phenyl]-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-methan, 5,2'-Dichlor-2-hydroxy-benzophenon, 2',5-dichloro-2-hydroxybenzophenone $C_{13}H_8Cl_2O_2$, Formel VI (X = H).

B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit 2-Chlor-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ auf 180° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2419553 [1945]).

Gelbe Krystalle; F: $106,5-107,5^\circ$.

Oxo-[2-chlor-phenyl]-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-methan, 3,5,2'-Trichlor-2-hydroxy-benzophenon, 2',3,5-trichloro-2-hydroxybenzophenone $C_{13}H_7Cl_3O_2$, Formel VI (X = Cl).

B. Durch Erhitzen von 2,4-Dichlor-phenol mit 2-Chlor-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ auf 180° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2419553 [1945]).

Gelbe Krystalle; F: 92° .

Oxo-[3,4-dichlor-phenyl]-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-methan, 5,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-benzophenon, 3',4',5-trichloro-2-hydroxybenzophenone $C_{13}H_7Cl_3O_2$, Formel VII.

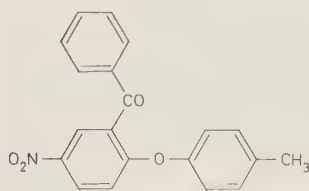
B. Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit 3,4-Dichlor-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ auf 180° (Dow Chem. Co., U.S.P. 2419553 [1945]).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: $92-92,5^\circ$.

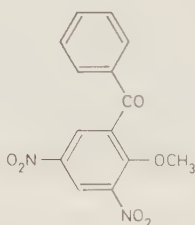
Oxo-phenyl-[5-nitro-2-*p*-tolyl-oxo-phenyl]-methan, 5-Nitro-2-*p*-tolyl-oxo-benzophenon, 5-nitro-2-(*p*-tolyl-oxo)benzophenone $C_{20}H_{15}NO_4$, Formel VIII.

B. Aus 6-Brom-3-nitro-benzophenon und *p*-Kresol (Galbraith, Smiles, Soc. 1935 1234, 1238). Bildung beim Erwärmen von 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon mit Natriummethylat in Methanol. Erhitzen des Reaktionsgemisches mit wss. $HgCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl: Ga., Sm.

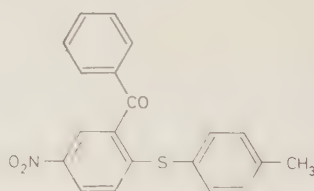
Tafeln (aus A.); F: 129° .



VIII



IX



X

Oxo-phenyl-[3,5-dinitro-2-methoxy-phenyl]-methan, 3,5-Dinitro-2-methoxy-benzophenon, 2-methoxy-3,5-dinitrobenzophenone $C_{14}H_{10}N_2O_6$, Formel IX (H 157; E II 183).

Beim Behandeln einer warmen methanol. Lösung mit Hydrazin-hydrat entsteht 5,7-Dinitro-3-phenyl-1*H*(oder 2*H*)-indazol (F: $278-279^\circ$); beim Erwärmen einer methanol. Lösung mit Phenylhydrazin bildet sich 5,7-Dinitro-1,3-diphenyl-1*H*-indazol (Borsche, Scriba, A. 540 [1939] 83, 97, 98).

Oxo-phenyl-[5-nitro-2-*p*-tolyl-mercapto-phenyl]-methan, 5-Nitro-2-*p*-tolyl-mercapto-benzophenon, 5-nitro-2-(*p*-tolylthio)benzophenone $C_{20}H_{15}NO_3S$, Formel X.

B. Durch Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit Natrium-thio-*p*-kresolat in wss. Äthanol (Campbell et al., Soc. 1941 747, 749).

Gelbliche Krystalle (aus A. + Eg.); F: 102° .

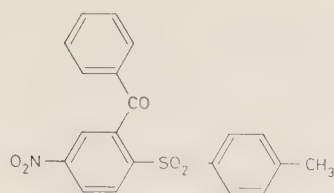
Beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure sowie bei 3-tägigem Behandeln mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol entsteht 7-Nitro-2-methyl-9-phenyl-thioxanthenol-(9).

Oxo-phenyl-[5-nitro-2-*p*-tolylsulfon-phenyl]-methan, 5-Nitro-2-*p*-tolylsulfon-benzophenon, 5-nitro-2-(*p*-tolylsulfon)benzophenone $C_{20}H_{15}NO_5S$, Formel XI.

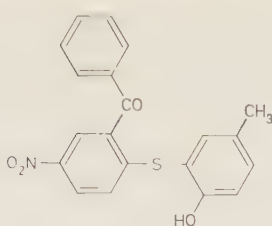
B. Durch Behandeln von 5-Nitro-2-*p*-tolyl-mercapto-benzophenon mit wss. H_2O_2 und Essigsäure (Campbell et al., Soc. 1941 747, 749).

F: 184° .

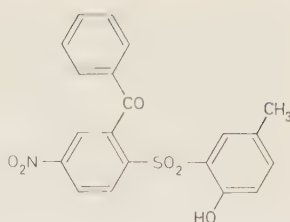
Beim Erhitzen mit Piperidin entsteht 5-Nitro-2-piperidino-benzophenon.



XI



XII



XIII

5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-1-benzoyl-benzol, 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzophenon, 2-(6-hydroxy-m-tolylthio)-5-nitrobenzophenone $C_{20}H_{15}NO_4S$, Formel XII.

B. Durch Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-benzophenon mit dem Kalium-Salz des 2-Mercapto-4-methyl-phenols in wss. Äthanol (*Galbraith, Smiles, Soc. 1935 1234, 1237, 1238*).

Gelbe Krystalle; F: 139°.

5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-1-benzoyl-benzol, 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon, 2-(6-hydroxy-m-tolylsulfonyl)-5-nitrobenzophenone $C_{20}H_{15}NO_6S$, Formel XIII.

B. Durch Erwärmen von 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzophenon mit wss. H_2O_2 (30%ig) und Essigsäure (*Galbraith, Smiles, Soc. 1935 1234, 1237, 1238*).

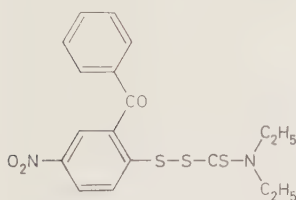
F: 209°.

Beim Erwärmen mit methanol. Natriummethylat, Erhitzen des Reaktionsgemisches mit wss. $HgCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl entsteht 5-Nitro-2-*p*-tolyl-oxo-benzophenon.

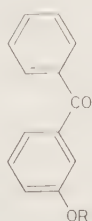
5-Nitro-2-diäthylthiocarbamoyldithio-1-benzoyl-benzol, 5-Nitro-2-diäthylthiocarbamoyl-dithio-benzophenon, [4-Nitro-2-benzoyl-phenyl]-diäthylthiocarbamoyl-disulfid, 2-(diäthylthiocarbamoyldithio)-5-nitrobenzophenone $C_{18}H_{18}N_2O_3S_3$, Formel I.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 5-Nitro-1-benzoyl-benzol-sulfensäure-(2)-bromid in Chloroform mit einer Lösung von Natrium-diäthylthiocarbamat in Methanol (*I.G. Farbenind., D.R.P. 607 985 [1931]; Frdl. 21 344; s. a. Goodyear Tire & Rubber Co., U.S.P. 1805 057 [1928], 1809 457 [1927]; Wingfoot Corp., U.S.P. 2047 923 [1931], 2024 613 [1934]*).

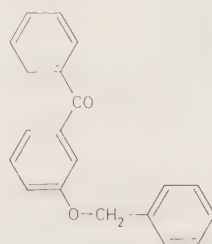
Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$ + Cyclohexan); F: 118° (*I.G. Farbenind.*).



I



II



III

Oxo-phenyl-[3-hydroxy-phenyl]-methan, 3-Hydroxy-benzophenon, 3-hydroxybenzophenone $C_{13}H_{10}O_2$, Formel II ($R = H$) (H 157).

B. Durch Erwärmen von 3-Methoxy-benzophenon mit $AlBr_3$ in Benzol (*Pfeiffer, Loewe, J. pr. [2] 147 [1937] 293, 299*).

Krystalle (aus A.); F: 116° (*Pf., Loewe*).

Beim Erhitzen mit wss. Kaliumcyanid und $[NH_4]_2CO_3$ in Acetamid bis auf 140° entsteht 2,5-Dioxo-4-phenyl-4-[3-hydroxy-phenyl]-imidazolidin (*Melton, Henze, Am. Soc. 69 [1947] 2018*).

Oxo-phenyl-[3-methoxy-phenyl]-methan, 3-Methoxy-benzophenon, 3-methoxybenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (H 158; E I 569; E II 184).

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit Phenylzinkbromid (aus Phenylmagnesiumbromid und $ZnCl_2$ hergestellt) in Toluol (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 437). Durch Erwärmen von 3-Methoxy-benzonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (Bachmann, Ferguson, Am. Soc. 56 [1934] 2081, 2082; s. a. Bailer, Am. Soc. 52 [1930] 3596, 3597).

Krystalle (aus Bzn.) (Bach., Fe). F: 38–40° (Bach., Fe.), 37° (Ma.). Kp_{14} : 192° (Ma.); Kp_4 : 185° (Bach., Fe.). UV-Absorptionsmaximum: 256 μ (Morton, Earlam, Soc. 1941 159, 168).

Beim Behandeln mit Zink-Pulver und Essigsäure (Bai.; Bach., Fe.), beim Erwärmen mit Magnesium und MgI_2 in Benzol und Äther sowie bei mehrwöchiger Bestrahlung einer Lösung in Isopropylalkohol mit Sonnenlicht (Bach., Fe.) entsteht 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[3-methoxy-phenyl]-äthandiol-(1.2) vom F: 141°. Beim Erhitzen mit wss. Kaliumcyanid und $[NH_4]_2CO_3$ in Acetamid bis auf 140° wird 2.5-Dioxo-4-phenyl-4-[3-methoxy-phenyl]-imidazolidin erhalten (Melton, Henze, Am. Soc. 69 [1947] 2018).

Oxim s. u.

Oxo-phenyl-[3-benzyloxy-phenyl]-methan, 3-Benzyloxy-benzophenon, 3-(benzyloxy)benzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-benzophenon mit äthanol. Natriumäthylat und mit Benzylchlorid (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 292).

Krystalle (aus A.); F: 62–63°.

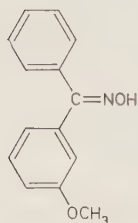
Oxim s. u.

Hydroxyimino-phenyl-[3-methoxy-phenyl]-methan, 3-Methoxy-benzophenon-oxim, 3-methoxybenzophenone oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel IV.

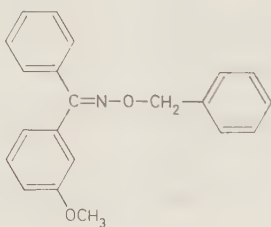
B. Aus 3-Methoxy-benzophenon (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 435).

Krystalle (aus A.); F: 98°. UV-Spektrum (A.): Ma., l. c. S. 482.

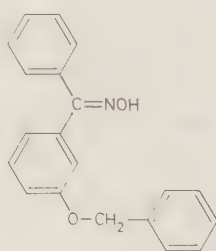
Beim Erwärmen mit äthanol. Natriumäthylat und Benzylchlorid sind 3-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim] und geringere Mengen einer wahrscheinlich als [3-Methoxy-benzhydryl]-benzyliden-aminooxyd zu formulierenden Verbindung (F: 158,5–159,5°) erhalten worden (Ma., l. c. S. 460).



IV



V



VI

Benzyloxyimino-phenyl-[3-methoxy-phenyl]-methan, O-Benzyl-N-[3-methoxy-benzhydryliden]-hydroxylamin, 3-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim], 3-methoxybenzophenone O-benzyloxime $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel V.

B. Durch 18-stdg. Erwärmen von 3-Methoxy-benzophenon mit O-Benzyl-hydroxylamin (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 462). Weitere Bildungsweise s. im vorangehenden Artikel.

$Kp_{<0,5}$: 214–216°. UV-Spektrum (A.): Ma., l. c. S. 484.

Hydroxyimino-phenyl-[3-benzyloxy-phenyl]-methan, 3-Benzyloxy-benzophenon-oxim, 3-(benzyloxy)benzophenone oxime $C_{20}H_{17}NO_2$, Formel VI.

B. Aus 3-Benzyloxy-benzophenon Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 292).

Krystalle (aus A.); F: 132–133°.

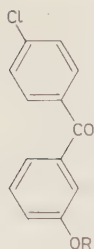
Oxo-[4-chlor-phenyl]-[3-hydroxy-phenyl]-methan, 4'-Chlor-3-hydroxy-benzophenon, 4'-chloro-3-hydroxybenzophenone $C_{13}H_9ClO_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Eintragen einer aus 4'-Chlor-3-amino-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung in heisse wss. $CuSO_4$ -Lösung (King, King, Muir, Soc. 1946 5, 8). Nadeln (aus Bzl.); F: 154—155°.

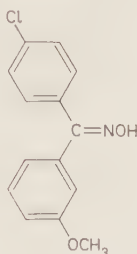
Oxo-[4-chlor-phenyl]-[3-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Chlor-3-methoxy-benzophenon, 4'-chloro-3-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4'-Chlor-3-hydroxy-benzophenon mit methanol. Natrium-methylat und Dimethylsulfat oder mit Methyljodid und K_2CO_3 in Methanol (King, Muir, Soc. 1946 5, 8).

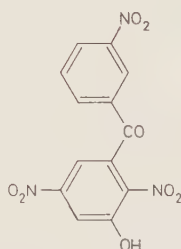
Prismen (aus Bzn.); F: 38°.



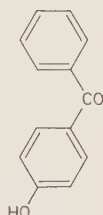
VII



VIII



IX



X

Hydroxyimino-[4-chlor-phenyl]-[3-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Chlor-3-methoxy-benzophenon-oxim, 4'-chloro-3-methoxybenzophenone oxime $C_{14}H_{11}ClNO_2$, Formel VIII.

B. Aus 4'-Chlor-3-methoxy-benzophenon (King, King, Muir, Soc. 1946 5, 8).

Nadeln (aus wss. A.); F: 138°.

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[2,5-dinitro-3-hydroxy-phenyl]-methan, 2,5,3'-Trinitro-3-hydroxy-benzophenon, 3-hydroxy-2,3',5-trinitrobenzophenone $C_{13}H_7N_3O_8$, Formel IX.

Eine Verbindung (Krystalle [aus *m*-Kresol]; F: 290° [unkorr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge neben 3-Nitro-benzoesäure beim Erwärmen von 3,3'-Dinitro-benzophenon mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf 80° erhalten worden (Bennett, Grove, Soc. 1945 378).

Oxo-phenyl-[4-hydroxy-phenyl]-methan, 4-Hydroxy-benzophenon, 4-hydroxybenzophenone $C_{13}H_{10}O_2$, Formel X (H 158; E I 569; E II 184).

Isolierung aus den Blättern von Talauma mexicana: Sodi, Pallares, Martinez Garza, Arch. Inst. Cardiol. Mexico 17 [1947] 833, 839.

B. Durch 18-stdg. Erhitzen von Benzoesäure mit Phenol und $SnCl_4$ auf 120° (Blicke, Weinkauff, Am. Soc. 54 [1932] 1446, 1449). Neben 2-Hydroxy-benzophenon beim Erwärmen von Benzoesäure-phenylester mit $FeCl_3$ (Huber, Brunner, M. 56 [1930] 322, 327). Neben Benzoesäure-[4-benzoyl-phenylester] beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Phenol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Pieroni, G. 62 [1932] 387, 391; vgl. E I 569). Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzophenon mit wss. $NaOH$ (10%ig) und geringen Mengen Cu_2O auf 220° (Dow Chem. Co., U.S.P. 1961630 [1931]). Durch Erwärmen von 4-Methoxy-benzophenon oder von 4-Äthoxy-benzophenon mit $AlBr_3$ in Benzol (Pfeiffer, Loewe, J. pr. [2] 147 [1937] 293, 300). Bildung bei mehrtägigem Behandeln von 4-Chlor-acetoxy-benzophenon mit konz. wss. Salzsäure: Priestley, Moness, J. org. Chem. 5 [1940] 355, 357.

Krystalle (aus W.); F: 135—136° (Blicke, Weinkauff, Am. Soc. 54 [1932] 1446, 1449), 134° (Huber, Brunner, M. 56 [1930] 322, 327), 133° (Pieroni, G. 62 [1932] 387, 391). Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 3,96 D (Maryott, Acree, J. Res. Bur. Stand. 38 [1947] 505, 510). Reduktionspotential: Shikata, Tachi, zit. bei Kemula, Z. El. Ch. 37 [1931] 779, 785.

Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und wss. KOH sind Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure, Oxalsäure und CO_2 erhalten worden (Randall, Benger, Grocock, Pr. roy. Soc. [A] 165

[1938] 432, 447). Beim Erwärmen mit Nickel-Aluminium-Legierung und wss. NaOH entsteht 4-Benzyl-phenol (*Papa, Schwenk, Whitman*, J. org. Chem. **7** [1942] 587, 589). Beim Erwärmen einer methanol. Lösung mit wss. Formaldehyd (1 Mol) und 2-Amino-äthanol-(1) (1 Mol) bildet sich 4-Hydroxy-3-[2-hydroxy-äthylaminomethyl]-benzophenon (*Bruson*, Am. Soc. **58** [1936] 1741, 1744). Beim Behandeln einer Lösung in konz. Schwefelsäure mit Trichloressigsäure-hydroxymethylamid ist 4-Hydroxy-3.5-bis-trichloracetaminomethyl-benzophenon erhalten worden (*de Diesbach*, Helv. **23** [1940] 1232, 1247).

Phenylhydrazon (F: 144°): *Huber, Brunner*, M. **56** [1930] 322, 327; 2.4-Dinitrophenylhydrazon (F: 242,4° [kor.]): *Ferrante, Bloom*, Am. J. Pharm. **105** [1933] 381, 383; Oxim s. S. 1241; Semicarbazon s. S. 1242.

Oxo-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4-Methoxy-benzophenon, 4-methoxybenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$) (H 159; E I 569; E II 185).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von Benzoesäure mit Anisol und Chloressigsäure-anhydrid auf 170–180° (*Unger*, A. **504** [1933] 267, 284). Aus Benzoylchlorid und Anisol durch Behandeln mit $ZnCl_2$, zuletzt bei Siedetemperatur (*Underwood, Wakeman*, Am. Soc. **52** [1930] 387, 389), durch Erhitzen mit 85%ig. wss. Phosphorsäure auf 100–105° (*Socony-Vacuum Oil Co.*, U.S.P. 2475564 [1946]), durch Erhitzen mit Bleicherde auf 90–120° (*Socony-Vacuum Oil Co.*, U.S.P. 2475567 [1946]) oder durch Erhitzen mit Jod auf Siedetemperatur (*Chodroff, Klein*, Am. Soc. **70** [1948] 1647). Durch Behandeln von 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit Phenylzinkbromid (aus Phenylmagnesiumbromid und $ZnCl_2$ hergestellt) in Toluol (*Martynoff*, A. ch. [11] **7** [1937] 424, 439). Durch Erwärmen von 4-Methoxy-benzonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließendes Behandeln mit wss. HCl (*Gilman, Lichtenwalter*, R. **55** [1936] 561). Aus 4-Methoxy-benzonitril und Phenyllithium (*Gilman, Kirby*, Am. Soc. **55** [1933] 1265, 1270). Durch Behandeln einer Suspension von Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-carbenium-perchlorat in Essigsäure mit wss. H_2O_2 (30%ig) (*Dillthey, Quint, Dierichs*, J. pr. [2] **151** [1938] 25, 30).

Krystalle (aus Ae.): F: 66–67° (*Varvoglis*, B. **70** [1937] 2391, 2395). Kp_{14} : 202° (*Martynoff*, A. ch. [11] **7** [1937] 424, 439). UV-Spektren (Ae., A. und Me.): *Burawoy*, B. **63** [1930] 3155, 3161, 3163, 3167; Soc. **1939** 1177, 1181. Magnetische Susceptibilität: *Müller, Janke*, Z. El. Ch. **45** [1939] 380, 392.

Bei der Reduktion an Zink-Amalgam-Kathoden in wss.-äthanol. H_2SO_4 bei 65–75° entsteht 4-Benzyl-anisol (*Shima*, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A] **13** [1930] 315, 322). Bei 6-tägigem Behandeln mit Natriumisopropylat und Isopropylalkohol unter der Einwirkung von Sonnenlicht bildet sich 4-Methoxy-benzhydrol (*Bachmann*, Am. Soc. **55** [1933] 391, 394).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 198–199°): *Unger*, A. **504** [1933] 267, 284; 2.4-Dinitrophenylhydrazon (F: 180°): *Ferrante, Bloom*, Am. J. Pharm. **105** [1933] 381; *Chodroff, Klein*, Am. Soc. **70** [1948] 1647; Oxime s. S. 1241; Hydrazone s. S. 1242, 1243; Semicarbazone s. S. 1243.

Kalium-[4-methoxy- α -dehydro-benzhydriylat], 4-Methoxy-benzophenon-kalium, Kalium-[4-methoxy-benzophenon]-ketyl $KC_{14}H_{12}O_2$ (im Gleichgewicht mit Dikalium-[1.2-diphenyl-1.2-bis-(4-methoxy-phenyl)-äthandiylat-(1.2)] $K_2C_{28}H_{24}O_4$). Hellblau; schwach paramagnetisch; magnetische Susceptibilität bei –183°, –78° und +17°: *Müller, Janke*, Z. El. Ch. **45** [1939] 380, 381, 389, 392. Ebullioskopie in Benzol, in Dioxan und in Äther: *Anschtz, Ungar*, A. **536** [1938] 285, 289, 291, 295.

Oxo-phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-methan, 4-Äthoxy-benzophenon, 4-ethoxybenzophenone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = C_2H_5$) (H 159; E I 569; E II 185).

B. Aus Benzoylchlorid und Phenetol durch Erhitzen mit Bleicherde auf 120–125° (*Socony-Vacuum Oil Co.*, U.S.P. 2475567 [1946]), durch Erhitzen mit wss. HI auf 100° bis 120° (*Socony-Vacuum Oil Co.*, U.S.P. 2468762 [1946]) sowie durch Behandeln mit $AlCl_3$, in diesem Fall neben 2-Äthoxy-benzophenon (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1860; vgl. H 159).

Krystalle (aus Bzn. oder A.) (*Bachmann, Ferguson*, Am. Soc. **56** [1934] 2081, 2082; *Jo.*). F: 48° (*Stephen, Bleloch*, Soc. **1931** 886, 892), 47° (*Ba., Fe., Jo.*).

Kinetik der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure bei 15°, 20°, 25° und 30°: *Jones*, Soc. **1942** 418, **1936** 1855. Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure

säure bei -15° sind 3.5.2'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon, 3.5.3'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon, 2.4-Dinitro-phenetol und ein Gemisch von Nitrobenzoesäuren erhalten worden (*van Alphen*, R. **49** [1930] 383, 387).

Oxo-phenyl-[4-propyloxy-phenyl]-methan, 4-Propyloxy-benzophenon, 4-propoxybenzophenone $C_{16}H_{18}O_2$, Formel XI ($R = CH_2-C_2H_5$) (E II 185).

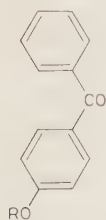
Krystalle (aus A.); F: 71° (*Buu-Hoi et al.*, R. **67** [1948] 795, 806).

Oxo-phenyl-[4-butyloxy-phenyl]-methan, 4-Butyloxy-benzophenon, 4-butoxybenzophenone $C_{17}H_{20}O_2$, Formel XI ($R = [CH_2]_3-CH_3$) (E II 185).

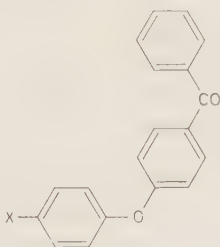
B. Aus 4-Hydroxy-benzophenon und Butylbromid (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Krystalle (*Jo.*). F: $39-40^{\circ}$ (*Buu-Hoi et al.*, R. **67** [1948] 795, 806), 37° (*Jo.*). Kp_{12} : 240° (*Buu-Hoi et al.*).

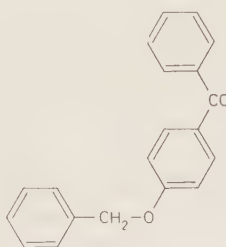
Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure bei 20° : *Jo.*, l. c. S. 1855.



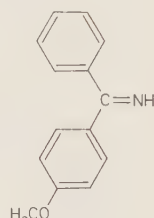
XI



XII



XIII



XIV

Oxo-phenyl-[4-pentyloxy-phenyl]-methan, 4-Pentyloxy-benzophenon, 4-(pentyloxy)benzophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XI ($R = [CH_2]_4-CH_3$).

B. Aus 4-Hydroxy-benzophenon und Pentylbromid (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Krystalle (aus A.); F: 41° (*Jo.*, Soc. **1936** 1861).

Kinetik der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure bei 15° , 20° , 30° und 35° : *Jones*, Soc. **1936** 1855, **1942** 418.

Oxo-phenyl-[4-heptyloxy-phenyl]-methan, 4-Heptyloxy-benzophenon, 4-(heptyloxy)benzophenone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel XI ($R = [CH_2]_6-CH_3$).

B. Aus 4-Hydroxy-benzophenon und Heptylchlorid (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Krystalle (aus A.); F: 47° .

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure bei 20° : *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxo-phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-methan, 4-Phenoxy-benzophenon, 4-phenoxybenzophenone $C_{19}H_{14}O_2$, Formel XII ($X = H$) (H 159; E II 186).

B. Aus Benzoylchlorid und Diphenyläther durch Erhitzen mit $HgCl_2$ auf $150-160^{\circ}$ (*Schroeder, Brewster*, Am. Soc. **60** [1938] 751) sowie durch Behandeln mit $ZnCl_2$, zuletzt bei Siedetemperatur (*Underwood, Wakeman*, Am. Soc. **52** [1930] 387, 389). Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit 4-Phenoxy-phenylquecksilber-chlorid auf 150° (*Sch., Br.*). Durch Behandeln einer Suspension von Phenyl-bis-[4-phenoxy-phenyl]-carbenium-perchlorat in Perchlorsäure enthaltender Essigsäure mit wss. H_2O_2 (30%ig) (*Dilthey, Quint, Dierichs*, J. pr. [2] **151** [1938] 25, 30).

Krystalle (aus Bzn. oder wss. A.) (*Cox*, Am. Soc. **52** [1930] 352, 355; *Sch., Br.; Dil., Qu., Die.*). F: $71-73^{\circ}$ (*Cox*), $69-70^{\circ}$ (*Dil., Qu., Die.*), 69° (*Kuhn, Platzer*, B. **73** [1940] 1410, 1411), 66° (*Sch., Br.*).

Oxim s. S. 1242.

Oxo-phenyl-[4-benzyloxy-phenyl]-methan, 4-Benzyloxy-benzophenon, 4-(benzyloxy)benzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-benzophenon mit äthanol. Natriumäthylat und

mit Benzylchlorid (*Valette*, Bl. [4] **47** [1930] 289, 293).

Blättchen (aus A.); F: 84–85°.

Oxim s. S. 1242.

4-[2-Hydroxy-äthoxy]-1-benzoyl-benzol, **4-[2-Hydroxy-äthoxy]-benzophenon**, *4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone* $C_{15}H_{14}O_3$, Formel XI (R = CH₂-CH₂OH).

B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-benzophenon mit wss.-äthanol. NaOH und mit 2-Chlor-äthanol-(1) (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 2182786 [1938]).

Kristalle (aus A.); F: 82,5–83,5°.

2-[2-(2-Chlor-äthoxy)-äthoxy]-1-[4-benzoyl-phenoxy]-äthan, **4-{2-[2-(2-Chlor-äthoxy)-äthoxy]-äthoxy}-benzophenon**, *4-{2-[2-(2-chloroethoxy)ethoxy]ethoxy}benzophenone* $C_{19}H_{21}ClO_4$, Formel XI (R = CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂Cl).

B. Durch Erhitzen von 4-Hydroxy-benzophenon mit 1,2-Bis-[2-chlor-äthoxy]-äthan und wss. NaOH auf 115° (*Röhm & Haas Co.*, U.S.P. 2097441 [1936]).

Kp₃: 250–260°.

4-[4-Hydroxy-phenoxy]-1-benzoyl-benzol, **4-[4-Hydroxy-phenoxy]-benzophenon**, *4-(p-hydroxyphenoxy)benzophenone* $C_{19}H_{14}O_3$, Formel XII (X = OH).

B. Durch Erwärmen einer Suspension von 4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzophenon in Benzol mit AlCl₃ (*Dilthey*, J. pr. [2] **136** [1933] 49, 68).

Kristalle (aus Bzn.); F: 109°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine grüngelbe Lösung erhalten (*Di.*, I. c. S. 68).

4-[4-Methoxy-phenoxy]-1-benzoyl-benzol, **4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzophenon**, *4-(p-methoxyphenoxy)benzophenone* $C_{20}H_{16}O_3$, Formel XII (X = OCH₃).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-1-phenoxy-benzol mit Benzoylchlorid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey*, J. pr. [2] **136** [1933] 49, 67).

Blättchen (aus Bzn.); F: 104–105°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine grüngelbe Lösung erhalten (*Di.*, I. c. S. 67).

4-Chloracetoxy-1-benzoyl-benzol, **4-Chloracetoxy-benzophenon**, *4-(chloroacetoxy)benzophenone* $C_{15}H_{11}ClO_3$, Formel XI (R = CO-CH₂Cl).

B. Durch Erhitzen von Benzoesäure-phenylester mit Chloracetylchlorid und AlCl₃ bis auf 120° (*Priestley*, *Moness*, J. org. Chem. **5** [1940] 355, 357).

Kristalle (aus A.); F: 123°.

4-Methoxycarbonylmethoxy-1-benzoyl-benzol, **[4-Benzoyl-phenoxy]-essigsäure-methylester**, *(p-benzoylphenoxy)acetic acid methyl ester* $C_{16}H_{14}O_4$, Formel XI (R = CH₂-CO-OCH₃).

B. Aus [4-Benzoyl-phenoxy]-essigsäure (E II **8** 186) und Methanol unter Zusatz von Schwefelsäure (*Soper et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2849, 2850).

F: 99°.

[4-Benzoyl-phenoxy]-essigsäure-[2-hydroxy-äthylamid], **C-[4-Benzoyl-phenoxy]-N-[2-hydroxy-äthyl]-acetamid**, *C-(p-benzoylphenoxy)-N-(2-hydroxyethyl)acetamide* $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel XI (R = CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂OH).

B. Durch Erhitzen von [4-Benzoyl-phenoxy]-essigsäure-methylester mit 2-Amino-äthanol-(1) auf 100–150° (*Soper et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2849, 2851).

Kristalle (aus E.); F: 110,5–111°.

Imino-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, **4-Methoxy-benzophenon-imin**, *(4-methoxybenzhydrylidene)amine* $C_{14}H_{13}NO$, Formel XIV (E I 569).

B. Neben anderen Verbindungen aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid sowie aus 4-Methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon und Phenylmagnesiumbromid (*Grammaticakis*, C. r. **208** [1939] 287).

Hydroxyimino-phenyl-[4-hydroxy-phenyl]-methan, 4-Hydroxy-benzophenon-oxim
 $C_{13}H_{11}NO_2$.

a) **4-Hydroxy-benzophenon-*seqcis*-oxim**, *4-hydroxybenzophenone seqcis-oxime*
 $C_{13}H_{11}NO_2$, Formel I (R = H) (H 160; E II 186; dort als 4-Oxy-benzophenon- α -oxim bezeichnet).

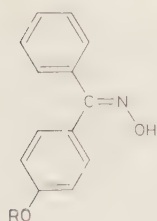
B. Aus 4-Hydroxy-benzophenon (Meisenheimer, Dorner, A. 502 [1933] 156, 173; vgl. H 160).

Krystalle (aus Bzl.); F: 159°. UV-Spektren (A., wss. KOH und wss.-äthanol. HCl): Mei., Do., l. c. S. 166.

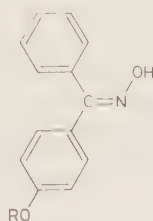
b) **4-Hydroxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim**, *4-hydroxybenzophenone seqtrans-oxime*
 $C_{13}H_{11}NO_2$, Formel II (R = H) (H 160; E II 186; dort als 4-Oxy-benzophenon- β -oxim bezeichnet).

B. Aus dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren beim Erhitzen mit wss. KOH (Meisenheimer, Dorner, A. 502 [1933] 156, 173; vgl. H 160).

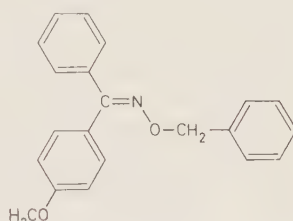
Krystalle (aus Bzl.); F: 83°. UV-Spektren (A., wss. KOH und wss.-äthanol. HCl): Mei., Do., l. c. S. 166.



I



II



III

Hydroxyimino-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4-Methoxy-benzophenon-oxim
 $C_{14}H_{13}NO_2$.

a) **4-Methoxy-benzophenon-*seqcis*-oxim**, *4-methoxybenzophenone seqcis-oxime*
 $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel I (R = CH₃) (H 161; E I 570; E II 186; dort als 4-Methoxy-benzophenon- α -oxim bezeichnet).

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren aus 4-Methoxy-benzophenon (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 438; Bachmann, Barton, J. org. Chem. 3 [1938] 300, 305, 307; vgl. H 161).

UV-Spektren (A., wss.-äthanol. KOH und wss.-äthanol. HCl): Meisenheimer, Dorner, A. 502 [1933] 156, 166; Ma., l. c. S. 482.

Geschwindigkeit der Hydrolyse in mit wss. HCl versetzter Essigsäure bei 25°: Johnson, Stieglitz, Am. Soc. 56 [1934] 1904, 1907.

b) **4-Methoxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim**, *4-methoxybenzophenone seqtrans-oxime*
 $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel II (R = CH₃) (H 160; E I 570; E II 186; dort als 4-Methoxy-benzophenon- β -oxim bezeichnet).

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

UV-Spektren (A., wss.-äthanol. KOH und wss.-äthanol. HCl): Meisenheimer, Dorner, A. 502 [1933] 156, 166; Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 482; s. a. Ramart-Lucas, Bl. [5] 1 [1934] 719, 723.

Geschwindigkeit der Hydrolyse in mit wss. HCl versetzter Essigsäure bei 25°: Johnson, Stieglitz, Am. Soc. 56 [1934] 1904, 1907.

Benzoyloxyimino-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, O-Benzyl-N-[4-methoxy-benzoyliden]-hydroxylamin, 4-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim] $C_{21}H_{19}NO_2$.

a) **4-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-*seqcis*-oxim]**, *4-methoxybenzophenone O-benzyl-seqcis-oxime* $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel III (H 161; dort als *anti*-4-Methoxy-benzophenon-oximbenzyläther bezeichnet).

B. s. bei dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus A.); F: 59–60,5° (Martynoff, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 484). UV-Spektrum (A.): Ma.

b) **4-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-*seqtrans*-oxim]**, *4-methoxybenzophenone O-benzyl-seqtrans-oxime* $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel IV (H 160; dort als *syn*-4-Methoxy-benzophenon-oximbenzyläther bezeichnet).

B. Als Hauptprodukt beim Erwärmen von 4-Methoxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim mit äthanol. Natriumäthylat und mit Benzylchlorid (*Martynoff*, A. ch. [11] 7 [1937] 424, 465; vgl. H 160). Durch Erwärmen von 4-Methoxy-benzophenon mit *O*-Benzyl-hydroxylamin (*Ma.*, l. c. S. 466).

Nadeln (aus A.); F: 74°. UV-Spektrum (A.): *Ma.*, l. c. S. 484.

Bei 20-tägiger Bestrahlung einer äthanol. Lösung mit UV-Licht erfolgt teilweise Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere (*Ma.*, l. c. S. 476).

Hydroxyimino-phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-methan, **4-Äthoxy-benzophenon-oxim**, *4-ethoxybenzophenone oxime* $C_{15}H_{15}NO_2$ (vgl. E II 186).

a) **4-Äthoxy-benzophenon-oxim** $C_{15}H_{15}NO_2$ vom F: 160°, vermutlich **4-Äthoxy-benzophenon-*seqcis*-oxim**, Formel I ($R = C_2H_5$).

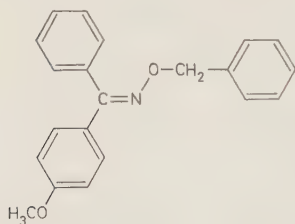
B. Durch Behandeln einer äther. Lösung des unter b) beschriebenen Stereoisomeren mit HCl (*Stephen, Bleloch*, Soc. 1931 886, 892).

Prismen (aus Me.); F: 159–160°.

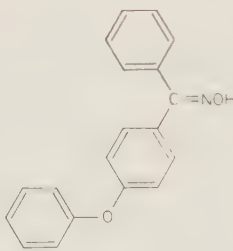
Beim Behandeln mit $SOCl_2$ in Äther entsteht 4-Äthoxy-benzoesäure-anilid.

b) Ein Präparat (Krystalle [aus A.]; F: 135–136° [vgl. E II 186]; konfigurative Einheitlichkeit ungewiss), in dem vermutlich **4-Äthoxy-benzophenon-*seqtrans*-oxim** (Formel II [$R = C_2H_5$]) vorgelegen hat, ist beim Behandeln von 4-Äthoxy-benzophenon mit Hydroxylamin in alkal. Lösung erhalten worden (*Stephen, Bleloch*, Soc. 1931 886, 892).

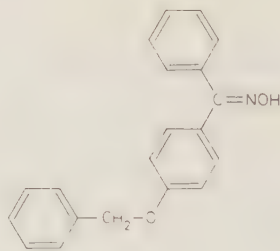
Bildung von 4-Äthoxy-benzoesäure-anilid und Benzoesäure-[4-äthoxy-anilid] beim Behandeln mit $SOCl_2$ in Äther: *St., Bl.*



IV



V



VI

Hydroxyimino-phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-methan, **4-Phenoxy-benzophenon-oxim**, *4-phenoxybenzophenone oxime* $C_{19}H_{15}NO_2$, Formel V (vgl. E II 187).

B. Aus 4-Phenoxy-benzophenon (*Patwardhan, Phalnikar, Bhide*, J. Univ. Bombay 18, Tl. 5A [1949] 22).

Nadeln (aus Bzl.); F: 156–157°.

Hydroxyimino-phenyl-[4-benzyloxy-phenyl]-methan, **4-Benzyloxy-benzophenon-oxim**, *4-(benzyloxy)benzophenone oxime* $C_{20}H_{17}NO_2$, Formel VI.

B. Aus 4-Benzyloxy-benzophenon (*Valette*, Bl. [4] 47 [1930] 289, 293).

Krystalle (aus A.); F: 163–164°.

Semicarbazono-phenyl-[4-hydroxy-phenyl]-methan, **4-Hydroxy-benzophenon-semicarbazon**, *4-hydroxybenzophenone semicarbazone* $C_{14}H_{13}N_3O_2$, Formel VII ($R = H$).

B. Aus 4-Hydroxy-benzophenon (*Huber, Brunner*, M. 56 [1930] 322, 329).

Krystalle (aus Bzl.); F: 194°.

Hydrazono-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, **4-Methoxy-benzophenon-hydrazon**, *4-methoxybenzophenone hydrazone* $C_{14}H_{14}N_2O$, Formel VIII.

a) **4-Methoxy-benzophenon-hydrazon** $C_{14}H_{14}N_2O$ vom F: 96°.

B. Neben geringeren Mengen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behan-

deln von 4-Methoxy-benzophenon mit Hydrazin-hydrat und BaO in Äthanol, zuletzt bei Siedetemperatur (*Johnson, Stieglitz, Am. Soc.* **56** [1934] 1904, 1905).

Krystalle (aus Xylol + PAe.); F: 95—96°.

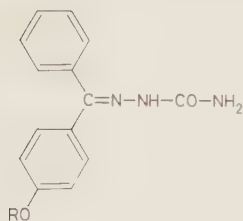
Geschwindigkeit der Hydrolyse in mit wss. HCl versetzter Essigsäure: *Jo., St., l. c. S.* 1907.

b) **4-Methoxy-benzophenon-hydrazon** $C_{14}H_{14}N_2O$ vom F: 85°.

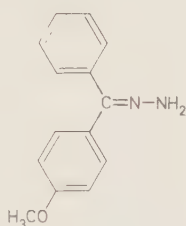
B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Xylol + PAe.); F: 84—85° (*Johnson, Stieglitz, Am. Soc.* **56** [1934] 1904, 1905).

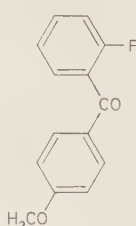
Geschwindigkeit der Hydrolyse in mit wss. HCl versetzter Essigsäure: *Jo., St., l. c. S.* 1907.



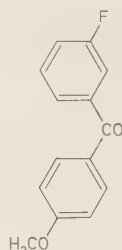
VII



VIII



IX



X

Semicarbazono-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4-Methoxy-benzophenon-semicarbazon, 4-methoxybenzophenone semicarbazone $C_{15}H_{15}N_3O_2$, Formel VII (R = CH_3).

a) **4-Methoxy-benzophenon-semicarbazon** $C_{15}H_{15}N_3O_2$ vom F: 180°.

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren aus 4-Methoxy-benzophenon (*Bruzau, A. ch.* [11] **1** [1934] 257, 354; *Ramart-Lucas, Bruzau, Bl.* [5] **1** [1934] 119, 137).

Krystalle (aus A.); F: 179—180° (*Br.; Ra.-Lu., Br.*). UV-Spektrum (A.): *Br., l. c. S.* 351; *Ra.-Lu., Br., l. c. S.* 130. In Äthanol schwerer löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere (*Br.; Ra.-Lu., Br.*).

b) **4-Methoxy-benzophenon-semicarbazon** $C_{15}H_{15}N_3O_2$ vom F: 152°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Prismen (aus A.); F: 151—152° (*Bruzau, A. ch.* [11] **1** [1934] 257, 354; *Ramart-Lucas, Bruzau, Bl.* [5] **1** [1934] 119, 137). UV-Spektrum (A.): *Br., l. c. S.* 351; *Ra.-Lu., Br., l. c. S.* 130.

Oxo-[2-fluor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 2'-Fluor-4-methoxy-benzophenon, 2-fluoro-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}FO_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 2-Fluor-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ (*Jones, Soc.* **1936** 1854, 1861).

Krystalle; F: 49°. In Aceton leicht löslich, in Äthanol und Essigsäure löslich.

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo., l. c. S.* 1855.

Oxo-[3-fluor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 3'-Fluor-4-methoxy-benzophenon, 3-fluoro-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}FO_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 3-Fluor-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ (*Jones, Soc.* **1936** 1854, 1861).

Krystalle; F: 72°. In Aceton leicht löslich, in Äthanol und Essigsäure löslich.

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo., l. c. S.* 1855.

Oxo-[4-fluor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Fluor-4-methoxy-benzophenon, 4-fluoro-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}FO_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 4-Fluor-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ (*Jones, Soc.* **1936** 1854, 1861).

Krystalle; F: 95°. In Aceton leicht löslich, in Äthanol und Essigsäure löslich.

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

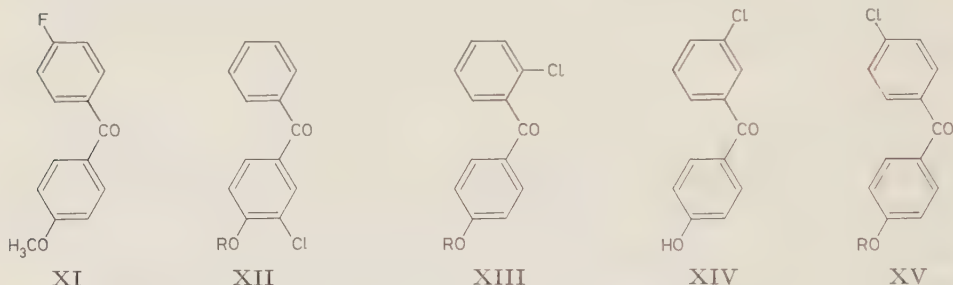
Oxo-phenyl-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-methan, 3-Chlor-4-methoxy-benzophenon, 3-chloro-4-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel XII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Benzoylchlorid mit 2-Chlor-anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Buu-Hoi, Lecocq, Nguyen-Hoan*, Bl. 1947 816, 818; vgl. E II 187). F: 99°.

Oxo-phenyl-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-methan, 3-Chlor-4-äthoxy-benzophenon, 3-chloro-4-ethoxybenzophenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel XII ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von Benzoylchlorid mit 2-Chlor-phenetol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Buu-Hoi, Lecocq, Nguyen-Hoan*, Bl. 1947 816, 818).

Prismen (aus A.); F: 96°.



3-Chlor-4-[2-hydroxy-äthoxy]-1-benzoyl-benzol, 3-Chlor-4-[2-hydroxy-äthoxy]-benzophenon, 3-chloro-4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone $C_{15}H_{13}ClO_3$, Formel XII ($R = CH_2-CH_2OH$).

B. Durch Erwärmen von 3-Chlor-4-hydroxy-benzophenon (H 161; E II 187) mit wss. NaOH und mit 2-Chlor-äthanol-(1) (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 2182 786 [1938]).

Kristalle.

Oxo-[2-chlor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 2'-Chlor-4-methoxy-benzophenon, 2-chloro-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel XIII ($R = CH_3$) (E I 570).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit Anisol und Chloressigsäureanhydrid auf 170–180° (*Unger, A.* 504 [1933] 267, 285).

Nadeln (aus Bzn.) (*Un.*). F: 84,5° (*Un.*), 80° (*Jones, Soc.* 1936 1854, 1861).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxo-[2-chlor-phenyl]-[4-(2-chlor-äthoxy)-phenyl]-methan, 2'-Chlor-4-[2-chlor-äthoxy]-benzophenon, 2-chloro-4'-(2-chloroethoxy)benzophenone $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$, Formel XIII ($R = CH_2-CH_2Cl$).

B. Durch Behandeln von 2-Chlor-benzoesäure-chlorid mit [2-Chlor-äthyl]-phenyl-äther und $AlCl_3$ (*Jones, Soc.* 1936 1854, 1861).

Kristalle (aus A.); F: 65°.

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxo-[3-chlor-phenyl]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, 3'-Chlor-4-hydroxy-benzophenon, 3-chloro-4'-hydroxybenzophenone $C_{13}H_9ClO_2$, Formel XIV (H 161).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 169,5–171° [unkorr.] (*Simpson, Stephenson, Soc.* 1942 353, 356).

Oxo-[4-chlor-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Chlor-4-methoxy-benzophenon, 4-chloro-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel XV ($R = CH_3$) (E I 570).

B. Durch Erwärmen von 4-Chlor-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Bergmann, Bondi, B.* 64 [1931] 1455, 1471; vgl. E I 570).

Blättchen (aus A.) (*Be.*, *Bo.*). F: 127° (*Be.*, *Bo.*), 125,5° (*Jones*, Soc. 1936 1854, 1861).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxo-[4-chlor-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-methan, 4'-Chlor-4-äthoxy-benzophenon, 4-chloro-4'-ethoxybenzophenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel XV ($R = C_2H_5$) (E II 187).

F: 121° (*Jones*, Soc. 1936 1854, 1861).

Kinetik der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure bei 15°, 20°, 30° und 35°: *Jones*, Soc. 1936 1855, 1942 418.

Oxo-[4-chlor-phenyl]-[2-chlor-4-methoxy-phenyl]-methan, 2,4'-Dichlor-4-methoxy-benzophenon, 2,4'-dichloro-4-methoxybenzophenone $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel I.

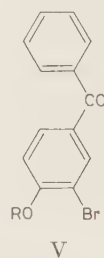
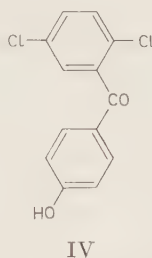
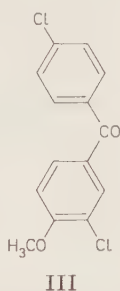
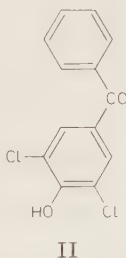
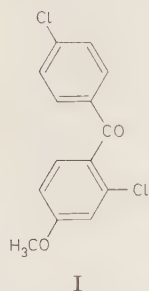
B. Durch Behandeln von 2-Chlor-4-methoxy-benzoesäure-chlorid (nicht näher beschrieben) mit Chlorbenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Baltzly et al.*, J. org. Chem. 14 [1949] 775, 779, 780).

Nadeln (aus Hexan oder aus Hexan + Ae.); F: 68—70°.

Oxo-phenyl-[3,5-dichlor-4-hydroxy-phenyl]-methan, 3,5-Dichlor-4-hydroxy-benzophenon, 3,5-dichloro-4-hydroxybenzophenone $C_{13}H_8Cl_2O_2$, Formel II (E II 187).

B. Durch Erhitzen mit Benzoesäure-[2,6-dichlor-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 155° (*Tarbell*, *Fanta*, Am. Soc. 65 [1943] 2169, 2173).

Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 145—146° [korr.].



Oxo-[4-chlor-phenyl]-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-methan, 3,4'-Dichlor-4-methoxy-benzophenon, 3,4'-dichloro-4-methoxybenzophenone $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 3-Chlor-4-methoxy-benzoesäure-chlorid (nicht näher beschrieben) mit Chlorbenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Baltzly et al.*, J. org. Chem. 14 [1949] 775, 779, 780).

Nadeln (aus Hexan oder aus Hexan + Ae.); F: 127,5—128° [korr.].

Oxo-[2,5-dichlor-phenyl]-[4-hydroxy-phenyl]-methan, 2',5'-Dichlor-4-hydroxy-benzophenon, 2,5-dichloro-4'-hydroxybenzophenone $C_{13}H_8Cl_2O_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen einer aus 5'-Chlor-2'-amino-4-hydroxy-benzophenon in Essigsäure und wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung mit einer Lösung von $CuCl$ in wss. HCl (*Simpson*, *Stephenson*, Soc. 1942 353, 356).

Gelbe Prismen (aus wss. Me.); F: 171—172,5° [unkorr.]. In wss. Na_2CO_3 löslich.

Bildung von 2,5-Dichlor-benzoesäure beim Erwärmen mit $KMnO_4$ und Na_2CO_3 in Wasser: *Si.*, *St.*

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.

Oxo-phenyl-[3-brom-4-hydroxy-phenyl]-methan, 3-Brom-4-hydroxy-benzophenon, 3-bromo-4-hydroxybenzophenone $C_{13}H_9BrO_2$, Formel V ($R = H$) (H 161; E II 188).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 4-Hydroxy-benzophenon in Chloroform mit Brom (1 Mol) (*Melton*, *Henze*, Am. Soc. 69 [1947] 2018; vgl. H 161).

Krystalle (aus A. oder Eg.).

Beim Erhitzen mit wss. Kaliumcyanid und $[NH_4]_2CO_3$ in Acetamid bis auf 140° entsteht 2,5-Dioxo-4-phenyl-4-[3-brom-4-hydroxy-phenyl]-imidazolidin.

Oxo-phenyl-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-methan, 3-Brom-4-methoxy-benzophenon, 3-bromo-4-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel V ($R = CH_3$) (E II 188).

B. Durch Behandeln einer Lösung von Benzoylchlorid mit 2-Brom-anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Buu-Hoi, Lecocq, Nguyen-Hoan*, Bl. **1947** 816, 817).

Nadeln (aus A.); F: 93° (*Buu-Hoi, Le., Ng.-Ho.*).

Beim Erhitzen mit wss. Kaliumcyanid und $[NH_4]_2CO_3$ in Acetamid bis auf 140° entsteht 2,5-Dioxo-4-phenyl-4-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-imidazolidin (*Melton, Henze*, Am. Soc. **69** [1947] 2018).

Oxo-[2-brom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon, 2-bromo-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VI ($R = CH_3$) (H 162).

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 2-Brom-benzoesäure mit Anisol und Chloressigsäure-anhydrid auf $170-180^\circ$ (*Unger, A.* **504** [1933] 267, 285). Aus 2-Brom-benzonitril und 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid (*Bachmann*, Am. Soc. **54** [1932] 1969, 1972).

Krystalle (aus Me.) (*Un.*). F: 96° (*Un.*; *Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, I. c. S. 1855.

Oxo-[2-brom-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-methan, 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon, 2-bromo-4'-ethoxybenzophenone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel VI ($R = C_2H_5$) (H 162; E II 188).

B. Durch Behandeln von 2-Brom-benzoesäure-chlorid mit Phenetol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Bachmann, Chu*, Am. Soc. **57** [1935] 1095, 1097; vgl. H 162; E II 188).

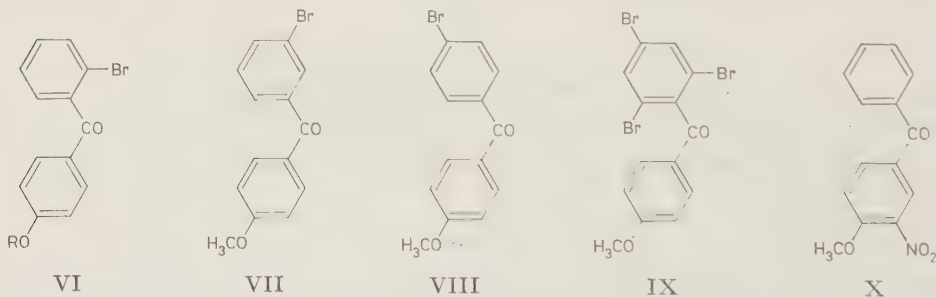
Krystalle (aus Propanol-(1)); F: 81° .

Oxo-[3-brom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 3'-Brom-4-methoxy-benzophenon, 3-bromo-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VII.

B. Durch Behandeln von 3-Brom-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

F: 80° .

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, I. c. S. 1855.



Oxo-[4-brom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Brom-4-methoxy-benzophenon, 4-bromo-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VIII.

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit Anisol und Chloressigsäure-anhydrid auf $170-180^\circ$ (*Unger, A.* **504** [1933] 267, 285). Durch Behandeln von 4-Brom-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Prismen (aus A.) (*Un.*). F: $160-161^\circ$ (*Un.*), 154° (*Jo.*).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, I. c. S. 1855.

Oxo-[2,4,6-tribrom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 2',4',6'-Tribrom-4-methoxy-benzophenon, 2,4,6-tribromo-4'-methoxybenzophenone $C_{14}H_9Br_3O_2$, Formel IX.

B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 2,4,6-Tribrom-benzoesäure mit Anisol und Chloressigsäure-anhydrid auf 170° (*Unger, A.* **504** [1933] 267, 286).

Prismen (aus Me.); F: $149-150^\circ$.

Oxo-phenyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-methan, 3-Nitro-4-methoxy-benzophenon, 4-methoxy-3-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel X (E II 190).

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit CrO_3 in Essigsäure (*Berlingozzi*, R.A.L. [6] **19** [1934] 332, 336). Durch Behandeln einer Lösung von 4-Methoxy-benzophenon in Acetanhydrid mit wasserfreier Salpetersäure bei 0° (*van Alphen*, R. **49** [1930] 383, 384; vgl. E II 190). Durch Erwärmen von 4-Chlor-3-nitro-benzophenon mit Natriummethylat in Methanol (*v. Al.*).

Gelbliche Nadeln (aus wss. Acn.), F: 105° (*v. Al.*); gelbliche Blättchen (aus A.), F: 97° (*Be.*). In Aceton und Benzol löslich, in Chloroform schwer löslich, in Äther, Petroläther, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff und Wasser fast unlöslich (*v. Al.*; *Be.*).

Oxo-phenyl-[3-nitro-4-p-tolyloxy-phenyl]-methan, 3-Nitro-4-p-tolyloxy-benzophenon, 3-nitro-4-p-tolyloxybenzophenone $C_{20}H_{15}NO_4$, Formel XI.

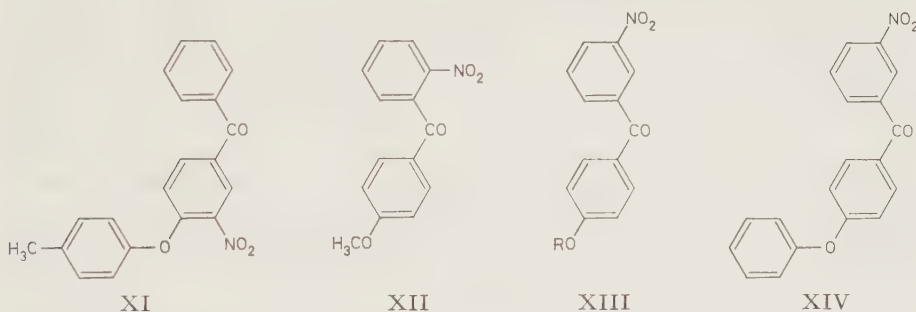
B. Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon und *p*-Kresol (*Galbraith, Smiles*, Soc. **1935** 1234, 1238). Bildung beim Behandeln von 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon mit Natriummethylat in Methanol, Erhitzen des Reaktionsgemisches mit wss. $HgCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl: *Ga.*, *Sm.*

F: 100° .

Oxo-[2-nitro-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 2'-Nitro-4-methoxy-benzophenon, 4'-methoxy-2-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel XII.

B. Durch Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $FeCl_3$ in Tetraäthylchloräthan (*Boëtius, Römisch*, B. **68** [1935] 1924, 1932).

Krystalle (aus wss. A.); F: 105° .



Oxo-[3-nitro-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 3'-Nitro-4-methoxy-benzophenon, 4'-methoxy-3-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel XIII (R = CH_3) (H 162; E II 190).

F: 95° (*van Alphen*, R. **49** [1930] 383, 389), 93° (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855. Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure bei 15° sind 3,5,3'-Tri-nitro-4-methoxy-benzophenon, 2,4-Dinitro-anisol und 3-Nitro-bezoesäure erhalten worden (*v. Al.*).

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[4-butyloxy-phenyl]-methan, 3'-Nitro-4-butyloxy-benzophenon, 4'-butoxy-3-nitrobenzophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel XIII (R = $[CH_2]_3-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Butyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ (*Jones*, Soc. **1936** 1854, 1862).

Gelbliche Krystalle (aus Eg.); F: 73° .

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[4-phenoxy-phenyl]-methan, 3'-Nitro-4-phenoxy-benzophenon, 3-nitro-4'-phenoxybenzophenone $C_{19}H_{13}NO_4$, Formel XIV.

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenyläther (1,5 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 201).

Krystalle (aus A.); F: 87–88°.

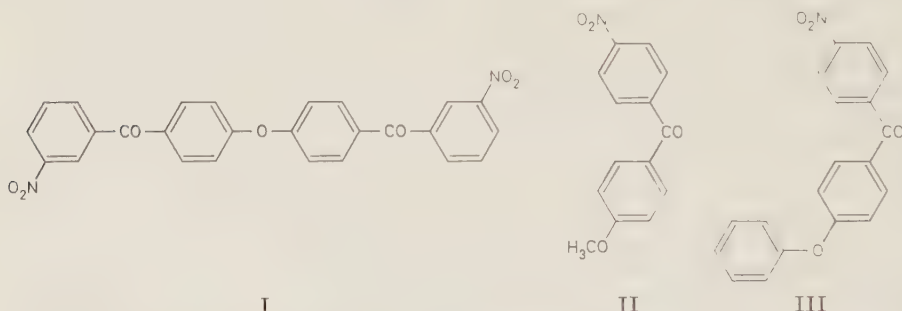
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten.

Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-äther, 4,4'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-diphenyläther, 4,4'-oxybis(3'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_7$, Formel I.

B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenyläther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey et al., J. pr. [2] 129 [1931] 189, 203).

Krystalle (aus Py.); F: 175°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten.



Oxo-[4-nitro-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-methan, 4'-Nitro-4-methoxy-benzophenon, 4-methoxy-4'-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel II (H 163; E II 190).

B. Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Underwood, Baril, Toone, Am. Soc. 52 [1930] 4087, 4089; vgl. H 163).

Krystalle (aus A.) (Un., Ba., Toone). F: 123° (Jones, Soc. 1936 1854, 1861), 120,5–121° [unkorr.] (Un., Ba., Toone).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: Jo., l. c. S. 1855.

Oxo-[4-nitro-phenyl]-[4-phenoxy-phenyl]-methan, 4'-Nitro-4-phenoxy-benzophenon, 4-nitro-4'-phenoxybenzophenone $C_{19}H_{13}NO_4$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenyläther (1,5 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey et al., J. pr. [2] 129 [1931] 189, 200).

Krystalle (aus A.); F: 121–122°.

Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-äther, 4,4'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-diphenyläther, 4,4'-oxybis(4'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_7$, Formel IV.

B. Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenyläther (0,5 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey et al., J. pr. [2] 129 [1931] 189, 201).

Krystalle (aus Py.); F: 226°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten.

Oxo-[2-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-methan, 3,2'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon, 4'-methoxy-2,3'-dinitrobenzophenone $C_{14}H_{10}N_2O_6$, Formel V (R = CH_3) (E II 190).

B. Durch Erwärmen von 4'-Chlor-2,3'-dinitro-benzophenon mit Natriummethylat in Methanol (van Alphen, R. 49 [1930] 383, 390).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 131°. In Äthanol, Aceton, Chloroform und Benzol löslich, in Wasser, Äther, Petroläther, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

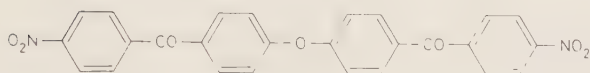
Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure bei –15° entsteht 3,5,2'-Trinitro-4-methoxy-benzophenon.

Oxo-[2-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-äthoxy-phenyl]-methan, 3,2'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon, 4'-ethoxy-2,3'-dinitrobenzophenone $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel V (R = C_2H_5).

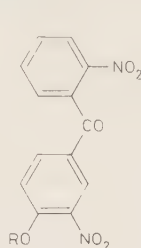
B. Durch Erwärmen von 4'-Brom-2,3'-dinitro-benzophenon mit Natriumäthylat in Äthanol (van Alphen, R. 49 [1930] 383, 391).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 151°. In Aceton, Chloroform und Benzol löslich, in Äther, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Petroläther und Wasser fast unlöslich.

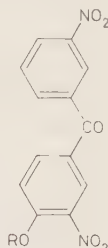
Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° sind 3.5.2'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon und geringe Mengen 2-Nitro-benzoesäure erhalten worden.



IV



V



VI

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-methan, 3,3'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon, 4-methoxy-3,3'-dinitrobenzophenone $C_{14}H_{10}N_2O_6$, Formel VI ($R = CH_3$) (E II 190).

B. Durch Erwärmen von 4-Chlor-3,3'-dinitro-benzophenon mit Natriummethylat in Methanol (*van Alphen*, R. 49 [1930] 383, 388).

Gelbliche Nadeln (aus wss. Acn.); F: 142°. In Aceton, Chloroform und Benzol löslich.

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-äthoxy-phenyl]-methan, 3,3'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon, 4-äthoxy-3,3'-dinitrobenzophenone $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel VI ($R = C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von 4-Chlor-3,3'-dinitro-benzophenon mit Natriumäthylat in Äthanol (*van Alphen*, R. 49 [1930] 383, 391).

Gelbe Krystalle (aus wss. Acn.); F: 115°. In Aceton, Chloroform und Benzol löslich, in Äthanol schwer löslich.

Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° sind 3.5.3'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon und geringe Mengen 3-Nitro-benzoesäure erhalten worden.

Oxo-[2-nitro-phenyl]-[3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl]-methan, 3,5.2'-Trinitro-4-methoxy-benzophenon, 4'-methoxy-2,3',5'-trinitrobenzophenone $C_{14}H_9N_3O_8$, Formel VII ($R = CH_3$) (E II 190).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Methoxy-benzophenon oder von 3-Nitro-4-methoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*van Alphen*, R. 49 [1930] 383, 385, 386; vgl. E II 190). Durch Behandeln von 3,2'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*v. Al.*, l.c. S. 390).

Gelbliche Blättchen (aus wss. Acn.); F: 142°. In Aceton löslich, in Äthanol und Benzol schwer löslich.

Oxo-[2-nitro-phenyl]-[3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl]-methan, 3,5.2'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon, 4'-äthoxy-2,3',5'-trinitrobenzophenone $C_{15}H_{11}N_3O_8$, Formel VII ($R = C_2H_5$).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Äthoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*van Alphen*, R. 49 [1930] 383, 387). Neben geringen Mengen 2-Nitro-benzoesäure beim Behandeln von 3,2'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*v. Al.*, l.c. S. 391).

Gelbe Nadeln (aus Acn. oder Toluol); F: 125°. In Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff löslich, in Äthanol schwer löslich, in Petroläther und Wasser fast unlöslich.

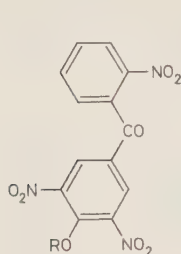
Oxo-[3-nitro-phenyl]-[3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl]-methan, 3,5.3'-Trinitro-4-methoxy-benzophenon, 4-methoxy-3,3',5'-trinitrobenzophenone $C_{14}H_9N_3O_8$, Formel VIII ($R = CH_3$) (E II 191).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Methoxy-benzophenon, von 3-Nitro-4-methoxy-benzophenon oder von 3'-Nitro-4-methoxy-benzophenon mit wasser-

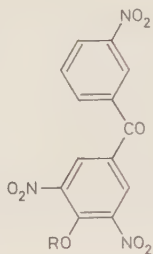
freier Salpetersäure bei -15° (*van Alphen*, R. **49** [1930] 383, 385, 386, 389; vgl. E II 191). Durch Behandeln von 3,3'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*v. Al.*, l.c. S. 389; vgl. E II 191).

Gelbliche Krystalle (aus Acn.); F: 183° . In Chloroform und Benzol löslich.

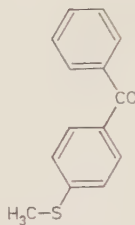
Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure sind 2,4,6-Trinitro-anisol und 3,5-Dinitro-benzoesäure erhalten worden.



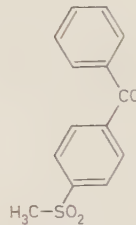
VII



VIII



IX



X

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl]-methan, 3,5,3'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon, 4-äthoxy-3,3',5-trinitrobenzophenone $C_{15}H_{11}N_3O_8$, Formel VIII ($R = C_2H_5$).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Äthoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*van Alphen*, R. **49** [1930] 383, 387). Neben geringen Mengen 3-Nitro-benzoesäure beim Behandeln von 3,3'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon mit wasserfreier Salpetersäure bei -15° (*v. Al.*, l.c. S. 391).

Gelbe Krystalle (aus Acn.); F: 136° . In Chloroform und Benzol löslich, in Äthanol schwer löslich.

Oxo-phenyl-[4-methylmercapto-phenyl]-methan, 4-Methylmercapto-benzophenon, 4-(methylthio)benzophenone $C_{14}H_{12}OS$, Formel IX (E II 191).

B. Durch Behandeln von Benzoylchlorid mit Methyl-phenyl-sulfid und $AlCl_3$ in 1,1,2,2-Tetrachlor-äthan (*Cagniant*, C. r. **226** [1948] 1133; vgl. E II 191). Bildung bei 4-wöchiger Bestrahlung einer Lösung von opt.-inakt. 1,2-Diphenyl-1,2-bis-[4-methylmercapto-phenyl]-äthandiol-(1,2) (F: 175°) in Aceton unter Kohlendioxyd mit Sonnenlicht: *Mustafa*, Soc. **1949** 352, 354.

Krystalle (aus Bzl. + PAe.) (*Mu.*). F: 79° (*Ca.*; *Mu.*). Kp_{11} : 217° (*Ca.*).

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und äthanol. KOH entsteht 4-Methylmercapto-benzhydrol; beim Erhitzen mit Zink-Pulver, wss. Äthanol und Essigsäure wird 1,2-Diphenyl-1,2-bis-[4-methylmercapto-phenyl]-äthandiol-(1,2) (F: 175°) erhalten (*Mu.*).

Hydrazon und Azin s. S. 1251.

Oxo-phenyl-[4-methylsulfon-phenyl]-methan, 4-Methylsulfon-benzophenon, 4-(methylsulfonyl)benzophenone $C_{14}H_{12}O_3S$, Formel X.

B. Durch 16-stdg. Erwärmen von 4-Methylsulfon-benzonitril in Benzol mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H_2SO_4 , zuletzt bei 100° (*Burton, Hu*, Soc. **1948** 601).

Tafeln (aus Bzl. + Bzn.); F: $134-136^\circ$.

Oxo-phenyl-[4-dimethylsulfonio-phenyl]-methan, Dimethyl-[4-benzoyl-phenyl]-sulfonium, (p-benzoylphenyl)dimethylsulfonium $[C_{15}H_{15}OS]^+$, Formel XI.

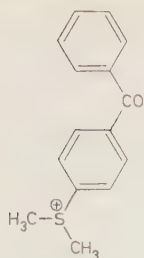
Methylsulfat $[C_{15}H_{15}OS]CH_3O_4S$. B. Durch Erwärmen von 4-Methylmercapto-benzophenon mit Dimethylsulfat (*Krollpfeiffer, Hartmann, Schmidt*, A. **563** [1949] 15, 25). — Krystalle (aus Me. + Ae. oder A. + Ae.); F: $113,5-114,5^\circ$.

4-[4-Nitro-phenylmercapto]-1-benzoyl-benzol, 4-[4-Nitro-phenylmercapto]-benzophenon, 4-(p-nitrophenylthio)benzophenone $C_{19}H_{13}NO_3S$, Formel XII.

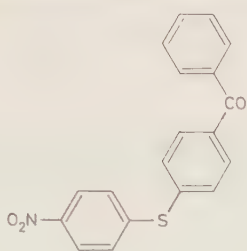
B. Durch Behandeln von Benzoylchlorid mit Phenyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, zuletzt bei 100° (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 205).

Krystalle (aus Bzn.); F: 145°.

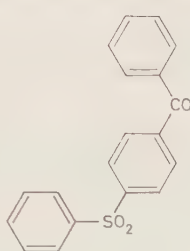
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten.



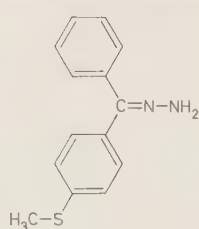
XI



XII



XIII



XIV

Oxo-phenyl-[4-phenylsulfon-phenyl]-methan, 4-Phenylsulfon-benzophenon, 4-(phenylsulfonyl)benzophenone $C_{19}H_{14}O_3S$, Formel XIII (H 163).

B. Durch Erwärmen von 4-Phenylsulfon-benzoesäure-chlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (Burton, Hu, Soc. 1948 601; vgl. H 163).

Prismen (aus A.); F: 144°.

Hydrazono-phenyl-[4-methylmercapto-phenyl]-methan, 4-Methylmercapto-benzophenon-hydrazon, 4-(methylthio)benzophenone hydrazone $C_{14}H_{14}N_2S$, Formel XIV.

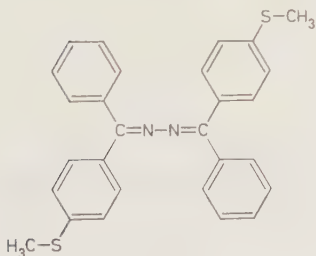
B. Durch Erhitzen von 4-Methylmercapto-benzophenon mit Hydrazin-hydrat in Äthanol auf 160° (Mustafa, Soc. 1949 352, 355).

Krystalle (aus A.); F: 95°. In Benzol leicht löslich.

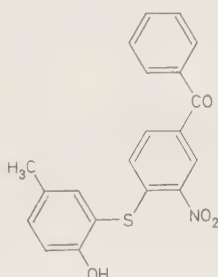
Bis-[4-methylmercapto-benzhydryliden]-hydrazin, 4-Methylmercapto-benzophenon-azin, 4-(methylthio)benzophenone azine $C_{28}H_{24}N_2S_2$, Formel I.

B. Durch Erwärmen einer äther. Lösung von 4-Methylmercapto-benzophenon-hydrazon mit HgO (Mustafa, Soc. 1949 352, 355).

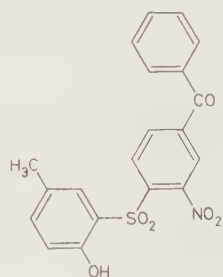
Krystalle (aus PAe.); F: 156–157°. In Benzol und in warmem Äthanol leicht löslich.



I



II



III

3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-1-benzoyl-benzol, 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzophenon, 4-(6-hydroxy-m-tolylthio)-3-nitrobenzophenone $C_{20}H_{15}NO_4S$, Formel II.

B. Durch Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit dem Kalium-Salz des 2-Mercapto-4-methyl-phenols in wss. Äthanol (Galbraith, Smiles, Soc. 1935 1234, 1237, 1238).

F: 165°.

3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-1-benzoyl-benzol, 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon, 4-(6-hydroxy-m-tolylsulfonyl)-3-nitrobenzophenone $C_{20}H_{15}NO_6S$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzo-

phenon in Essigsäure mit wss. H_2O_2 (30 %ig) (Galbraith, Smiles, Soc. **1935** 1234, 1237, 1238).

Nadeln (aus Eg.); F: 154° .

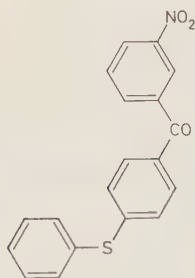
Beim Behandeln mit methanol. Natriummethylat, Erhitzen des Reaktionsgemisches mit wss. $HgCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. HCl bildet sich 3-Nitro-4-*p*-tolylloxy-benzophenon.

Oxo-[3-nitro-phenyl]-[4-phenylmercapto-phenyl]-methan, 3'-Nitro-4-phenylmercapto-benzophenon, 3-nitro-4'-(phenylthio)benzophenone $C_{19}H_{13}NO_3S$, Formel IV.

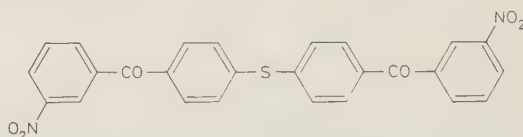
B. Durch Behandeln von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenylsulfid (1,3 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey *et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 203).

Krystalle (aus Bzn.); F: $128-129^\circ$.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten (Di. *et al.*, l. c. S. 204).



IV



V

Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-sulfid, 4,4'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-diphenylsulfid, 4,4'-thiobis(3'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_6S$, Formel V.

B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenylsulfid (0,4 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey *et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 204).

Krystalle (aus Acetanhydrid); F: $229-230^\circ$. In heissem Nitrobenzol löslich, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

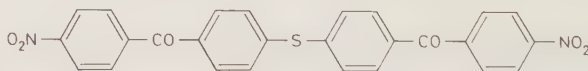
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten (Di. *et al.*, l. c. S. 204).

Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-sulfid, 4,4'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-diphenylsulfid, 4,4'-thiobis(4'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_6S$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenylsulfid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey *et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 204).

Krystalle (aus Nitrobenzol); F: 278° [nach Sintern]. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten (Di. *et al.*, l. c. S. 204).



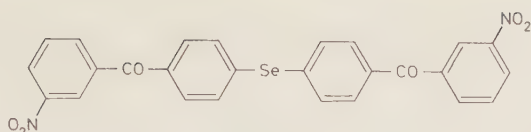
VI

Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-selenid, 4,4'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-diphenylselenid, 4,4'-selenobis(3'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_6Se$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenylselenid (0,4 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Dilthey *et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 204).

Krystalle (aus Acetanhydrid); F: $221-222^\circ$.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten.



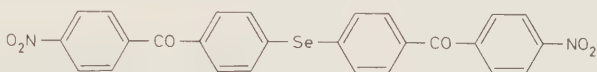
VII

Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-selenid, 4,4'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-diphenylselenid, 4,4'-selenobis(4'-nitrobenzophenone) $C_{26}H_{16}N_2O_6Se$, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-chlorid mit Diphenylselenid (0,4 Mol) und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 205).

Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol); F: 267–268° [nach Sintern].

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.



VIII

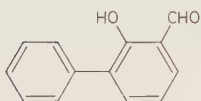
2-Hydroxy-3-formyl-biphenyl, 2-Hydroxy-biphenyl-carbaldehyd-(3), 2-Hydroxy-3-phenyl-benzaldehyd, 2-hydroxybiphenyl-3-carbaldehyde $C_{13}H_{10}O_2$, Formel IX.

B. Durch Behandlung von Biphenylol-(2) mit Cyanwasserstoff und $AlCl_3$ in Benzol und anschließende Hydrolyse (*Slotta, Nold*, B. **68** [1935] 2226, 2228).

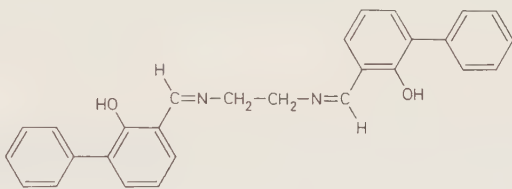
Krystalle; F: 69–71,5°.

Beim Erhitzen mit KOH sind 2-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(3) und eine bei 142° schmelzende Substanz erhalten worden.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 229°): *Sl.*, *Nold*.



IX



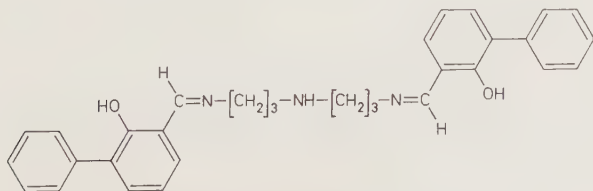
X

1,2-Bis-[2-hydroxy-3-phenyl-benzylidenamino]-äthan, N,N'-Bis-[2-hydroxy-3-phenyl-benzyliden]-äthylendiamin, α,α' -(ethylenedinitrilo)bis(6-phenyl-o-cresol) $C_{28}H_{24}N_2O_2$, Formel X.

Kobalt(II)-Salz $CoC_{28}H_{22}N_2O_2$. Braun (*Bailes, Calvin*, Am. Soc. **69** [1947] 1886, 1890). Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Calvin, Barkelew*, Am. Soc. **68** [1946] 2267, 2268.

Bis-[3-(2-hydroxy-3-phenyl-benzylidenamino)-propyl]-amin, α,α' -[iminobis(trimethylen-nitrilo)]bis(6-phenyl-o-cresol) $C_{32}H_{33}N_3O_2$, Formel XI.

Kobalt(II)-Salz. Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Calvin, Barkelew*, Am. Soc. **68** [1946] 2267, 2268.



XI



XII

4-Hydroxy-3-formyl-biphenyl, 4-Hydroxy-biphenyl-carbaldehyd-(3), 6-Hydroxy-3-phenyl-benzaldehyd, 4-hydroxybiphenyl-3-carbaldehyde $C_{13}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H) (E II 191).

B. Durch Erhitzen von Biphenylol-(4) mit Hexamethylentetramin in einem zuvor auf 170° erhitzten Gemisch von Glycerin und Borsäure auf 155° und Behandeln des auf 110° abgekühlten Reaktionsgemisches mit wss. H_2SO_4 unter Durchleiten von Wasserdampf (Duff, Soc. 1941 547, 549).

F: 102° .

Beim Behandeln mit wss. NaOH wird eine gelbe Lösung erhalten. Beim Behandeln mit wss. NH_3 tritt eine gelbe Färbung auf.

4-Methoxy-3-formyl-biphenyl, 4-Methoxy-biphenyl-carbaldehyd-(3), 6-Methoxy-3-phenyl-benzaldehyd, 4-methoxybiphenyl-3-carbaldehyde $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-biphenyl-carbaldehyd-(3) mit Methyljodid und äthanol. KOH (Hey, Jackson, Soc. 1936 802, 805).

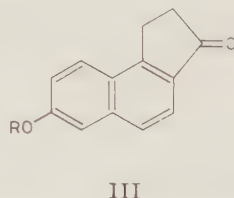
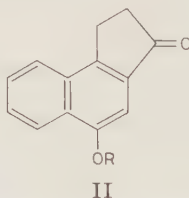
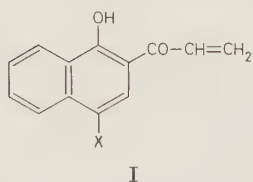
Gelbliche Nadeln (aus PAe.); F: 79° .

1-Hydroxy-2-acryloyl-naphthalin, 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) $C_{13}H_{10}O_2$, Formel I (X = H).

4-Brom-1-hydroxy-2-acryloyl-naphthalin, 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1), 4'-bromo-1'-hydroxy-2'-acrylonaphthone $C_{13}H_9BrO_2$, Formel I (X = Br).

B. Neben 5-Brom-3-oxo-2-methyl-2.3-dihydro-naphtho[1.2-b]furan beim Erwärmen von ($\pm$)-2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) mit Natriummethylat in Methanol (Desai, Hamid, Shroff, Pr. Indian Acad. [A] 13 [1941] 33, 36).

Gelbe Krystalle (aus Hexan); F: 204° .



5-Hydroxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 5-Hydroxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 5-Hydroxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3), 5-hydroxy-1.2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one $C_{13}H_{10}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen von [5-Oxo-2-phenyl-cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure mit konz. Schwefelsäure (Robinson, Soc. 1938 1390, 1393).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: $290-295^\circ$ [Zers.]. In Pyridin leicht löslich, in anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. In wss. NaOH mit gelber Farbe löslich; in wss. Na_2CO_3 unlöslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, blaugrün fluoreszierende Lösung erhalten. Beim Erwärmen mit Chloroform und äthanol. KOH tritt eine olivgrüne Färbung auf.

5-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 5-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 5-Methoxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3), 5-methoxy-1.2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 5-Acetoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin mit äthanol. KOH und Dimethylsulfat (Martin, Robinson, Soc. 1943 497, 498).

Nadeln (aus A.); F: $127,5-128,5^\circ$. Bei $135^\circ/0,3$ Torr sublimierbar (Ma., Ro.).

Beim Erhitzen mit SeO_2 (1 Mol) in Essigsäure entsteht 5-Methoxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin (Ma., Ro.). Beim Erwärmen mit Phthalaldehyd und Natriummethylat in Methanol bildet sich 5-Methoxy-7-oxo-7H-dibenzo[b.g]fluoren (Martin, Helv. 30 [1947] 620, 626).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 301°): Ma., Ro.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (Ma., Ro.).

5-Acetoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 5-Acetoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 5-Acetoxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3), 5-acetoxy-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one $C_{15}H_{12}O_3$, Formel II ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von [5-Oxo-2-phenyl-cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure mit Acetanhydrid auf 190° (Martin, Robinson, Soc. 1943 497, 498).

Nadeln (aus Me.); F: $159-160^\circ$. Bei $155^\circ/0,3$ Torr sublimierbar.

7-Hydroxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Hydroxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 7-Hydroxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3) $C_{13}H_{10}O_2$, Formel III ($R = H$).

7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 7-Methoxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3), 7-methoxy-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one $C_{14}H_{12}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit Polyphosphorsäure, zuletzt bei 130° (Billeter, Miescher, Helv. 29 [1946] 859, 866). Durch Erwärmen einer Lösung von ($\pm$)-7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure (Bi., Mie., l.c. S. 870).

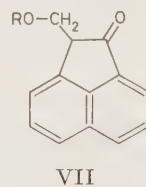
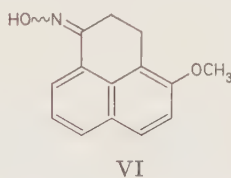
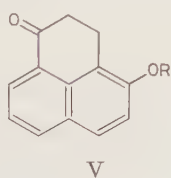
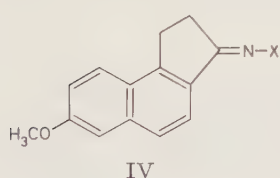
Krystalle (aus Me.); F: 136° [korrt.].

Beim Behandeln mit Oxalsäure-dimethylester (2 Mol) und Natriummethylat in Benzol unter Stickstoff entsteht [7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalinyl-(2)]-glyoxylsäure-methylester. Beim Erwärmen mit Kohlensäure-dimethylester (2 Mol) und Kalium in Benzol unter Stickstoff wird 7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester erhalten.

7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 7-Methoxy-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3)-semicarbazon, 7-methoxy-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one semicarbazone $C_{15}H_{15}N_3O_2$, Formel IV ($X = NH-CO-NH_2$).

B. Aus 7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin (Billeter, Miescher, Helv. 29 [1946] 859, 866).

F: $280-284^\circ$ [korrt.].



4-Hydroxy-1-oxo-2.3-dihydro-phenalen, 4-Hydroxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1) $C_{13}H_{10}O_2$, Formel V ($R = H$).

4-Methoxy-1-oxo-2.3-dihydro-phenalen, 4-Methoxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1), 4-methoxy-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{14}H_{12}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

Die E I 571 unter dieser Konstitution beschriebene, dort als 4-Methoxy-perinaphthindanon-(1) bezeichnete Verbindung (F: 135°) ist als 4-Methoxy-phenalenon-(1) (S. 1448) erkannt worden (Badger, Carruthers, Cook, Soc. 1949 1768, 1769).

B. Aus 3-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure durch Behandeln mit HF sowie durch Behandeln mit PCl_5 in Benzol, zuletzt unter Erwärmen, und anschliessend mit $SnCl_4$ (Ba., Ca., Cook).

Gelbe Tafeln (aus Bzl.); F: 65° .

4-Methoxy-1-hydroxyimino-2.3-dihydro-phenalen, 4-Methoxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1)-oxim, 4-methoxy-2,3-dihydrophenalen-1-one oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel VI.

B. Aus 4-Methoxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1) (Badger, Carruthers, Cook, Soc. 1949 1768, 1770).

Gelbliche Nadeln (aus A.); F: $157-159^\circ$ [Zers.].

($\pm$)-2-Oxo-1-hydroxymethyl-acenaphthen, ($\pm$)-1-Hydroxymethyl-acenaphthenon-(2), ($\pm$)-2-(hydroxymethyl)acenaphthen-1-one $C_{13}H_{10}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch Behandeln von Acenaphthenon mit wss. Formaldehyd und wss. NaOH oder wss. Ba(OH)₂ (Gault, Kalopissis, C. r. **229** [1949] 624).

Krystalle (aus Eg.); F: 213—215°.

($\pm$)-2-Oxo-1-acetoxymethyl-acenaphthen, ($\pm$)-1-Acetoxymethyl-acenaphthenon-(2), ($\pm$)-2-(acetoxymethyl)acenaphthen-1-one $C_{15}H_{12}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Aus ($\pm$)-1-Hydroxymethyl-acenaphthenon-(2) (Gault, Kalopissis, C. r. **229** [1949] 624).

F: 176—177°.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$

2-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 2-Hydroxy-desoxybenzoin, 2-hydroxydesoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H) (E II 192).

B. Neben 4-Hydroxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von Phenylelessigsäure-phenylester mit AlCl₃ auf 100—120° (Chadha, Mahal, Venkataraman, Soc. **1933** 1459, 1461) oder auf 170° (Renz, Helv. **30** [1947] 124, 138).

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus PAe.); F: 73—75° (Renz), 60° (Ch., Ma., Ve.).

Bei 40-stdg. Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium entsteht 4-Oxo-3-phenyl-4H-chromen (Joshi, Venkataraman, Soc. **1934** 513). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 180° bildet sich 4-Oxo-2-methyl-3-phenyl-4H-chromen; beim Erhitzen mit Natrium-benzoat und Benzoesäure-anhydrid auf 180° wird 4-Oxo-2.3-diphenyl-4H-chromen erhalten (Ch., Ma., Ve.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 219°): Ch., Ma., Ve.

Beim Behandeln mit FeCl₃ in Äthanol tritt eine braune Färbung auf (Ch., Ma., Ve.).

2-Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 2-Methoxy-desoxybenzoin, 2-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Neben 2'-Methoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. NaNO₂ (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763, 1764).

Kp₁₄: 202—204° (Lévy, Pernot, Bl. [4] **49** [1931] 1730, 1734), 198—202° (Ti., Or., Ro.). D₁₆¹⁶: 1,12; n_D¹⁷: 1,591 (Lévy, Pe.).

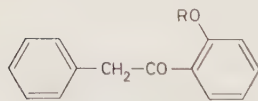
Semicarbazon s. u.

2-Äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), 2-Äthoxy-desoxybenzoin, 2-ethoxydesoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = C₂H₅).

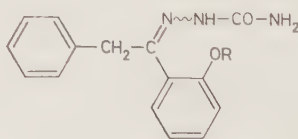
B. In geringerer Menge neben 2'-Äthoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. NaNO₂ (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763, 1764).

Kp₁₄: 197—198°.

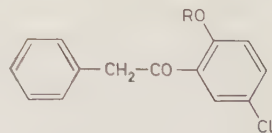
Semicarbazon s. S. 1257.



VIII



IX



X

2-Methoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 2-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 2-methoxydesoxybenzoin semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Aus 2-Methoxy-desoxybenzoin (Lévy, Pernot, Bl. [4] **49** [1931] 1730, 1734; Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763).

F: 215—216° (Lévy, Pe.), 214° (Ti., Or., Ro.).

2-Äthoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 2-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 2-ethoxydeoxybenzoin semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel IX ($R = C_2H_5$).

B. Aus 2-Äthoxy-desoxybenzoin (*Tiffeneau, Orékhoff, Roger*, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763).

F: 118—119°.

5-Chlor-2-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 5-Chlor-2-hydroxy-desoxybenzoin, 5-chloro-2-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel X ($R = H$) (E II 192).

B. Durch Erhitzen von Phenylessigsäure-[4-chlor-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 150° (*Lehn & Fink Inc.*, U.S.P. 2010595 [1932]).

5-Chlor-2-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 5-Chlor-2-methoxy-desoxybenzoin, 5-chloro-2-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 5-Chlor-2-hydroxy-desoxybenzoin mit Methyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Chakravarti, Bera*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 44).

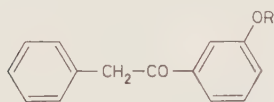
Nicht näher beschrieben.

3-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Hydroxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI ($R = H$).

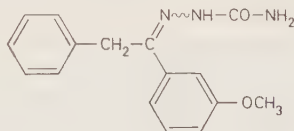
3-Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Methoxy-desoxybenzoin, 3-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 1-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthylen in wasserhaltigem Äther mit Jod und HgO und Versetzen des Reaktionsgemisches mit wss. $AgNO_3$ (*Lévy, Pernot*, Bl. [4] **49** [1931] 1730, 1735).

K_{P16}: 208—212°. D₁₇¹⁷: 1,16. n_D¹⁷: 1,598.



XI



XII

3-Methoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 3-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 3-methoxydeoxybenzoin semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 3-Methoxy-desoxybenzoin (*Lévy, Pernot*, Bl. [4] **49** [1931] 1730, 1734).

F: 141°.

4-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Hydroxy-desoxybenzoin, 4-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel I ($R = H$) auf S. 1259 (H 165; E II 192).

B. Durch Erwärmen von Phenylacetylchlorid mit Phenol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey, Schneider-Windmüller*, J. pr. [2] **159** [1942] 273, 282; vgl. H 165). Neben 2-Hydroxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von Phenylessigsäure-phenylester mit $AlCl_3$ auf 100—120° (*Chadha, Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 1459, 1461) oder auf 170° (*Renz*, Helv. **30** [1947] 124, 138). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit wss. HBr und Essigsäure (*Hill, Short*, Soc. **1935** 1123, 1125).

Krystalle (aus W., wss. A. oder A.) (*Ch., Ma., Ve.; Hill, Sh.*). F: 151° (*Ch., Ma., Ve.*), 146—147° [unkorr.] (*Di., Sch.-Wi.*), 146—147° (*Hill, Sh.*). UV-Spektrum (A.): *Szegő, Ostinelli*, Atti 3. Congr. naz. Chim. pura appl. Florenz 1929 S. 395, 397.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat entsteht 4- α -Diacetoxy-stilben (F: 109°) (*Barnes et al.*, J. org. Chem. **8** [1943] 153, 157).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 224°): *Ch., Ma., Ve.*

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine hellbraune Färbung auf (*Ch.*, *Ma.*, *Ve.*).

4-Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I ($R = CH_3$) (H 166; E I 571; E II 192).

B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-benzoesäure-amid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4 (*Jenkins*, Am. Soc. **54** [1932] 1155, 1161, **55** [1933] 703). Durch 2-tägiges Erhitzen von Anisol mit Phenyl-essigsäure und Chloressigsäure-anhydrid oder mit Phenylessigsäure-anhydrid und Chlor-essigsäure, jeweils auf 180° (*Unger*, A. **504** [1933] 267, 281, 282). Durch Erwärmen von Phenylacetylchlorid mit Anisol und $HgCl_2$ auf 100° (*Marini-Bettolo*, *Ballio*, *Baroni*, G. **78** [1948] 301). Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Anisol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hill*, *Short*, Soc. **1935** 1123, 1125). Durch Behandeln von 4-Hydroxy-desoxybenzoin mit Dimethylsulfat und wss. Alkalilauge (*Bockstahler*, *Wright*, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761). Neben 4'-Methoxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von ($\pm$)-4-Methoxy-benzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen $CuSO_4$ (*Je.*, Am. Soc. **54** 1160; *Hartwell*, *Kornberg*, Am. Soc. **67** [1945] 1606).

Krystalle (aus Me., A. oder Bzn.); F: $77-78^\circ$ (*Un.*; *Bruzau*, A. ch. [11] **1** [1934] 257, 284), 77° (*Je.*, Am. Soc. **54** 1161, **55** 704; *Hill*, *Sh.*). UV-Spektren (Hexan und A.): *Br.*, l. c. S. 285.

Beim Behandeln einer Lösung in Acetanhydrid mit wasserfreier Salpetersäure (8 Mol) bei 0° wird 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin erhalten; beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure (Überschuss), anfangs unterhalb -10° , bilden sich 3,5(?).4'-Trinitro-4-methoxy-desoxybenzoin (S. 1267), 2,4-Dinitro-anisol und [2,4-Dinitro-phenyl]-essigsäure (*van Steenis*, R. **66** [1947] 29, 41, 43). Bei einwöchigem Behandeln mit Acetophenon und äthanol. KOH unter Luftzutritt sind 4-Methoxy-benzoesäure und zwei wahrscheinliche als 2,4-Diphenyl-1,5-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-pentandione-(1,5) zu formulierende Verbindungen $C_{38}H_{32}O_5$ vom F: 225° bzw. vom F: 190° erhalten worden (*Callow*, *Hill*, Soc. **1937** 844, 846). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat entsteht 4-Methoxy- α -acetoxy-stilben (F: 88°) (*Barnes et al.*, J. org. Chem **8** [1943] 153, 157).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: $157,5^\circ$): *Unger*, A. **504** [1933] 267, 281, 282; Oxim s. S. 1261; Semicarbazon s. S. 1262.

4-Äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Äthoxy-desoxybenzoin, 4-äthoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I ($R = C_2H_5$) (E II 192).

B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Phenetol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Behaghel*, *Ratz*, B. **72** [1939] 1257, 1271; vgl. E II 192) oder mit Phenetol und $SnCl_4$ in Benzol (*Carter*, *Hey*, Soc. **1948** 150, 152). Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Äthylbromid und K_2CO_3 (*Bockstahler*, *Wright*, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762). In geringerer Menge neben 4'-Äthoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ (*Tiffeneau*, *Orékhojff*, *Roger*, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763, 1764).

Nadeln (aus Me.) (*Hey*, *Musgrave*, Soc. **1949** 3156, 3160). F: $105-106^\circ$ (*Be.*, *Ratz*), 104° (*Hey*, *Mu.*), $103-104^\circ$ [unkorr.] (*Bo.*, *Wr.*), $103-104^\circ$ (*Ti.*, *Or.*, *Ro.*).

Semicarbazon s. S. 1262.

4-Propyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Propyloxy-desoxybenzoin, 4-propoxydeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Propylhalogenid und K_2CO_3 (*Bockstahler*, *Wright*, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: $94-95^\circ$ (*Bo.*, *Wr.*).

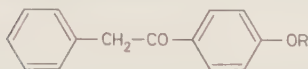
Ein Präparat (Krystalle [aus A.]; F: $65-66^\circ$) von ungewisser Einheitlichkeit ist beim Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Propyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (*Valette*, Bl. [4] **47** [1930] 289, 297).

4-Isopropoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isopropoxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Isopropoxy-desoxybenzoin, 4-isopropoxydesoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I ($R = CH(CH_3)_2$).

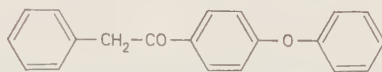
B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Isopropyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 298). Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Isopropylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 105,5–106,5° [unkorr.] (Bo., Wr.), 103–104° (Va.).

Oxim s. S. 1261.



I



II

4-Butyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Butyloxy-desoxybenzoin, 4-butoxydesoxybenzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Butyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 298). Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Butylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 85–86° (Va.), 84,5–85,5° (Bo., Wr.).

Oxim s. S. 1261.

4-Isobutyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isobutyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Isobutyloxy-desoxybenzoin, 4-isobutoxydesoxybenzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel I ($R = CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Isobutylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 94–94,5° (Bo., Wr.).

Ein Präparat (F: 62°) von ungewisser Einheitlichkeit ist beim Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Isobutyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhalten worden (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 299).

4-Pentyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-pentyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Pentyloxy-desoxybenzoin, 4-(pentyloxy)desoxybenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_4-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Pentyloxyhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 73,5–74,5°.

4-Isopentyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isopentyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Isopentyloxy-desoxybenzoin, 4-(isopentyloxy)desoxybenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel I ($R = CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Isopentyl-phenyl-äther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 299). Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Isopentylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 64,5–65,5° (Bo., Wr.), 57–58° (Va.).

Oxim s. S. 1262.

4-Hexyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-hexyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Hexyloxy-desoxybenzoin, 4-(hexyloxy)desoxybenzoin $C_{20}H_{24}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_5-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Hexylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. 71 [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 76–77,5°.

4-Heptyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-heptyloxy-phenyl]-äthanon-(I), 4-Heptyloxy-desoxybenzoin, 4-(heptyloxy)desoxybenzoin $C_{21}H_{26}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_6-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder

Aceton mit Heptylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 70—71,5°.

4-Octyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-octyloxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Octyloxy-desoxybenzoin, 4-(octyloxy)deoxybenzoin $C_{22}H_{28}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_7-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Octylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 69,5—70,5°.

4-Decyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-decyloxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Decyloxy-desoxybenzoin, 4-(decyloxy)deoxybenzoin $C_{24}H_{32}O_2$, Formel I ($R = [CH_2]_9-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit Decylhalogenid und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 70—71°.

4-Phenoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-phenoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Phenoxy-desoxybenzoin, 4-phenoxydeoxybenzoin $C_{26}H_{18}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Diphenyläther und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 88—89°.

4-Benzylloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-benzylloxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Benzylloxy-desoxybenzoin, 4-(benzylloxy)deoxybenzoin $C_{21}H_{18}O_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-desoxybenzoin mit Benzylchlorid, Na_2CO_3 und KI in Äthanol (McPhee, Erickson, Am. Soc. **68** [1946] 624, 627; s. a. Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

Krystalle (aus Bzl.) (McPhee, Er.). F: 136—137° (McPhee, Er.), 134,5—136° [unkorr.] (Bo., Wr.).



III



IV

4-[2-Butyloxy-äthoxy]- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-(2-butyloxy-äthoxy)-phenyl]-äthanon-(1), 4-[2-Butyloxy-äthoxy]-desoxybenzoin, 4-(2-butyloxyethoxy)deoxybenzoin $C_{26}H_{24}O_3$, Formel I ($R = CH_2-CH_2-O-[CH_2]_3-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit [2-Chlor-äthyl]-phenyl-äther und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 40—41°.

4-[2-Phenoxy-äthoxy]- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-(2-phenoxy-äthoxy)-phenyl]-äthanon-(1), 4-[2-Phenoxy-äthoxy]-desoxybenzoin, 4-(2-phenoxyethoxy)deoxybenzoin $C_{22}H_{20}O_3$, Formel IV.

B. Durch Erwärmen von Lösungen von 4-Hydroxy-desoxybenzoin in Äthanol oder Aceton mit [2-Chlor-äthyl]-phenyl-äther und K_2CO_3 (Bockstahler, Wright, Am. Soc. **71** [1949] 3760, 3761, 3762).

F: 123,5—124,5° [unkorr.].

4-Acetoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-acetoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Acetoxy-desoxybenzoin, 4-acetoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{14}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_3$) (H 166).

Blättchen (aus Eg.); F: 85—86° (Dilthey, Schneider-Windmüller, J. pr. [2] **159** [1942] 273, 282).

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure sind 1,4-Diphenyl-2,3-bis-[4-acetoxy-

phenyl]-butandiol-(2.3) (F: 206—207) und eine bei 148° schmelzende Substanz erhalten worden.

4-[2-Diäthylamino-äthoxy]- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-(2-diäthylamino-äthoxy)-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-[2-Diäthylamino-äthoxy]-desoxybenzoin, 4-[2-(diäthylamino)-äthoxy]desoxybenzoin $C_{20}H_{25}NO_2$, Formel I ($R = CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$) auf S. 1259.

B. Aus 4-Hydroxy-desoxybenzoin und Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin-hydrochlorid (CIBA, D. R. P. 558 647 [1930]; Frdl. **19** 1515).

Krystalle; F: 36—37°. KP_3 : 207—208°.

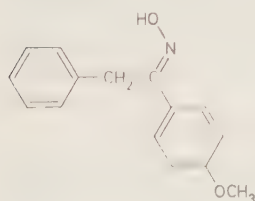
4-Methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Methoxy-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{15}NO_2$.

4-Methoxy-desoxybenzoin-*seqtrans*-oxim, 4-methoxydesoxybenzoin *seqtrans*-oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel V (H 166; E II 192).

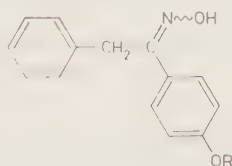
B. Aus 4-Methoxy-desoxybenzoin (Buck, Ide, Am. Soc. **53** [1931] 1536, 1541; Jenkins, Am. Soc. **54** [1932] 1155, 1162, **55** [1933] 703, 704; Bruzau, A. ch. [11] **1** [1934] 257, 284; Ramart-Lucas, Bruzau, Bl. [5] **1** [1934] 119, 127; Hartwell, Kornberg, Am. Soc. **67** [1945] 1606; Neish, R. **68** [1949] 337, 342).

Krystalle (aus A. oder wss. A.); F: 118—119° (Br.; Ra.-Lu., Br.), 118,5° [korr.] (Je., Am. Soc. **55** 704), 116,3—117,9° [korr.] (Ha., Ko.), 115—116° (Neish), 114° [korr.] (Buck, Ide). UV-Spektrum (A.): Br., l. c. S. 285; Ra.-Lu., Br., l. c. S. 122; Ramart-Lucas, Bl. [5] **1** [1934] 719, 728.

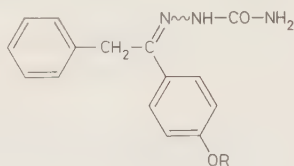
Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht Phenylessigsäure-[4-methoxy-anilid] (Buck, Ide; Je., Am. Soc. **55** 704).



V



VI



VII

4-Propyloxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Propyloxy-desoxybenzoin-oxim, 4-propoxydesoxybenzoin oxime $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel VI ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Aus 4-Propyloxy-desoxybenzoin [Präparat vom F: 65—66° (S. 1258)] (Valette, Bl. [4] **47** [1930] 289, 297).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 85—86°. In Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äthanol und Benzol löslich, in Petroläther schwer löslich.

4-Isopropyloxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Isopropyloxy-desoxybenzoin-oxim, 4-isopropoxydesoxybenzoin oxime $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel VI ($R = CH(CH_3)_2$).

B. Aus 4-Isopropyloxy-desoxybenzoin (Valette, Bl. [4] **47** [1930] 289, 298).

F: 111—112°.

4-Butyloxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Butyloxy-desoxybenzoin-oxim, 4-butoxydesoxybenzoin oxime $C_{18}H_{21}NO_2$, Formel VI ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

B. Aus 4-Butyloxy-desoxybenzoin (Valette, Bl. [4] **47** [1930] 289, 298).

F: 99—100°.

4-Isobutyloxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isobutyloxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Isobutyloxy-desoxybenzoin-oxim, 4-isobutoxydesoxybenzoin oxime $C_{18}H_{21}NO_2$, Formel VI ($R = CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 4-Isobutyloxy-desoxybenzoin [Präparat vom F: 62° (S. 1259)] (Valette, Bl. [4]

47 [1930] 289, 299).

F: 96°.

4-Isopentyloxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-isopentyloxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4-Isopentyloxy-desoxybenzoin-oxim, 4-(isopentyloxy)desoxybenzoin oxime $C_{19}H_{23}NO_2$, Formel VI ($R = CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 4-Isopentyloxy-desoxybenzoin (Valette, Bl. [4] 47 [1930] 289, 299).

F: 88–89°.

4-Methoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 4-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-methoxydesoxybenzoin semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Aus 4-Methoxy-desoxybenzoin (Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 284; Ramart-Lucas, Bruzau, Bl. [5] 1 [1934] 119, 133).

Krystalle (aus A.); F: 148–149° (Br.; Ra.-Lu., Br.). UV-Spektrum (A.): Br.; Ra.-Lu., Br., l. c. S. 125.

4-Äthoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 4-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-ethoxydesoxybenzoin semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel VII ($R = C_2H_5$).

B. Aus 4-Äthoxy-desoxybenzoin (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] 49 [1931] 1757, 1763).

F: 156°.

3-Chlor-4-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-chlor-4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1),

3-Chlor-4-hydroxy-desoxybenzoin, 3-chloro-4-hydroxydesoxybenzoin $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Neben 3-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin aus Phenylacetylchlorid und 2-Chlor-anisol (Nguyen-Hoan, Buu-Hoi, C. r. 224 [1947] 1228).

F: 178°.

3-Chlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin, 3-chloro-4-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

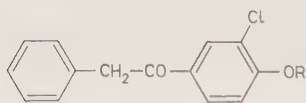
B. s. im vorangehenden Artikel.

F: 120° (Nguyen-Hoan, Buu-Hoi, C. r. 224 [1947] 1228).

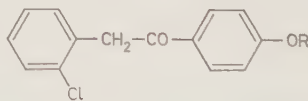
3-Chlor-4-äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Chlor-4-äthoxy-desoxybenzoin, 3-chloro-4-ethoxydesoxybenzoin $C_{16}H_{15}ClO_2$, Formel VIII ($R = C_2H_5$).

B. Aus Phenylacetylchlorid und 2-Chlor-phenetol (Nguyen-Hoan, Buu-Hoi, C. r. 224 [1947] 1228).

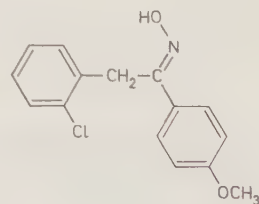
F: 87°.



VIII



IX



X

2'-Chlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[2-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin, 2'-chloro-4-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 4-Methoxy-benzoesäure-amid mit 2-Chlor-benzylmagnesium-bromid in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4

(*Jenkins*, Am. Soc. **55** [1933] 703, 704). Durch partielle Hydrierung von ($\pm$)-2'- α -Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin in Äthanol an Platin (*Buck, Ide*, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4363). Durch Erhitzen von ($\pm$)-2'-Chlor-4-methoxy-benzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen CuSO_4 (*Buck, Ide*, Am. Soc. **52** [1930] 4107, **53** [1931] 1536, 1540).

Krystalle (aus A.); F: 97,5° (*Je.*), 96° (*Buck, Ide*, Am. Soc. **52** 4109).

2'-Chlor-4-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[2-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$.

2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-*seqtrans*-oxim, 2'-chloro-4-methoxydesoxybenzoin *seqtrans*-oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, Formel X.

B. Aus 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin (*Buck, Ide*, Am. Soc. **53** [1931] 1536, 1541; *Jenkins*, Am. Soc. **55** [1933] 703, 705).

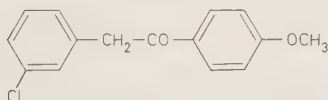
Krystalle (aus A.) (*Buck, Ide*). F: 99° (*Je.*), 97° (*Buck, Ide*).

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [2-Chlor-phenyl]-essigsäure-[4-methoxy-anilid] (*Buck, Ide; Je.*).

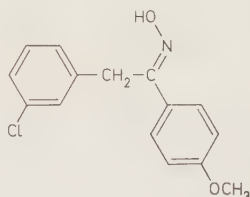
3'-Chlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin, 3'-chloro-4-methoxydesoxybenzoin $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$, Formel XI.

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 4-Methoxy-benzoesäure-amid mit 3-Chlor-benzylmagnesium-bromid in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4 (*Jenkins, Richardson*, Am. Soc. **55** [1933] 3874, 3877). Neben 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von ($\pm$)-3'-Chlor-4-methoxy-benzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen CuSO_4 (*Je., Ri.*).

Tafeln (aus A.); F: 70—71°.



XI



XII

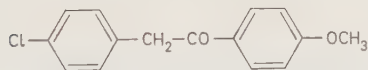
3'-Chlor-4-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$.

3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-*seqtrans*-oxim, 3'-chloro-4-methoxydesoxybenzoin *seqtrans*-oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, Formel XII.

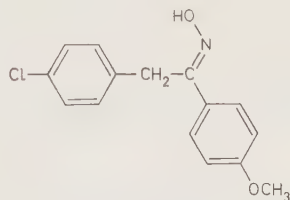
B. Aus 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin (*Jenkins, Richardson*, Am. Soc. **55** [1933] 3874, 3877).

Nadeln (aus A.); F: 106,5—107,5° [korr.].

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [3-Chlor-phenyl]-essigsäure-[4-methoxy-anilid].



I



II

4'-Chlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin, 4'-chloro-4-methoxydesoxybenzoin $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$, Formel I.

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von 4-Methoxy-benzoesäure-amid mit 4-Chlor-benzyl-

magnesium-bromid in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4 (Jenkins, Am. Soc. **55** [1933] 703, 704).

Tafeln (aus Bzl. + PAe.); F: 137,5° [kor.] (Je., Am. Soc. **55** 704). In Äther und Äthanol schwer löslich (Je., Am. Soc. **55** 704).

4'-Chlor-4-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim, 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{13}ClNO_2$.

4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-seqtrans-oxim, 4'-chloro-4-methoxydeoxybenzoin seqtrans-oxime $C_{15}H_{14}ClNO_2$, Formel II.

B. Aus 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin (Jenkins, Am. Soc. **55** [1933] 703, 704).

Krystalle; F: 138,5° [kor.].

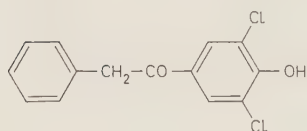
Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [4-Chlor-phenyl]-essigsäure-[4-methoxy-anilid].

3,5-Dichlor-4-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3,5-dichlor-4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 3,5-Dichlor-4-hydroxy-desoxybenzoin, 3,5-dichloro-4-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel III.

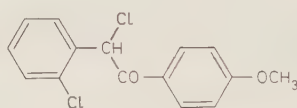
B. Durch Erhitzen von Phenylessigsäure-[2,6-dichlor-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 112° (Tarbell, Fanta, Am. Soc. **65** [1943] 2169, 2173).

Nadeln (aus wss. Eg.); F: 136,5—138° [kor.].

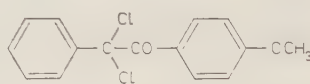
4-Nitro-phenylhydrazon (F: 227,5—228,5° [kor.]): Ta., Fa.



III



IV



V

(±)-2'- α' -Dichlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, (±)-2-Chlor-2-[2-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), (±)-2'- α -Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin, (-)-2'- α -dichloro-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$, Formel IV.

B. Durch partielle Hydrierung von 2'- α - α -Trichlor-4-methoxy-desoxybenzoin in Äthanol an Platin (Buck, Ide, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4363).

Krystalle; F: 75°. In Äther und Benzol leicht löslich, in Äthanol löslich, in Petroläther schwer löslich.

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Platin ist 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin erhalten worden.

α' - α' -Dichlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2,2-Dichlor-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), α - α -Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin, α - α -dichloro-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$, Formel V.

B. Neben α - α - α' -Tetrachlor-4-methoxy-bibenzyl beim Erwärmen einer Lösung von 4-Methoxy-benzil in Benzol mit PCl_5 (Buck, Ide, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4362).

Krystalle (aus A.); F: 81°. In Äther und Benzol leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

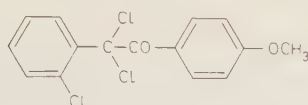
Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Platin sind α -Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin und geringere Mengen 4-Methoxy-desoxybenzoin erhalten worden. Beim Behandeln mit Natriumäthylat (2 Mol) in Äthanol bilden sich 4-Methoxy-benzoesäure-äthylester und Benzylidendichlorid.

2'- α' - α' -Trichlor-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2,2-Dichlor-2-[2-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 2'- α - α -Trichlor-4-methoxy-desoxybenzoin, 2'- α - α -trichloro-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{11}Cl_3O_2$, Formel VI.

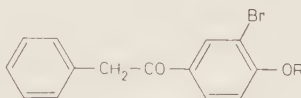
B. Durch Erwärmen einer Lösung von 2'-Chlor-4-methoxy-benzil in Benzol mit PCl_5 (Buck, Ide, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4362).

Krystalle (aus A.); F: 109°. In Äther und Benzol leicht löslich, in Äthanol mässig löslich, in Petroläther schwer löslich.

Bei partieller Hydrierung in Äthanol an Platin ist 2'- α -Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin erhalten worden. Beim Behandeln mit Natriumäthylat (2 Mol) in Äthanol bilden sich 4-Methoxy-benzoesäure-äthylester und 2-Chlor-benzylidendichlorid.



VI



VII

3-Brom-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Brom-4-methoxy-desoxybenzoin, 3-bromo-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Aus Phenylacetylchlorid und 2-Brom-anisol (Nguyen-Hoan, Buu-Hoi, C. r. **224** [1947] 1228).

F: 123°.

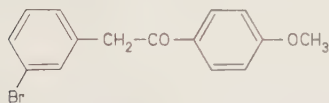
3-Brom-4-äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-brom-4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Brom-4-äthoxy-desoxybenzoin, 3-bromo-4-äthoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{15}BrO_2$, Formel VII ($R = C_2H_5$).

B. Aus Phenylacetylchlorid und 2-Brom-phenetol (Nguyen-Hoan, Buu-Hoi, C. r. **224** [1947] 1228).

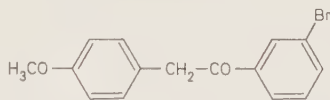
F: 85°.

3'-Brom-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[3-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3'-Brom-4-methoxy-desoxybenzoin, 3'-bromo-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel VIII, und 3-Brom-4'-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[3-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 3-Brom-4'-methoxy-desoxybenzoin, 3-bromo-4'-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel IX.

Eine Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 54°), der eine dieser Formeln zukommt, ist beim Erhitzen von ($\pm$)-3'-Brom-4-methoxy-benzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen $CuSO_4$ erhalten worden (Buck, Ide, Am. Soc. **52** [1930] 4107).



VIII



IX

($\pm$)- α' -Brom-4-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Brom-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Brom-4-hydroxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel X ($R = H$) (vgl. H 166).

Krystalle (aus A.) (Lespagnol et al., Ann. pharm. franç. **8** [1950] 241, 246). F: 166° (Le. et al.), 165–166° [korrigiert; Zers.] (Albro, Baltzly, Phillips, J. org. Chem. **14** [1949] 771, 773).

($\pm$)- α' -Brom-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Brom-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Brom-4-methoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel X ($R = CH_3$) (H 166).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Brom in Tetrachlormethan unter Bestrahlung mit Glühlampenlicht (Jenkins, Am. Soc. **56** [1934] 682) oder in Äther unter Zusatz geringer Mengen $AlCl_3$ (Cowper, Stevens, Soc. **1940** 347; vgl. H 166).

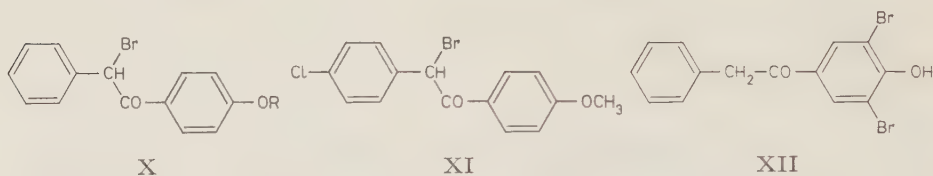
Nadeln (aus Bzn.); F: 72,5–73,5° (Je.).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat bilden sich 4-Methoxy- α -acetoxy-desoxybenzoin und 4-Methoxy- α,α' -diacetoxy-stilben (F: 127°) (Barnes, Tulane, Am. Soc. **63** [1941] 867).

($\pm$)- α' -Brom-4-äthoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Brom-2-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Brom-4-äthoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4-ethoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{16}BrO_2$, Formel X ($R = C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von 4-Äthoxy-desoxybenzoin mit Brom in Essigsäure (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1271).

Krystalle (aus A.); F: 96°.



($\pm$)-4'-Chlor- α' -brom-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Brom-2-[4-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)-4'-Chlor- α -brom-4-methoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4'-chlor-4-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{12}BrClO_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin in Tetra- α -chlormethan mit Brom unter Bestrahlung mit Glühlampenlicht (Jenkins, Am. Soc. 56 [1934] 1137).

Nadeln (aus Bzn.); F: 106,5° [korrt.].

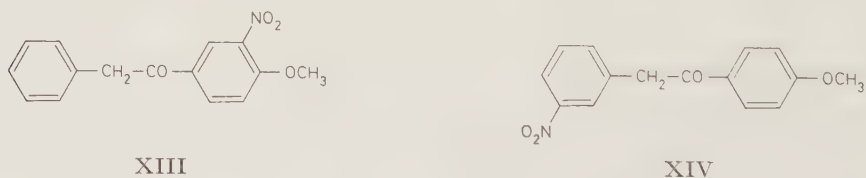
3,5-Dibrom-4-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 3,5-Dibrom-4-hydroxy-desoxybenzoin, 3,5-dibromo-4-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{10}Br_2O_2$, Formel XII.

Diese Verbindung (Krystalle [aus Me. oder A.]; F: 144°) hat vermutlich in dem H 166 als x,x-Dibrom-4-hydroxy-desoxybenzoin beschriebenen Präparat (F: 138—142°) vorgelegen (Buu-Hoi, Xuong, Lavit, Soc. 1954 1034, 1035).

3-Nitro-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxy-3-nitrodeoxybenzoin $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel XIII.

B. Durch eintägiges Behandeln von Phenylacetylchlorid mit 2-Nitro-anisol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1272).

Nadeln (aus Me.) (Be., Ratz). F: 135—136° (Borsche, Barthenheier, A. 553 [1942] 250, 255), 132—133° (Be., Ratz).



3'-Nitro-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[3-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 3'-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxy-3'-nitrodeoxybenzoin $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel XIV.

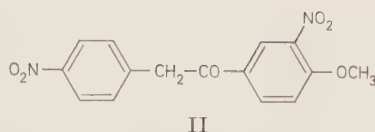
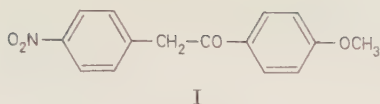
B. Durch Behandeln von [3-Nitro-phenyl]-essigsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Linnell, Roushdi, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 14 [1941] 270, 276).

Krystalle (aus wss. A.); F: 85—86°.

4'-Nitro-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), 4'-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxy-4'-nitrodeoxybenzoin $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel I.

B. Durch Behandeln von [4-Nitro-phenyl]-essigsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Rubin, Wishinsky, Am. Soc. 66 [1944] 1948).

Krystalle (aus A.); F: 117—118° [unkorr.].



3,4'-Dinitro-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(I), 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxy-3,4'-dinitro-desoxybenzoin $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel II.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 4-Methoxy-desoxybenzoin in Acetanhydrid mit wasserfreier Salpetersäure bei 0° (*van Steenis*, R. **66** [1947] 29, 41).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 153°. In Chloroform, warmem Aceton und heisser Essigsäure löslich, in warmem Äthanol schwer löslich, in Benzol, Äther, Petroläther und Wasser fast unlöslich.

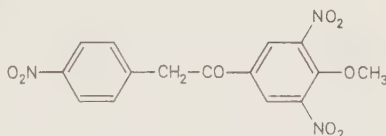
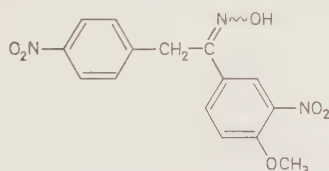
Beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure, anfangs unterhalb -10° , sind 2,4-Dinitro-anisol, [2,4-Dinitro-phenyl]-essigsäure und 3,5(?).4'-Trinitro-4-methoxy-desoxybenzoin (s. u.) erhalten worden. Beim Erhitzen mit wss. NaOH bilden sich 3-Nitro-4-hydroxy-benzoesäure und wahrscheinlich auch 4-Nitro-toluol.

Beim Behandeln mit wss. NaOH tritt eine violette Färbung auf.

3,4'-Dinitro-4-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(I)-oxim, 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim, 4-methoxy-3,4'-dinitrodesoxybenzoin oxime $C_{15}H_{13}N_3O_6$, Formel III.

B. Aus 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin (*van Steenis*, R. **66** [1947] 29, 42).

Krystalle (aus A.); F: 178–180°. In Aceton, Essigsäure und warmem Chloroform löslich, in Äther schwer löslich, in Benzol, Petroläther und Wasser fast unlöslich.



3,5,4'-Trinitro-4-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl]-äthanon-(I), 3,5,4'-Trinitro-4-methoxy-desoxybenzoin, 4-methoxy-3,4',5-trinitro-desoxybenzoin $C_{15}H_{11}N_3O_8$, Formel IV.

Eine Verbindung (Krystalle [aus wss. Eg.] vom F: 147°, aus deren Schmelze sich Krystalle vom F: 159° abscheiden), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Methoxy-desoxybenzoin oder von 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin mit wasserfreier Salpetersäure, anfangs unterhalb -10° , erhalten worden (*van Steenis*, R. **66** [1947] 29, 43, 45).

4-Methylmercapto- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methylmercapto-phenyl]-äthanon-(I), 4-Methylmercapto-desoxybenzoin, 4-(methylthio)desoxybenzoin $C_{15}H_{14}OS$, Formel V.

B. Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit Methyl-phenyl-sulfid und $AlCl_3$ in 1,1,2,2-Tetrachlor-äthan (*Cagniant*, C. r. **226** [1948] 1133; s. a. *Xuong*, *Cagniant*, *Mentzer*, C. r. **226** [1948] 1453).

Krystalle (aus A.); F: 101° (Ca.).

2'-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 2'-Hydroxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VI (R = H).

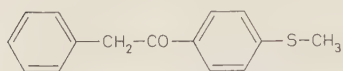
2'-Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 2'-Methoxy-desoxybenzoin, 2'-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 1-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthylen in

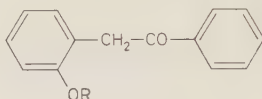
wasserhaltigem Äther mit Jod und HgO und Versetzen des Reaktionsgemisches mit wss. $AgNO_3$ (Lévy, Pernot, Bl. [4] 49 [1931] 1730, 1734). Neben 2-Methoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von (-)-2-Amino-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] 49 [1931] 1757, 1763, 1764).

KP_{16} : 207—210° (Lévy, Pe.); KP_{14} : 198—202° (Ti., Or., Ro.). D_{25}^{25} : 1,13; n_D^{15} : 1,594 (Lévy, Pe.).

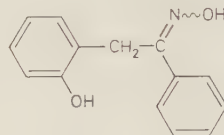
Semicarbazon s. u.



V



VI



VII

2'-Äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2), 2'-Äthoxy-desoxybenzoin, 2'-ethoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = C_2H_5$).

B. Neben geringeren Mengen 2-Äthoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] 49 [1931] 1757, 1763, 1764).

F: 110—111,5°.

Semicarbazon s. u.

2'-Hydroxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 2'-Hydroxy-desoxybenzoin-oxim, 2'-hydroxydeoxybenzoin oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von äthanol. Lösungen von 2'-Benzoyloxy-desoxybenzoin oder von 2'-Phenylacetoxy-desoxybenzoin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wss. KOH (Dilthey, Quint, J. pr. [2] 131 [1931] 1, 15, 20).

Nadeln (aus wss. A.); F: 138—139°.

Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit wss. H_2SO_4 wird 2-Phenyl-benzofuran erhalten.

2'-Methoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 2'-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 2'-methoxydeoxybenzoin semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

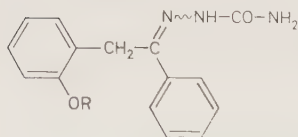
B. Aus 2'-Methoxy-desoxybenzoin (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] 49 [1931] 1757, 1763; Lévy, Pernot, Bl. [4] 49 [1931] 1730, 1734).

F: 183° (Ti., Or., Ro.), 179—180° (Lévy, Pe.).

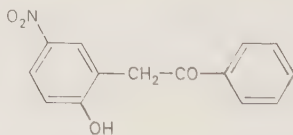
2'-Äthoxy- α -semicarbazono-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[2-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 2'-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon, 2'-ethoxydeoxybenzoin semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel VIII ($R = C_2H_5$).

B. Aus 2'-Äthoxy-desoxybenzoin (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] 49 [1931] 1757, 1763).

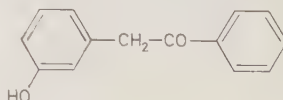
F: 172°.



VIII



IX



X

5'-Nitro-2'-hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[5-nitro-2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 5'-Nitro-2'-hydroxy-desoxybenzoin, 2'-hydroxy-5'-nitrodeoxybenzoin $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von 5'-Nitro-2'-benzoyloxy-desoxybenzoin mit wss. NaOH (Dilthey,

Quint, J. pr. [2] **131** [1931] 1, 23).

Nadeln (aus wss. A.); F: 182—183°.

Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit P_2O_5 bildet sich 5-Nitro-2-phenyl-benzofuran. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin entsteht 5-Nitro-2- α' -dibenzoyloxy-stilben (F: 157—158°).

Beim Behandeln mit wss. NH_3 , wss. NaOH oder wss. Na_2CO_3 werden orangerote Lösungen erhalten.

3'-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 3'-Hydroxy-desoxybenzoin, 3'-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel X.

B. Durch Erhitzen einer aus 3'-Amino-desoxybenzoin in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Linnell, Sharma, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **14** [1941] 259, 266).

Nadeln (aus A.); F: 97—98°.

3'-Methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 3'-Methoxy-desoxybenzoin-oxim, 3'-methoxydeoxybenzoin oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel XI.

B. Durch Hydrierung von α' -Nitro-3-methoxy-stilben (F: 78°) in Pyridin an Palladium/Kohle bei 50—60° (Reichert, Hoffmann, Ar. **274** [1936] 153, 162).

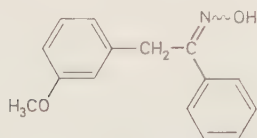
Krystalle (aus Bzn.); F: 80°.

4'-Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Hydroxy-desoxybenzoin, 4'-hydroxydeoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H) (H 166).

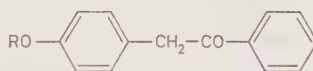
Krystalle (aus W.); F: 137° (Lespagnol, Cheymol, Soleil, Bl. **1947** 480). UV-Spektrum (A.): Szegö, Ostinelli, Atti 3. Congr. naz. Chim. pura appl. Florenz 1929 S. 395, 397.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat bildet sich 4- α' -Diacetoxy-stilben (F: 119°) (Barnes et al., J. org. Chem. **8** [1943] 153, 157).

Oxim s. S. 1270.



XI



XII

4'-Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Methoxy-desoxybenzoin, 4'-methoxydeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH_3) (E II 192).

Diese Verbindung hat vermutlich auch in dem E II 6 669 als Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-acetylen („4-Methoxy-tolan“) beschriebenen Präparat vorgelegen (Katritzky, Boulton, Short, Soc. **1960** 1519, 1523).

B. Durch 20-stdg. Erwärmen von [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Wasserstoff und Behandeln des Reaktionsgemisches mit kalter wss. Schwefelsäure (Jenkins, Am. Soc. **56** [1934] 682). Durch Behandeln von 4'-Hydroxy-desoxybenzoin mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Barnes et al., J. org. Chem. **8** [1943] 153, 156). Durch Erhitzen von (+)-erythro- α,α' -Dihydroxy-4-methoxy-bibenzyl oder von ($\pm$)-threo- α,α' -Dihydroxy-4-methoxy-bibenzyl mit wss. HCl und Essigsäure (Jenkins, Am. Soc. **54** [1932] 1155, 1160; vgl. E II 192). Neben 4-Methoxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von ($\pm$)-4-Methoxy-benzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen $CuSO_4$ (Je., Am. Soc. **54** 1160; Hartwell, Kornberg, Am. Soc. **67** [1945] 1606; s. a. Buck, Ide, Am. Soc. **53** [1931] 1536, 1540, **54** [1932] 3012). Durch eintägiges Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. **49** [1931] 1757, 1763, 1764; vgl. E II 192). Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Hydroxy-2-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure mit $K_2Cr_2O_7$ (oder K_2CrO_4) und wss. Essigsäure (Huichins et al., Soc. **1938** 1882, 1884).

Gelbliche Blättchen (aus Me.) (Ba. et al.); Tafeln (aus A.) (Je., Am. Soc. **54** 1160, **56**

684). F: 98° (*Ba. et al.*), 96,5° (*Je.*, Am. Soc. **54** 1160, **56** 684).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat wird 4'-Methoxy- α -acetoxy-stilben (F: 86°) erhalten (*Ba. et al.*).

Oxime s. u.

4'-Äthoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Äthoxy-desoxybenzoin, 4'-ethoxydeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XII (R = C_2H_5).

B. Durch Erwärmen von [4-Äthoxy-phenyl]-essigsäure mit PCl_3 und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzol und $AlCl_3$ unter Kühlung (*Carter, Hey*, Soc. **1948** 150, 152). Neben geringeren Mengen 4-Äthoxy-desoxybenzoin bei eintägigem Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2-Amino-1-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanol-(1) in Essigsäure mit wss. $NaNO_2$ (*Tiffeneau, Orékhoff, Roger*, Bl. **[4]** **49** [1931] 1757, 1763, 1764).

Prismen (aus Bzl. + A.) (*Ca., Hey*). F: 110–111,5° (*Ti., Or., Ro.*, l. c. S. 1763), 110° (*Ca., Hey*).

Oxim s. S. 1271.

4'-Propyloxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Propyloxy-desoxybenzoin, 4'-propoxydeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XII (R = $CH_2-C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von [4-Propyloxy-phenyl]-essigsäure mit PCl_3 und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzol und $AlCl_3$ unter Kühlung (*Carter, Hey*, Soc. **1948** 150, 152).

Tafeln (aus Bzl. + A.); F: 92°.

4'-Hydroxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 4'-Hydroxy-desoxybenzoin-oxim, 4'-hydroxydeoxybenzoin oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel I (R = H).

B. Aus 4'-Hydroxy-desoxybenzoin (*Lespagnol, Cheymol, Soleil*, Bl. **1947** 480).

Kristalle (aus W.); F: 121–122°.

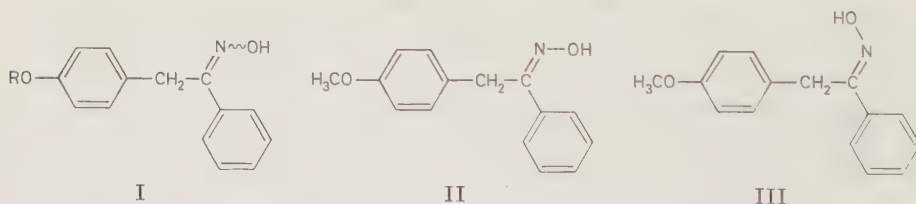
4'-Methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 4'-Methoxy-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{15}NO_2$.

a) **4'-Methoxy-desoxybenzoin-seqcis-oxim, 4'-methoxydeoxybenzoin seqcis-oxime** $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel II.

B. s. bei dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren.

Kristalle (aus A.); F: 95–96° (*Buck, Ide*, Am. Soc. **54** [1932] 3012).

Beim Behandeln mit Benzensulfonsäure-chlorid und wss. NaOH oder mit PCl_5 in Äther entsteht Benzoessäure-[4-methoxy-benzylamid] (*Buck, Ide*, Am. Soc. **53** [1931] 1536, 1541).



b) **4'-Methoxy-desoxybenzoin-seqtrans-oxim, 4'-methoxydeoxybenzoin seqtrans-oxime** $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel III (E II 192).

B. Neben geringeren Mengen des unter a) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen einer äthanol. Lösung von 4'-Methoxy-desoxybenzoin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumacetat auf 40–50° (*Buck, Ide*, Am. Soc. **53** [1931] 1536, 1541, **54** [1932] 3012; s. a. *Jenkins*, Am. Soc. **54** [1932] 1155, 1162). Aus α -Nitro-4-methoxy-trans-stilben durch Hydrierung in Pyridin an Palladium/Kohle bei 40° (*Reichert, Hoffmann*, Ar. **274** [1936] 153, 161) sowie durch Behandlung mit Zink-Pulver, Essigsäure und Äthanol (*Lettré, Fernholz*, Z. physiol. Chem. **278** [1943] 175, 197; *Neish*, R. **68** [1949] 337, 342).

Kristalle (aus Bzn., A. oder Me.); F: 134° [korrr.] (*Je.*), 133° [korrr.] (*Buck, Ide*, Am. Soc. **53** 1541), 132° (*Rei., Ho.*).

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-anilid (Buck, Ide, Am. Soc. **53** 1541; Je.).

4'-Äthoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 4'-Äthoxy-desoxybenzoin-oxim, 4'-ethoxydeoxybenzoin oxime $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, Formel I ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).

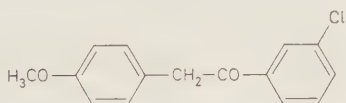
B. Aus 4'-Äthoxy-desoxybenzoin (Tiffeneau, Orékhoff, Roger, Bl. [4] **49** [1931] 1757, 1763).

F: 121–122°.

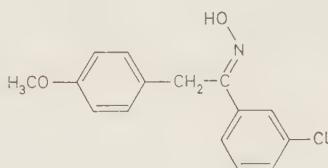
3-Chlor-4'-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin, 3-chloro-4'-methoxydeoxybenzoin $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$, Formel IV.

B. Durch eintägiges Erwärmen von [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-amid mit 3-Chlor-phenylmagnesium-jodid in Äther unter Wasserstoff und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4 (Jenkins, Richardson, Am. Soc. **55** [1933] 3874, 3877). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthandiol-(1.2) (F: 101,5–102,5° [korr.]) mit Essigsäure und geringen Mengen Schwefelsäure (Je., Ri.). Neben 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin beim Erhitzen von ($\pm$)-3'-Chlor-4-methoxybenzoin mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz geringer Mengen CuSO_4 (Je., Ri.).

Tafeln (aus A. oder wss. A.); F: 73–74°.



IV



V

3-Chlor-4'-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$.

3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-seqtrans-oxim, 3-chloro-4'-methoxydeoxybenzoin seqtrans-oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, Formel V.

B. Aus 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin (Jenkins, Richardson, Am. Soc. **55** [1933] 3874, 3877).

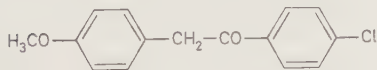
Nadeln (aus wss. A.); F: 74–75°.

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-[3-chlor-anilid].

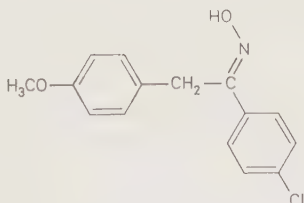
4-Chlor-4'-methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin, 4-chloro-4'-methoxydeoxybenzoin $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$, Formel VI.

B. Durch 36-stdg. Erwärmen von [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-amid mit 4-Chlor-phenylmagnesium-bromid in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. H_2SO_4 (Jenkins, Am. Soc. **56** [1934] 1137).

Tafeln (aus Bzn.); F: 111° [korr.].



VI



VII

4-Chlor-4'-methoxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{14}ClNO_2$.

4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-*seqtrans*-oxim, 4-chloro-4'-methoxydesoxybenzoin *seqtrans*-oxime $C_{15}H_{14}ClNO_2$, Formel VII.

B. Aus 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin (*Jenkins*, Am. Soc. **56** [1934] 1137).

Hellgelbe Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: 87,5–88°.

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther entsteht [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-[4-chlor-anilid].

($\pm$)- α' -Brom-4'-methoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-1-Brom-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)- α -Brom-4'-methoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4'-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 4'-Methoxy-desoxybenzoin mit Brom in Tetrachlormethan unter Bestrahlung mit Glühlampenlicht (*Jenkins*, Am. Soc. **56** [1934] 682) oder in Äther unter Zusatz geringer Mengen $AlCl_3$ (*Cowper, Stevens*, Soc. **1940** 347).

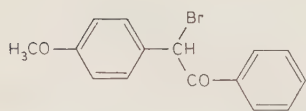
Krystalle (aus Bzn.) (*Co., St.*). F: 93–94° (*Je.*), 93° (*Co., St.*).

($\pm$)-4-Chlor- α' -brom-4'-methoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-1-Brom-2-[4-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)-4-Chlor- α -brom-4'-methoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -bromo-4-chloro-4'-methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{12}BrClO_2$, Formel IX.

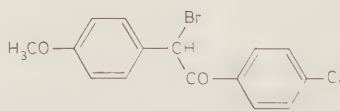
B. Durch Behandeln einer Lösung von 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin in Tetrachlormethan mit Brom unter Bestrahlung mit Glühlampenlicht (*Jenkins*, Am. Soc. **56** [1934] 1137).

Nadeln (aus Bzn.); F: 85,5–86°.

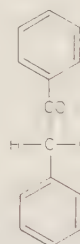
[U. Müller]



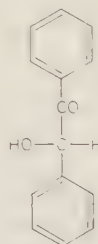
VIII



IX



X



XI

α' -Hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Hydroxy-1,2-diphenyl-äthanon-(1), Benzoin¹⁾ $C_{11}H_{12}O_2$ und **α,α' -Dihydroxy-stilben, Stilbendiol-(α,α')** $C_{14}H_{12}O_2$.

a) (*R*)-Benzoin, (*R*)-benzoin $C_{11}H_{12}O_2$, Formel X (H 167; E I 572; E II 192; dort als *l*-Benzoin bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von (*R*)-Mandelsäure-nitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließendes Behandeln mit wss. HCl (*Smith*, B. **64** [1931] 427, 434).

Herstellung aus dem Racemat (S. 1273) über das (*S*)-4-[1-Phenyl-propyl]-semicarbazon: *Little, M'Lean, Wilson*, Soc. **1940** 336; über das Chinidin-Salz des 2-Carboxybenzoyl-Derivats: *Kenyon, Patel*, Soc. **1965** 435.

Krystalle (aus A.) (*Smith*, B. **64** [1931] 427, 434; *Crawford, Wilson*, Soc. **1934** 1122; *Little, M'Lean, Wilson*, Soc. **1940** 336). F: 134–135° (*Cr., Wi.*), 133–134° (*Li., M'L., Wi.*). $[\alpha]_D^{20}$: –118,1° [Acn.; c = 0,9] (*Li., M'L., Wi.*); $[\alpha]_D^{15}$: –118,3° [Acn.; c = 2,5] (*Cr., Wi.*); $[\alpha]_D^{16}$: –119,4° [Acn.; c = 2,5] (*Sm.*); $[\alpha]_D^{16}$: –119,2° [Acn.; c = 2,8] (*Rule, Crawford*, Soc. **1937** 138, 142). Optisches Drehungsvermögen von Lösungen in Mesitylen, in Brombenzol und in Nitrobenzol bei 546,1 m μ und Temperaturen von 10° bis 100°: *Rule, Cr.*, l. c. S. 141, 143. Spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]^{20-21}$ im Bereich von 656,3 m μ bis 435,8 m μ von Lösungen in Dioxan (c = 1,5): –123° bis –423,4°; in Tetrachlormethan (c = 1,2): –182,7° bis –608,1°; in Schwefelkohlenstoff (c = 1): –309,7° bis –1029°; in Chloroform (c = 1,5): –157,2° bis –522,3°; in Anilin (c = 2,4): –150,4°

¹⁾ Stellungenbezeichnung bei von Benzoin abgeleiteten Namen s. E II 192; an Stelle von *ms* wird α verwendet.

bis $-354,5^\circ$; in Aceton ($c = 4,4$): $-85,1^\circ$ bis $-306,8^\circ$; spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]^{20-21}$ einer Lösung in Äthanol ($c = 1,7$) im Bereich von $656,3 \text{ m}\mu$ bis $486,1 \text{ m}\mu$: $-98,9^\circ$ bis $-231,3^\circ$: *Roger, McGregor*, Soc. **1934** 1545, 1548; Rotationsdispersion ($656,3 \text{ m}\mu$ bis $435,8 \text{ m}\mu$) von Lösungen in weiteren Lösungsmitteln bei 20° : *Rule, Cr.*, l. c. S. 142; Rotationsdispersion ($656,3 \text{ m}\mu$ bis $486,1 \text{ m}\mu$) von Lösungen in Dioxan bei 45° sowie von Lösungen in Chloroform bei 0° und 35° : *Ro., McG.* Ebullioskopie in Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Cyclohexan (Assoziation): *Rule, Cr.*, l. c. S. 138, 144.

Geschwindigkeit der Racemisierung beim Behandeln mit Triäthylamin: *Roger, McGregor*, Soc. **1934** 1545, 1550. Racemisierung beim Erwärmen mit wss. HCl (2n) auf 100° : *Luis, McKenzie*, Soc. **1941** 647, 650; beim Behandeln mit Piperidin oder mit Diäthylamin, beim Erhitzen mit Pyridin sowie beim Erhitzen in Glasgefäßen: *Ro., McG.*

b) (**S**)-Benzoin, (S)-benzoin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel XI (H 167; E II 193; dort als d-Benzoin bezeichnet).

Herstellung aus dem Racemat (s. u.) über das (R)-4-[1-Phenyl-propyl]-semicarbazon: *Little, M'Lean, Wilson*, Soc. **1940** 336; über das Chinidin-Salz des 2-Carboxy-benzoyl-Derivats: *Kenyon, Patel*, Soc. **1965** 435.

Krystalle (aus A.); F: $133-134^\circ$ (*Li., M'L., Wi.*; *Luis, McKenzie*, Soc. **1941** 647, 651). $[\alpha]^{10}_D$: $+118,1^\circ$ [Acn.; $c = 1,3$] (*Li., M'L., Wi.*); $[\alpha]^{10}_D$: $+117^\circ$; $[\alpha]^{19}_{546,1}$: $+144,9^\circ$ [jeweils in Acn.; $c = 1,5$] (*Luis, McK.*). Rotationsdispersion ($589,3 \text{ m}\mu$ bis $296,8 \text{ m}\mu$) einer Lösung in Hexan bei 19° : *Preiswerk*, Helv. phys. Acta **7** [1934] 203, 210, 211; Rotationsdispersion ($656,3 \text{ m}\mu$ bis $435,8 \text{ m}\mu$) einer Lösung in Pyridin bei 20° : *Roger, McGregor*, Soc. **1934** 1545, 1549.

Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. HCl erfolgt Racemisierung (*Weissberger*, zit. bei *Appel, Robinson*, Soc. **1935** 752, 753). Geschwindigkeit der Racemisierung beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol unter Stickstoff: *Weissberger, Dörken, Schwarze*, B. **64** [1931] 1200, 1204; beim Behandeln mit Diäthylamin und mit Piperidin sowie mit äthanol. Lösungen von Diäthylamin und Piperidin: *Ro., McG.*, l. c. S. 1549, 1550. Geschwindigkeit der Autoxydation in methanol. Natriummethylat-Lösung: *Wei., Dö., Sch.*

c) (**±**)-Benzoin, (±)-benzoin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel X + XI (H 167; E I 572; E II 193).

Über die Konformation s. *Lüttke, Marsen*, Z. El. Ch. **57** [1953] 680, 682.

Bildungsweisen.

Durch Behandeln von äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung mit Kohlenoxyd bei $75-110^\circ/90-110 \text{ at}$ [Anfangsdruck] (*Fischer, Stoffers*, A. **500** [1933] 253, 263; vgl. E II 193) oder mit Tetracarbonylnickel (Überschuss), anfangs unter Kühlung (*Benton, Voss, McCusker*, Am. Soc. **67** [1945] 82). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit amalgamiertem Aluminium in Toluol (*Schorigin, Issaguljanz, Gussewa*, B. **66** [1933] 1431, 1434; Ž. obšč. Chim. **4** [1934] 683, 686). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumcyanid in wss. Methanol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2372709 [1943]); über die Bildung aus Benzaldehyd mit Hilfe von Natriumcyanid oder Kaliumcyanid (vgl. H 167, 168; E II 193) unter verschiedenen Bedingungen s. *Morton, Stevens*, Am. Soc. **52** [1930] 2031; *Ferreira, Wheeler*, Pr. Indian Acad. [A] **2** [1935] 605, **8** [1938] 61. Als Hauptprodukt beim Behandeln von Benzoesäure-äthylester in flüssigem Ammoniak mit Natrium [2 Gramm-atom] (*Kharasch, Sternfeld, Mayo*, J. org. Chem. **5** [1940] 362, 376). Durch 20-stdg. Behandeln von Phenylglyoxal mit Benzol und AlCl_3 bei 0° (*Arnold, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1295).

Durch Behandeln von α,α' -Diacetoxy-trans-stilben mit wss. Alkalilauge oder mit kalter konz. Schwefelsäure (*Barnes, Tulane*, Am. Soc. **62** [1940] 894). Durch Erwärmen von (±)-2-Chlor-1,2-diphenyl-äthanon-(1) mit Natriumäthylat in Äthanol auf 40° und anschliessendes Behandeln mit wss. HCl (*Buck, Ide*, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4363). Durch Reduktion von Benzil in gesättigten wss. Lösungen von Natrium-[toluol-sulfonat-(4)] (oder sog. Natrium-p-cymolsulfonat) an Bronze-Kathoden bei 90° (*McKee, Brockman*, Trans. electroch. Soc. **62** [1932] 203, 216). Aus Benzil durch Behandeln mit Zink und wss. NH_4Cl oder mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äthanol sowie durch Behandeln von äthanol. Lösungen mit Aluminium, amalgamiertem Magnesium, amalgamiertem Zink, amalgamiertem Aluminium oder amalgamiertem Zinn und wss. HCl (*Pearl, Dehn*, Am. Soc. **60** [1938] 57; vgl. H 168; E II 193). Durch Erhitzen von Diphenylpropantrion mit wss. Phosphorsäure (D: 1,7), zuletzt unter Zusatz von Essigsäure (*Schönberg, Azzam*, Soc. **1939** 1428).

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Ae. + PAe.) (*Jarrousse*, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 206). F: 137,6–138,6° [korr.] (*Weissberger et al.*, A. **478** [1930] 112, 115 Anm. 8), 137° (*Tammann, Müller*, Z. anorg. Ch. **224** [1935] 194, 211; *Bhatnagar, Nevgi, Mathur*, Z. Phys. **100** [1936] 141, 142), 135° [Block] (*Ja.*), 134–135° (*Pearl, Dehn*, Am. Soc. **60** [1938] 57), 134° (*Prasad, Shanker*, J. Indian chem. Soc. **13** [1936] 123; *L. u. A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden, 3. Aufl. [Weinheim 1954] S. 475). Monoklin-prismatisch; Raumgruppe $C_{2h}^2(?)$; aus dem Röntgen-Diagramm ermittelte Dimensionen der Elementarzelle: $a = 18,75 \text{ \AA}$; $b = 5,72 \text{ \AA}$; $c = 10,46 \text{ \AA}$; $\beta = 106,84^\circ$; $n = 4$ (*Pr., Sh.*). D_4^{20} : 1,310 (*Tammann, Jenckel*, Z. anorg. Ch. **186** [1930] 141, 142; *Pr., Sh.*).

IR-Spektrum eines festen Films (2–15 μ): *Lüttke, Marsen*, Z. El. Ch. **57** [1953] 680, 681; IR-Spektrum von ($\pm$)-Benzoin in KBr (2–15 μ): *Sammuel, Brannon, Hayden*, J. Assoc. agric. Chemists **47** [1964] 918, 934; einer Lösung in Tetrachlormethan (2–9 μ): *Lü., Ma.*; über die IR-Absorption s. a. *Wulf, Liddel*, Am. Soc. **57** [1935] 1464, 1468; *Pauling*, Am. Soc. **58** [1936] 94, 96; *Buswell, Downing, Rodebush*, Am. Soc. **61** [1939] 3252, 3253; *Davies*, Trans. Faraday Soc. **36** [1940] 333, 338. UV-Spektrum (A.): *Meisenheimer, Dörner*, A. **502** [1933] 156, 158; *Schauenstein*, B. **77/79** [1944/46] 19, 21. Bei der Bestrahlung der Krystalle mit UV-Licht tritt orangegelbe Fluoreszenz auf (*Neelakantam, Sitaraman*, Pr. Indian Acad. [A] **21** [1945] 45, 53; vgl. E II 193, 194). Phosphoreszenz einer festen Lösung in Borsäure nach Bestrahlung mit UV-Licht: *Nee., Si.*

Magnetische Suszeptibilität: *Bhatnagar, Nevgi, Mathur*, Z. Phys. **100** [1936] 141, 143.

Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol bei 20°: *Weissberger*, Soc. **1935** 223; *Weissberger, Bach*, Soc. **1935** 226. Polarographisch ermittelte Redoxpotentiale: *Shikata, Tachi*, Mem. Coll. Agric. Kyoto Nr. 8 [1930] 1, 14–16; *Shikata, Tachi*, zit. bei *Kemula*, Z. El. Ch. **37** [1931] 779, 785; *Semerano*, G. **65** [1935] 273, 282; *Winkel, Proske*, B. **69** [1936] 1917, 1920; *Tachi*, J. agric. chem. Soc. Japan **13** [1937] 692, 695; Bl. agric. chem. Soc. Japan **13** [1937] 71; *Shikata, Tachi*, Collect. **10** [1938] 368, 369; *Adkins, Cox*, Am. Soc. **60** [1938] 1151, 1153. Polarographie: *Pasternak*, Helv. **31** [1948] 753, 755; *Šantavý*, Collect. **14** [1949] 145, 148, 151.

Löslichkeit in Wasser bei 13° (?): 0,175 mMol/l (*Semerano*, G. **65** [1935] 273, 284); bei 25°: 0,151 mMol/l (*Shikata, Tachi*, Mem. Coll. Agric. Kyoto Nr. 8 [1930] 1, 17). Löslichkeit in Benzaldehyd bei Temperaturen von 60° bis 100°: *Ferreira, Wheeler*, Pr. Indian Acad. [A] **8** [1938] 61, 62. ($\pm$)-Benzoin ist in Butylamin leicht löslich (*Bergstrom, Gilkey, Lung*, Ind. eng. Chem. **24** [1932] 57, 59). Eutektika treten in den binären Systemen mit Naphthalin (*Bernoulli, Sarasin*, Helv. **13** [1930] 511, 527), Naphthol-(1) (*Dischendorfer, Hinrichs, Scheutschchenko*, M. **75** [1944] 31, 35, 41), Naphthol-(2) (*Dischendorfer, Ofenheimer*, M. **74** [1943] 135, 138, 148), Resorcin (*Dischendorfer*, M. **62** [1933] 263, 268, 283), meso-1,2-Diphenyl-äthandiol-(1,2) (*Carré, Mauclère*, Bl. [4] **49** [1931] 1148) und ($\pm$)-1,2-Diphenyl-propanon-(1) (*Preiswerk, Erlenmeyer*, Helv. **17** [1934] 329, 330) auf. *Chemisches Verhalten.*

Bildung von Benzaldehyd bei der Bestrahlung einer Lösung von ($\pm$)-Benzoin in Iso- α -propylalkohol mit UV-Licht: *Bergmann, Hirshberg*, Am. Soc. **65** [1943] 1429. Aus einer 5 Monate lang im Sonnenlicht aufbewahrten Lösung in wss. Essigsäure haben *Oliveri-Mandalà* (G. **78** [1948] 204, 206) geringe Mengen Benzaldehyd und eine Verbindung $[C_{14}H_{12}O_2]_x$ (Krystalle [aus Eg.]; F: 224°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich) isoliert, für die von den Autoren Formulierungen als 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutantetrol-(1,2,3,4) und als 2,3,4-Trihydroxy-1,2,3,4-tetraphenyl-butanon-(1) in Betracht gezogen worden sind.

Beim Erhitzen mit Nickel auf 250° (*Halasz*, A. ch. [11] **14** [1940] 318, 352) sowie beim Erhitzen mit Raney-Nickel und Cyclohexanon in Toluol (*Kleiderer, Kornfeld*, J. org. Chem. **13** [1948] 455, 456) entsteht Benzil.

Bildung von Benzoesäure bei der Oxydation an Nickel-Anoden in alkal. wss. Natriumxylolsulfonat-Lösung bei 60° (vgl. H 169): *McKee, Heard*, Trans. electroch. Soc. **65** [1934] 327, 332. Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20° (vgl. E II 194): *Weissberger et al.*, A. **478** [1930] 112, 115; *Weissberger*, B. **65** [1932] 1815, 1817; Soc. **1935** 223; *James, Weissberger*, Am. Soc. **59** [1937] 2040; in wss. Äthanol nach Zusatz von Na_2SO_4 und Kalium-natrium-tartrat bei 25°: *Weissberger, Schwarze, Mainz*, A. **481** [1930] 68, 76.

Bildung von Benzoesäure beim Behandeln mit alkal. wss. NaOBr-Lösung (Überschuss): *Fisher, Grant*, Am. Soc. **57** [1935] 718. Beim Eintragen in eine heisse Lösung von NaIO₃ in konz. wss. Natronlauge wird Benzilsäure erhalten (*Evans, Dehn*, Am. Soc. **52** [1930] 3647). Beim Behandeln mit Kaliumperjodat in wss. Äthanol und mit wss. H₂SO₄ bilden sich Benzaldehyd und Benzoesäure (*Clutterbuck, Reuter*, Soc. **1935** 1467). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 230° (*Smatschin'skiĭ, Malischew'skaja*, Ž. obšč. Chim. **7** [1937] 2693; C. r. Doklady **17** [1937] 365), beim Erhitzen mit wss. H₂SO₄ auf Siedetemperatur (*Schönberg, Azzam*, Soc. **1939** 1428; vgl. H 169), beim Erhitzen mit TeO₂ auf 190° (*Fisher, Eisner*, J. org. Chem. **6** [1941] 169, 172), beim Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit [NH₄]NO₃ (*Klein*, Am. Soc. **63** [1941] 1474), beim Erhitzen mit LiNO₃ und geringen Mengen Cu(NO₃)₂·3H₂O in Acetanhydrid, beim Behandeln mit Cu(NO₃)₂·3H₂O in einem Gemisch von Acetanhydrid und Essigsäure (*Bacharach, Brolles*, R. **50** [1931] 732, 734), beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5), die zuvor mit SO₂ behandelt worden ist (*Varma, Sharma*, J. Indian chem. Soc. **7** [1930] 629) sowie beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit PCl₅ und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser (*Buck, Ide*, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4364) entsteht Benzil.

Beim Erwärmen mit Na₂Cr₂O₇ und wss. H₂SO₄ sind Benzoesäure, Benzilsäure und Benzil erhalten worden (*Cromwell*, Am. Soc. **69** [1947] 258; vgl. H 169). Beim Erwärmen von Lösungen in Essigsäure mit Blei(IV)-acetat (1 Mol) unter Zusatz von Wasser bzw. von Äthanol auf 50° bilden sich Benzaldehyd und Benzoesäure bzw. Benzaldehyd und Benzoesäure-äthylester (*Baer*, Am. Soc. **62** [1940] 1597, 1604, 1605). Beim Erwärmen einer Lösung in wasserfreier Essigsäure mit Blei(IV)-acetat (1 Mol) auf 50° (*Baer*), beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol oder Wasser (*Rao, Seshadri*, Pr. Indian Acad. [A] **11** [1940] 23, 26), beim Erhitzen mit wss. CuSO₄ und wss. NaOH (*Pearl, Dehn*, Am. Soc. **60** [1938] 57) sowie beim Erwärmen von Lösungen in wss. Essigsäure mit wss. Kupfer(II)-acetat (Überschuss) auf 80° (*Blatt*, Am. Soc. **58** [1936] 1894, 1897) oder mit Kupfer(II)-acetat und [NH₄]NO₃ auf Siedetemperatur (*Weiss, Appel*, Am. Soc. **70** [1948] 3666) entsteht Benzil. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit wss.-äthanol. Fehling-Lösung bei 25° und 40° in Abhängigkeit von der Konzentration an KOH und CuSO₄: *Weissberger, Schwarze, Mainz*, A. **481** [1930] 68, 70—74, 78, 79.

Bildung von Benzil beim Erhitzen mit Nitrobenzol: *Bergmann*, Am. Soc. **64** [1942] 176. Beim Erwärmen mit Anilin und Anilinhydrochlorid sind Benzil und geringe Mengen Biphenyl erhalten worden (*Pandalai*, J. Indian chem. Soc. **11** [1934] 511).

Fluorierung beim Behandeln mit Fluor in Tetrachlormethan bei 0°: *Bigelow et al.*, Am. Soc. **55** [1933] 4614, 4617. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid bei 0° und anschliessend mit KNO₃ entsteht 4' (oder 4)-Nitro-α-acetoxy-desoxybenzoin (F: 127—128° [S. 1289] (*Womack, Campbell, Dodds*, Soc. **1938** 1402, 1405). Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit PCl₅ (3 Mol) bildet sich α,α-Dichlor-desoxybenzoin (*Buck, Ide*, Am. Soc. **54** [1932] 4359, 4364; vgl. H 169); Dehydrierung beim Behandeln mit PCl₅ in Benzol s. o.

Die Reduktion an Quecksilber-Kathoden in wss.-äthanol. Lösung führt bei pH 8,6 zu meso-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2), bei pH 1,3 zu 1.2.3.4-Tetraphenyl-butandiol-(2.3) (F: 209—211°) (*Pasternak*, Helv. **31** [1948] 753, 774). Bei der Reduktion an Zinkamalgam-Kathoden in wss.-äthanol. H₂SO₄ bei 65—75° sind Bibenzyl, trans-Stilben und Desoxybenzoin erhalten worden (*Shima*, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A] **13** [1930] 315, 317).

Bildung von Bibenzyl bzw. von meso-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) bei 3-stdg. bzw. 1½-stdg. Hydrierung in Methanol an Platin/Kohle nach Zusatz von PdCl₂ (vgl. E II 194): *Zelinsky, Packendorff, Leder-Packendorff*, B. **66** [1933] 872. Bildung von meso-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin: *Kariyone*, J. pharm. Soc. Japan Nr. 515 [1925] 1, 21. Bei der Hydrierung in wss.-äthanol. HCl an Platin bei 70° sind 1.2-Dicyclohexyl-äthan und meso-1.2-Dicyclohexyl-äthandiol-(1.2) erhalten worden (*Buck, Ide*, Am. Soc. **53** [1931] 3510, 3512). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium/Kohle bei 65° entsteht Bibenzyl (*Horning, Reisner*, Am. Soc. **71** [1949] 1036). Bildung von meso-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) bei der Hydrierung an Nickel-Katalysatoren in Dioxan: *Burtner, Cusic*, Am. Soc. **65** [1943] 262, 266; in Äthanol bei 120—180°/160 at: *Adkins, Cramer*, Am. Soc. **52** [1930] 4349, 4354; *Carré, Maucière*, Bl. **[4]** **49** [1931] 1148; in mit NaOH versetztem Äthanol: *Delépine, Horeau*, Bl. **[5]** **4** [1937] 31, 43. Bei der Hydrierung an einem Kupferoxyd-Chromoxyd-Bariumoxyd-Katalysator bei 200°/175 at ist meso-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) (*Connor, Adkins*, Am.

Soc. **54** [1932] 4678, 4681), bei der Hydrierung an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 175°/100–150 at ist Bibenzyl (*Adkins, Connor*, Am. Soc. **53** [1931] 1091, 1093) erhalten worden.

Bildung von *meso*-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) und geringeren Mengen *racem*.-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) sowie von 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-1,2,3,4-tetrol-(1.2.3.4) (F: 249–250° [korr.; Zers.]) beim Behandeln einer Suspension in wss. Äthanol mit Natrium-Amalgam unter Stickstoff bei 50° (vgl. H 169): *Weissberger, Bach*, J. pr. [2] **127** [1930] 260. Beim Behandeln einer Lösung von (±)-Benzoin und MgI_2 in Benzol und Äther mit äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung und anschliessenden Erwärmen mit Magnesium ist 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-1,2,3,4-tetrol-(1.2.3.4) (F: 236°) erhalten worden (*Gomberg, Bachmann*, Am. Soc. **52** [1930] 4967, 4971). Beim Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit Zink-Pulver entsteht Desoxybenzoin (*Köhler, Nygaard*, Am. Soc. **52** [1930] 4128, 4133; vgl. H 169). Reaktion beim Erhitzen mit Zink-Pulver, Ammoniumacetat und Essigsäure s. S. 1277. Beim Behandeln von (±)-Benzoin in Äthanol mit amalgamiertem Zink (6 Grammatom) und konz. wss. Salzsäure unterhalb 15° bilden sich *trans*-Stilben (Hauptprodukt), 1.2-Diphenyl-äthanol-(1) und Desoxybenzoin (*Ballard, Dehn*, Am. Soc. **54** [1932] 3969; vgl. H 169). Beim Behandeln mit Zink-Pulver und wss. NaOH sind Desoxybenzoin, *meso*(?) 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-1,2,3,4-tetrol-(1.4) (F: 248–250°), *racem*.(?) 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-1,2,3,4-tetrol-(1.4) (F: 160°) und eine bei 208° schmelzende Substanz erhalten worden (*Ba., Dehn*). Beim Erwärmen mit wss.-äthanol. NaOH und Nickel-Aluminium-Legierung auf 90° entsteht Bibenzyl (*Papa, Schwenk, Whitman*, J. org. Chem. **7** [1942] 587, 589). Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zinn (2 Grammatom) und wss.-äthanol. HCl (*Ba., Dehn*) sowie beim Erhitzen mit Zinn und wss.-äthanol. HCl unter Zusatz von $CuSO_4$ (*Neish*, R. **68** [1949] 337, 340) bildet sich Desoxybenzoin.

Beim Erhitzen mit KI, rotem Phosphor und konz. wss. Salzsäure sind Desoxybenzoin und geringe Mengen 1.2.3.4-Tetraphenyl-butan-1,2,3,4-tetrol-(2.3) vom F: 172° erhalten worden (*Ba., Dehn; Crawford, Saeger, Warneke*, Am. Soc. **64** [1942] 2862).

Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol entsteht *meso*-1.2-Diphenyl-äthandiol-(1.2) (*Lund*, B. **70** [1937] 1520, 1524). Bei eintägigem Erhitzen mit Cyclohexanol und Raney-Nickel in Toluol bildet sich Bibenzyl (*Kleiderer, Kornfeld*, J. org. Chem. **13** [1948] 455, 457).

Beim Einleiten von H_2S in mit HCl gesättigte Lösungen von (±)-Benzoin in Äthanol (bzw. Methanol) sind Tetraphenyl-[1.4]dithiin, 2-Äthoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dithiin vom F: 130° (bzw. 2-Methoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dithiin vom F: 126°) und *trans*-Stilben erhalten worden (*Mayer, Nitzschke*, B. **96** [1963] 2539, 2542; s. a. *Mitra*, J. Indian chem. Soc. **15** [1938] 59, 61).

Beim Erhitzen mit wss. NaOH (24%ig) unter Stickstoff entsteht Benzoesäure (*Kratzl, Khautz*, M. **78** [1948] 376, 383, 389; s. dagegen H 169). Bildung von Benzoesäure, Ameisensäure, Benzylalkohol und Benzhydrol beim Erhitzen mit KOH in wss. Diäthylenglykol auf 160° (vgl. H 169): *Sharp, Miller*, Am. Soc. **74** [1952] 5643, 5645. Beim Behandeln mit $NaNH_2$ und Natriumäthylat in flüssigem Ammoniak und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser bildet sich Benzaldehyd; beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit $NaNH_2$ und Natriumäthylat in flüssigem Ammoniak und mit Äthylbromid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht Propiophenon (*Kharasch, Sternfeld, Mayo*, J. org. Chem. **5** [1940] 362, 378). Beim Erwärmen mit Hydrazin-dihydrochlorid in Äthanol auf 100° sind Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyliden]-hydrazin und 3.4.5-Triphenyl-pyrazol (*van Alphen*, R. **52** [1933] 47, 50; *Comrie*, Soc. [C] **1968** 446) sowie Tetraphenyl-pyrazin (*v. Al.*) erhalten worden (vgl. E II 194).

Beim Erwärmen einer methanol. Lösung mit wss. NH_3 und wss. Formaldehyd unter Zusatz von Kupfer(II)-acetat wird 4.5-Diphenyl-imidazol erhalten; bei Anwendung von Benzaldehyd an Stelle des Formaldehyds entsteht 2.4.5-Triphenyl-imidazol (*Weidenhagen, Herrmann, Wegner*, B. **70** [1937] 570, 575). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von $[NH_4]_2CO_3$, Ameisensäure und Acetanhydrid bilden sich 2-Formamino-1.2-diphenyl-äthanon-(1) und 4.5-Diphenyl-imidazol (*Davidson, Weiss, Jelling*, J. org. Chem. **2** [1937] 328, 331, 333; s. dagegen H 170). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und Essigsäure sind Tetraphenyl-pyrazin und geringere Mengen 2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol, beim Erhitzen mit $[NH_4]_2CO_3$ und Propionsäure sind Tetraphenyl-pyrazin und geringere Mengen 2-Äthyl-4.5-diphenyl-imidazol erhalten worden (*Da., Weiss, Je.*, l. c. S. 332; vgl. H 170). Reaktion beim Erhitzen mit Ammoniumacetat, Essigsäure und Zink s. S. 1277.

Beim Erwärmen mit wss.-äthanol. NH_3 und Benzil auf 100° entsteht Tetraphenylpyrazin; bei 150° bildet sich ausserdem 2.4.5-Triphenyl-imidazol (*van Alphen*, R. **52** [1933] 47, 52).

Beim Behandeln mit 30%ig. methanol. Salzsäure sind α -Methoxy-desoxybenzoin, 2.5-Dimethoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-[1.4]dioxan (F: 296° [H 173; dort als Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$ bezeichnet]) und 2-Methoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 188° bis 189° [H 173; dort als Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$ bezeichnet]), beim Behandeln mit 50%ig. methanol. Salzsäure ist ausschliesslich α -Methoxy-desoxybenzoin erhalten worden (*Bergmann*, *Weil*, B. **63** [1930] 1911, 1914; s. a. *Madelung*, *Oberwegner*, A. **490** [1931] 201, 216, **526** [1936] 195, 199, 232; vgl. H 170). Beim Behandeln mit 1 Mol 5-Chlor-2-methoxy-thio-phenol und äthanol. HCl entsteht 2-[5-Chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-1.2-diphenyl-äthanon-(1); beim Behandeln mit überschüssigem 5-Chlor-2-methoxy-thiophenol bildet sich α,α' -Bis-[5-chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-stilben (F: 208°) (*Mitchell*, *Smiles*, Soc. **1933** 1529). Beim Erwärmen mit Mercaptoessigsäure unter Einleiten von HCl ist [2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure, beim Erwärmen mit Mercaptoessigsäure unter Zusatz von ZnCl_2 ist als Hauptprodukt α,α' -Bis-carboxymethylmercapto-stilben (F: 213°) erhalten worden (*Behaghel*, *Schneider*, B. **68** [1935] 1588, 1590, 1593).

Dehydrierung beim Erwärmen mit Anilin und Anilin-hydrochlorid s. S. 1275. Bei 4-tägigem Behandeln mit 4-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid (3 Mol) in wss. Äthanol bei Raumtemperatur entsteht eine Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ vom F: $151-153^\circ$ (s. a. E III 7 2107 im Artikel (±)- α -Chlor-desoxybenzoin), die sich beim Erhitzen mit 4-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid in wss. Äthanol in Benzil-bis-[4-carboxy-phenylhydrazon] umwandelt; bei 4-stdg. Erwärmen einer äthanol. Lösung mit einer wss. Lösung von 4-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid (3 Mol) wird unmittelbar Benzil-bis-[4-carboxy-phenylhydrazon] erhalten (*Veibel*, *Frang*, Dansk Tidsskr. Farm. **17** [1943] 112, 115, 116; *Veibel*, Acta chem. scand. **1** [1947] 54, 63, 66).

Beim Behandeln mit Methylmagnesiumchlorid (Überschuss) in Dioxan bilden sich (1*RS*:2*SR*)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) und geringe Mengen (1*RS*:2*RS*)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) (*Wright*, Am. Soc. **61** [1939] 1152, 1153, 1155; s. a. *Roger*, Bio. Z. **230** [1931] 320, 323). Beim Erwärmen mit Äthynlen-bis-magnesiumbromid (Überschuss) in Äther werden die beiden 1.2-Diphenyl-butin-(3)-diol-(1.2) (F: 113° bzw. F: 96°) erhalten (*Gwerdziteli*, Ž. obšč. Chim. **18** [1948] 1187; C. A. **1949** 1754; vgl. E II 195). Beim Erwärmen mit Kaliumcyanid und $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ in wss. Äthanol entsteht 2.5-Dioxo-4-phenyl-imidazolidin (*Romo*, Ciencia **4** [1943] 216; Quimica Mexico **2** [1944] 8). Reaktionen beim Behandeln mit Kaliumcyanid und Aldehyden s. S. 1278.

Beim Erwärmen mit Cyanessigsäure-äthylester und Natriumäthylat in Äthanol entsteht 4-Hydroxy-3.4-diphenyl-2-cyan-crotonsäure-lacton (*McRae*, *Kuehner*, Am. Soc. **52** [1930] 3377, 3380; s. dagegen H 171). Beim Erhitzen mit Desoxybenzoin und Ammoniumacetat in Essigsäure sowie beim Erhitzen mit Zink-Pulver, Ammoniumacetat und Essigsäure bildet sich 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol; beim Erhitzen mit Phenylaceton und Ammoniumacetat in Essigsäure wird 2-Methyl-3.4.5-triphenyl-pyrrol, beim Erhitzen mit Acetessigsäure-äthylester und Ammoniumacetat in Essigsäure wird 2-Methyl-4.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester erhalten (*Davidson*, J. org. Chem. **3** [1938] 361, 364).

Bildung von 7-Brom-1.2-diphenyl-naphtho[2.1-*b*]furan und geringen Mengen einer Verbindung $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ (?) (gelbe Blättchen [aus Acetanhydrid]; F: 280°) beim Erhitzen mit 6-Brom-naphthol-(2) (1 Mol) und 73%ig. wss. Schwefelsäure auf $160-170^\circ$: *Dischendorfer*, *Ofenheimer*, M. **74** [1943] 149, 150, 152. Beim Erhitzen mit Resorcin (1 Mol) und 73%ig. wss. Schwefelsäure auf 160° entsteht 2.3.5.6-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*:5.4-*b'*]difuran (*Dischendorfer*, M. **62** [1933] 263, 265, 272; *Le Fèvre*, *Taylor*, *Whitem*, Soc. **1948** 1992; vgl. H 170). Beim Erhitzen mit Hydrochinon (1 Mol) und 73%ig. wss. Schwefelsäure auf 150° bilden sich 2.3.6.7-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*:4.5-*b'*]difuran und geringere Mengen 1.2.7.8-Tetraphenyl-benzo[1.2-*b*:4.3-*b'*]difuran (*Dischendorfer*, M. **66** [1935] 201, 208, 215; s. a. *Le Fè.*, *Tay.*, *Wh.*; vgl. H 170). Beim Erhitzen mit 1 Mol Pyrogallol unter Zusatz von ZnCl_2 auf 190° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,5) und Essigsäure ist 2.3-Diphenyl-benzofuran-chinon-(6.7), beim Erhitzen mit 0,5 Mol Pyrogallol und 73%ig. wss. Schwefelsäure auf 155° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid ist 8-Hydroxy-2.3.5.6-tetraphenyl-benzo[1.2-*b*:5.4-*b'*]difuran erhalten worden (*Sugiyama*, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **21** [1942] 744, 747, 750; C. A. **1947**

5506). Bildung von 5-Methoxy-2.3-diphenyl-7-benzoyl-benzofuran und geringeren Mengen 6-Hydroxy-3-methoxy-2 (oder 4)-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-benzophenon (F: 232°) beim Erhitzen mit 6-Hydroxy-3-methoxy-benzophenon (1 Mol) und 73 %ig. wss. Schwefelsäure auf 150–170°: *Dischendorfer, Verdino, M.* **66** [1935] 255, 263, 280. Beim Erhitzen mit 3-Amino-phenol auf 160°, zuletzt unter Zusatz von konz. wss. Salzsäure, entsteht 4-Hydroxy-2.3-diphenyl-indol (*Teuber, Schnee, B.* **91** [1958] 2089, 2093; s. a. *I.G. Farben-ind., D.R.P. 533471* [1930]; *Frdl.* **18** 639).

Reaktion mit Äthylbromid nach Behandlung mit $NaNH_2$ und Natriumäthylat in flüssigem Ammoniak s. S. 1276.

Beim Erwärmen von äthanol. Lösungen mit wss. Formaldehyd und NaOH (oder $Ca(OH)_2$) ist 2.3-Dihydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) erhalten worden (*Rusin, B.* **68** [1935] 2169, 2171). Beim Erwärmen mit 4-Methoxy-benzaldehyd (2 Mol) in Äthanol unter Zusatz von wss. Kaliumcyanid bildet sich 4-Methoxy-benzoin (*Buck, Ide, Am. Soc.* **53** [1931] 2350, 2353); analoge Reaktionen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd, mit Furfural und mit Piperonal: *Buck, Ide, l. c.* S. 2353. Beim Erwärmen mit (±)-[2.2']Furoin in Äthanol unter Zusatz von wss. Kaliumcyanid entsteht 1-Hydroxy-1-phenyl-2-[fur-yl-(2)]-äthanon-(2) (*Buck, Ide, Am. Soc.* **53** [1931] 2784); analoge Reaktion mit (±)-3.4.3'.4'-Bis-methylenedioxy-benzoin: *Buck, Ide, l. c.* S. 2784. Bildung von Molekülverbindungen mit je 1 Mol (±)-4.4'-Dimethoxy-benzoin, (±)-2-Hydroxy-2-phenyl-1-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-äthanon-(1) und (-)-3.4.3'.4'-Bis-methylenedioxy-benzoin: *Buck, Ide, l. c.* S. 2786. Reaktionen mit Aldehyden und NH_3 sowie mit Benzil und NH_3 s. S. 1276. Reaktion mit Desoxybenzoin und Ammoniumacetat s. S. 1277.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat werden 2-Acetoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1) und α,α' -Diacetoxy-trans-stilben erhalten (*Barnes, Tulane, Am. Soc.* **62** [1940] 894). Reaktionen mit Ameisensäure, Acetanhydrid und $[NH_4]_2CO_3$, mit Ammoniumacetat und Essigsäure sowie mit Propionsäure und $[NH_4]_2CO_3$ s. S. 1276. Reaktion mit Cyanessigsäure-äthylester s. S. 1277.

Nachweis und Bestimmung.

Charakterisierung als 2.4-Dinitro-phenylcarbamoyl-Derivat (F: 169° [unkorr.]): *van Ginkel, R.* **61** [1942] 149, 162; als 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazon (F: 228° [unkorr.]): *McVeigh, Rose, Soc.* **1945** 713; als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 234°): *Allen, Am. Soc.* **52** [1930] 2955, 2958; als 2-Carboxy-phenylhydrazon (F: 196–198° [Block]): *Veibel, Blaaberg, Stevens, Dansk Tidsskr. Farm.* **14** [1940] 184, 196; als [3-Nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-hydrazon (F: 159–160° [Zers.]): *Cameron, Storr, Soc.* **1934** 1330.

Gravimetrische Bestimmung als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon: *Iddles et al., Ind. eng. Chem. Anal.* **11** [1939] 102.

Auftreten von grüner, gelbgrüner bzw. purpurroter Fluoreszenz beim Behandeln von Lösungen in wss.-äthanol. NaOH mit Zink-Salzen unter Zusatz von Magnesium-Salzen, mit Beryllium-Salzen bzw. mit Antimon-Salzen: *White, Neustadt, Ind. eng. Chem. Anal.* **15** [1943] 599. Farbreaktionen beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Madelung, Oberwegner, A.* **490** [1931] 201, 235, **526** [1936] 195, 210, 218; beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure, geringen Mengen Perchlorsäure und Chloroform: *Ma., Ob., A.* **526** 210, 217.

Acidimetrische Bestimmung nach Behandlung mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Äthanol und mit Pyridin: *Bryant, Smith, Am. Soc.* **57** [1935] 57, 59. Bestimmung durch Titration des beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens: *Mitchell, Smith, Bryant, Am. Soc.* **63** [1941] 573. Bestimmung durch Titration des beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Tetralin bei 170° gebildeten HCl: *Meijer, R.* **53** [1934] 387, 393.

d) Stilbendiold-(α,α'), stilbene- α,α' -diol $C_{14}H_{12}O_2$, Formel I (E II 6 988).

Dinatrium-Salz $Na_2C_{14}H_{10}O_2$, Dinatrium-stilbendiolat-(α,α'), „Stilbendiol-natrium“, „Benzildinatrium“ (E II 6 988). *B.* Durch Schütteln von Benzil mit Natrium-Amalgam in Äther und Benzol unter Stickstoff (*Bachmann, Am. Soc.* **56** [1934] 963). — Orangefarbene Krystalle (*Ba.*). — Beim Einleiten von Luft in eine Suspension in Äther und Benzol und anschließenden Behandeln mit Wasser werden Benzoesäure und geringere Mengen Benzilsäure erhalten (*Ba.*; vgl. E II 6 989). Beim Behandeln einer Suspension in Äther und Benzol mit Jod oder mit Schwefel entsteht Benzil (*Ba.*; vgl. E II 6 989). Beim Einleiten von CO_2 in eine Suspension in Äther und Benzol bildet sich das (nicht isolierte) Dinatrium-Salz des α,α' -Bis-carboxyoxystilbens, das durch Behandeln mit Wasser in Benzoin übergeführt wird (*Ba.*). Bildung von Benzoesäure-benzylester

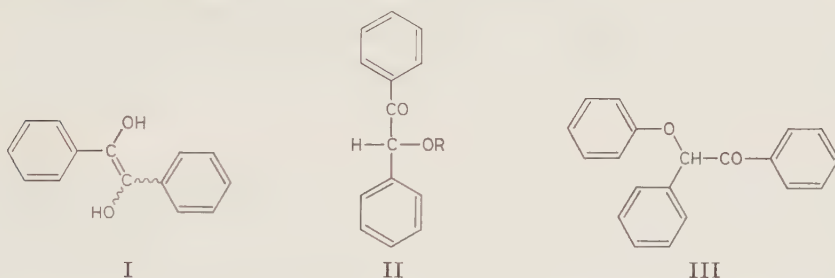
und geringeren Mengen Benzoin beim Behandeln einer Suspension in Äther und Benzol mit Benzaldehyd: *Ba.* Beim Behandeln mit Methyljodid in Äther und Benzol ist 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), beim Behandeln mit Allylbromid in Äther und Benzol ist 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-penten-(4)-on-(1) erhalten worden (*Ba.*; über die Konstitution s. *du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2722512 [1952]).

Dialkyl-Derivate und Diacyl-Derivate von *cis*-Stilbendiol-(α,α') und von *trans*-Stilben=diol-(α,α') s. E III 6 5584, 5585.

α' -Methoxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Methoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1), α -Methoxy-desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$.

a) (*R*)-2-Methoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1), (*R*)- α -Methoxy-desoxybenzoin, (*R*)-*O*-Methyl-benzoin, (*R*)- α -methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (H 167; E I 572; dort als [*l*-Benzoin]-methyläther bezeichnet).

$[\alpha]_D^{20}$: +47,0° [Bzl.; c = 4]; $[\alpha]_D^{20}$: +39,1° [Bzl.; c = 12]; $[\alpha]_D^{20}$: +26,7° [Bzl.; c = 25] (*Rule, Crawford*, Soc. 1937 138, 141). Rotationsdispersion (656,3 m μ bis 435,8 m μ) von unverdünntem (*R*)- α -Methoxy-desoxybenzoin bei Temperaturen von 54° bis 100°, von Lösungen in Mesitylen, in Brombenzol und in Nitrobenzol bei Temperaturen von 9° bis 98° sowie von Lösungen in weiteren Lösungsmitteln bei 20°: *Rule, Cr.*



b) ($\pm$)-2-Methoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Methoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)-*O*-Methyl-benzoin, ($\pm$)- α -methoxydesoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) + Spiegelbild (H 174; E I 572; E II 195; dort als Benzoinmethyläther bezeichnet).

Diese Verbindung hat auch in einem von *Madelung, Oberwegner* (A. 490 [1931] 201, 224, 227) als Diphenyloxiren beschriebenen, aus ($\pm$)-Benzoin-dimethylacetal (von den Autoren als 2-Methoxy-2.3-diphenyl-oxiran angesehen) hergestellten Präparat sowie in einem von *Roger, McGregor* (Soc. 1934 1850, 1852) ebenfalls aus ($\pm$)-Benzoin-dimethylacetal erhaltenen Präparat vom F: 48–49° vorgelegen (*Stevens, Weiner, Freeman*, Am. Soc. 75 [1953] 3977; s. a. *Dauben, Hiskey, Muhs*, Am. Soc. 74 [1952] 2082).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-Methoxy-phenyl-acetonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessendes Behandeln mit wss. HCl (*Smith*, Soc. 1935 194). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2.5-Dimethoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-[1.4]dioxan (F: 223°) auf 250° (*Madelung, Oberwegner*, A. 526 [1936] 195, 232).

Krystalle (aus PAe. oder Me.) (*Ma., Ob.*, A. 490 224; *Ro., McG.*; *James, Weissberger*, Am. Soc. 59 [1937] 2040). F: 52,5° (*Ma., Ob.*, A. 490 224, 231), 50,5–51,5° (*Ja., Wei.*), 49° (*Ma., Ob.*, A. 526 231, 232). Redoxpotential: *Adkins et al.*, Am. Soc. 71 [1949] 3622, 3624. Mit Wasserdampf flüchtig (*Ma., Ob.*, A. 490 227; *Ro., McG.*).

Geschwindigkeit der Bildung von Benzoesäure beim Behandeln einer Lösung in wss.-äthanol. KOH mit Sauerstoff: *Ja., Wei.* Beim Einleiten von H_2S in eine bei 0° mit HCl gesättigte methanol. Lösung sind Tetraphenyl-[1.4]dithiin und 2-Methoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dithiin (F: 126°) erhalten worden (*Mitra*, J. Indian chem. Soc. 15 [1938] 59, 63; über die Konstitution dieser Verbindungen s. *Horner*, A. 614 [1958] 4, 11; *Mayer, Nitzschke*, B. 96 [1963] 2539).

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (*Ro., McG.*).

($\pm$)- α' -Äthoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Äthoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Äthoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)-*O*-Äthyl-benzoin, ($\pm$)- α -ethoxydesoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$) + Spiegelbild (H 174; E II 195; dort als Benzoinäthyläther bezeichnet).

Krystalle (aus PAe.); F: 62° (*Madelung, Oberwegner*, A. 490 [1931] 201, 228).

Beim Einleiten von H_2S in bei 0° mit HCl gesättigte methanol. oder äthanol. Lösungen sind Tetraphenyl-[1.4]dithiin und 2-Äthoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dithiin (F: 130°) erhalten worden (Mitra, J. Indian chem. Soc. **15** [1938] 59, 63; über die Konstitution dieser Verbindungen s. Mayer, Nitzschke, B. **96** [1963] 2539).

($\pm$)- α' -Phenoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Phenoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Phenoxy-desoxybenzoin, (+)-O-Phenyl-benzoin, (-)- α -phenoxydesoxybenzoin $C_{20}H_{16}O_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit Phenol und K_2CO_3 in Aceton (Bradsher, Rosher, Am. Soc. **61** [1939] 1524). Aus ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin und Natrium-phenolat in Phenol (Richard, C. r. **198** [1934] 1242).

F: $85,5^\circ$ (Ri.), 85° (Br., Ro.).

Beim Erhitzen auf Siedetemperatur sind Phenol und 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutandion-(2.4) erhalten worden (Ri.).

3-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradeca-hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{41}H_{56}O_2$.

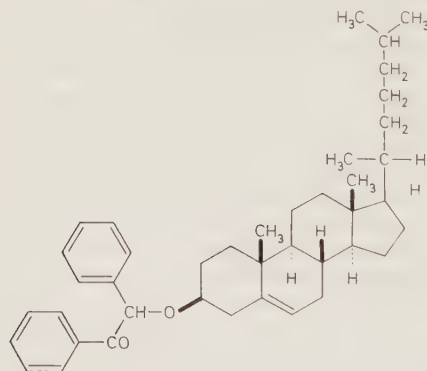
(10R)-3c-[(Ξ)-2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8cH.9H.14H)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β -[(Ξ)-2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-cholesten-(5), O-[(Ξ)-2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-cholesterin, (Ξ)- α -Cholesteryloxy-desoxybenzoin, O-[(Ξ)-Desyl]-cholesterin, (Ξ)- α -(cholesteryl-oxy)desoxybenzoin $C_{41}H_{56}O_2$, Formel IV, vom F: 117° .

B. Durch Sättigen einer Lösung von Cholesterin und ($\pm$)-Benzoin in Chloroform mit HCl bei 50° (Montignie, Bl. [4] **49** [1931] 274).

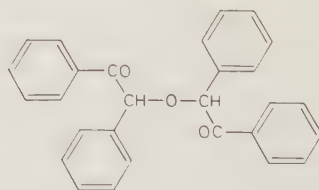
Krystalle (aus A.); F: 117° .

Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure sind Benzil und ein nicht näher bezeichnetes Nitro-cholesterin erhalten worden. Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Zink unter Einleiten von HCl bilden sich Cholesterin und Desoxybenzoin. Bildung von Cholesterin, Kalium-benzoat und Benzylalkohol beim Erwärmen mit äthanol. KOH : Mo.

Phenylhydrazon (F: 104°): Mo.; Oxim s. S. 1285; Semicarbazon s. S. 1286.



IV



V

Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther, Didesyläther, α,α' -oxybisdesoxybenzoin $C_{28}H_{22}O_3$, Formel V.

a) Opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther $C_{28}H_{22}O_3$ vom F: 129° .

B. Durch Behandeln von Suspensionen von (+)-Benzoin oder von Tetraphenyl-[1.4]dioxin in Chloroform mit wss. $HClO_4$ und anschliessend mit Schwefelsäure (Madelung, Oberwegner, A. **526** [1936] 195, 248). Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln einer Suspension von opt.-inakt. 2-Methoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 185°) in Chloroform mit wss. $HClO_4$ und anschliessend mit Schwefelsäure (Ma., Ob., I. c. S. 250).

Nadeln (aus Me., A. oder Eg.); F: 129° . In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere.

Beim Behandeln mit äthanol. KOH bilden sich Benzil, Benzoesäure und Desoxybenzoin. Beim Behandeln mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure sind Tetraphenyl-[1.4]dioxin, 2-Acetoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 228°) und 2.3-Diacetoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 297°) erhalten worden. Dioxim s. S. 1285.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Ma., Ob.*

b) **Opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther** $C_{28}H_{22}O_3$ vom F: 88°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Me.); F: 88° (*Madelung, Oberwegner, A. 526 [1936] 195, 250*). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere.

Beim Behandeln mit äthanol. KOH bilden sich Benzil, Benzoesäure und Desoxybenzoin. Beim Behandeln mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure sind Tetraphenyl-[1.4]dioxin, 2-Acetoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 228°) und 2.3-Diacetoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-2.3-dihydro-[1.4]dioxin (F: 297°) erhalten worden. Monooxim s. S. 1285.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Ma., Ob.*

(±)-**α'-Formyloxy-α-oxo-bibenzyl**, (±)-**2-Formyloxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)**, (±)-**α-Formyloxy-desoxybenzoin**, (±)-**O-Formyl-benzoin**, (±)-**Ameisensäure-desylester**, (±)-**α-(formyloxy)desoxybenzoin** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel VI (R = CHO).

B. Durch 16-stdg. Erhitzen von (±)-Benzoin mit wasserhaltiger Ameisensäure (*Lieff, Whright, Hibbert, Am. Soc. 61 [1939] 865*).

Krystalle (aus PAe.); F: 73–74°.

(±)-**α'-Acetoxy-α-oxo-bibenzyl**, (±)-**2-Acetoxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)**, (±)-**α-Acetoxy-desoxybenzoin**, (±)-**O-Acetyl-benzoin**, (±)-**Essigsäure-desylester**, (±)-**α-acetoxydesoxybenzoin** $C_{16}H_{14}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃) (H 174; E I 572; E II 196; dort als Benzoinacetat bezeichnet).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von Desoxybenzoin in Essigsäure mit Blei(IV)-acetat auf 100° (*Cavill, Robertson, Whalley, Soc. 1949 1567, 1570*). Durch Erhitzen von (±)-α-Chlor-desoxybenzoin mit Kaliumacetat und Essigsäure (*Barnes, Tulane, Am. Soc. 62 [1940] 894*). Durch Behandeln von (±)-Benzoin oder von (±)-α-Methoxy-desoxybenzoin mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (*Madelung, Oberwegner, A. 490 [1931] 201, 228*).

Krystalle (aus Me.) (*Ba., Tu.; Ca., Ro., Wh.*). F: 85° (*Ma., Ob.*), 84° (*Ba., Tu.*), 82° (*Ca., Ro., Wh.*).

Beim Erwärmen mit Hydrazin-dihydrochlorid in Äthanol auf 100° sind geringe Mengen 3.4.5-Triphenyl-pyrazol erhalten worden (*van Alphen, R. 52 [1933] 47, 52*; über die Konstitution dieser Verbindung s. *Comrie, Soc. [C.] 1968 446*). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und Essigsäure bilden sich 2-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol und geringe Mengen 2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol (*Davidson, Weiss, Jelling, J. org. Chem. 2 [1937] 328, 334*). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat entsteht α,α'-Diacetoxy-transstilben (*Ba., Tu.*).

(±)-**α'-Äthoxycarbonyloxy-α-oxo-bibenzyl**, (±)-**Kohlensäure-äthylester-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester]**, (±)-**2-Äthoxycarbonyloxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)**, (±)-**α-Äthoxycarbonyloxy-desoxybenzoin**, (+)-**O-Äthoxycarbonyl-benzoin** $C_{17}H_{16}O_4$, Formel IV (R = CO-OC₂H₅) (E I 572; dort als Kohlensäure-äthylester-desylester bezeichnet).

Die Verbindung ist nach dem E I 572 angegebenen Verfahren nicht wieder erhalten worden (*Gompper, B. 89 [1956] 1748, 1751*).

(±)-**α'-Chlorsulfinyloxy-α-oxo-bibenzyl**, (±)-**Schwefligsäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl-ester]-chlorid**, (±)-**Chloroschwefligsäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester]**, (±)-**2-Chlorsulfinyloxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)**, (±)-**α-Chlorsulfinyloxy-desoxybenzoin**, (±)-**α-(chlorsulfinyloxy)desoxybenzoin** $C_{14}H_{11}ClO_3S$, Formel VI (R = SOCl).

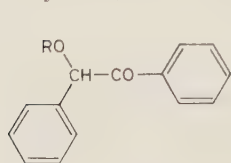
B. Aus (±)-Benzoin und SOCl₂ unter Zusatz von Pyridin (*Carré, Bl. [4] 53 [1933] 1075, 1076*).

In Gegenwart von 1 Mol Pyridin erfolgt bei 83° Zersetzung (*Ca., l. c. S. 1079*).

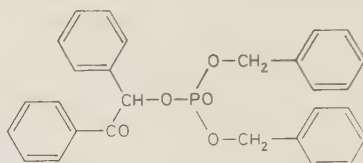
(±)-Phosphorsäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester]-dibenzylester, (±)-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-dibenzyl-phosphat, (+)-Phosphorsäure-dibenzylester-desylester, (±)-phosphoric acid dibenzyl ester α -phenylphenacyl ester $C_{28}H_{25}O_5P$, Formel VII.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Phosphorsäure-dibenzylester in Benzol mit (±)- α -Diazo-desoxybenzoin (Atherton, Howard, Todd, Soc. 1948 1106, 1111).

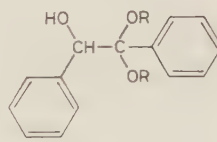
Krystalle; F: 53–54°.



VI



VII



VIII

(±)- α' -Hydroxy- α - α -dimethoxy-bibenzyl, (±)-1.1-Dimethoxy-1.2-diphenyl-äthanol-(2), (±)-Benzoin-dimethylacetal, (±)-2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethanol $C_{16}H_{18}O_3$, Formel VIII (R = CH₃).

Diese Verbindung hat als Hauptbestandteil in einem von Madelung, Oberwegner (A. 490 [1931] 201, 225) als 2-Methoxy-2.3-diphenyl-oxiran beschriebenen Präparat vorgelegen (Stevens, Weiner, Freeman, Am. Soc. 75 [1953] 3977, 3978).

B. Durch eintägiges Behandeln von (±)- α -Chlor-desoxybenzoin mit Natriummethylat in Methanol (St., Wei., Fr., l. c. S. 3979; s. a. Ma., Ob.).

Kp_{0,25}: 127–128°; n_D^{25} : 1,5620 (St., Wei., Fr.).

Beim Aufbewahren unter Luftausschluss erfolgt Umwandlung in 2.5-Dimethoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-[1.4]dioxan (F: 223°) (Ma., Ob., A. 490 229). Beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Normaldruck auf Siedetemperatur bilden sich α -Methoxy-desoxybenzoin (S. 1279), Benzil, Benzaldehyd, Methanol und Methan (Ma., Ob., A. 490 227; s. a. Roger, McGregor, Soc. 1934 1850, 1852; Madelung, Oberwegner, A. 526 [1936] 195, 231). Beim Behandeln mit methanol. HCl sind 2.5-Dimethoxy-2.3.5.6-tetraphenyl-[1.4]dioxan (F: 285°) und geringe Mengen Benzoin erhalten worden (Ma., Ob., A. 490 227). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure entsteht α' -Methoxy- α -acetoxy-trans-stilben (Ma., Ob., A. 490 228; St., Wei., Fr.).

(±)- α' -Hydroxy- α - α -diäthoxy-bibenzyl, (±)-1.1-Diäthoxy-1.2-diphenyl-äthanol-(2), (±)-Benzoin-diäthylacetal, (±)-2,2-diäthoxy-1,2-diphenylethanol $C_{18}H_{22}O_3$, Formel VIII (R = C₂H₅) (E II 196).

Diese Verbindung hat wahrscheinlich als Hauptbestandteil in einem von Madelung, Oberwegner (A. 490 [1931] 201, 228) als 2-Äthoxy-2.3-diphenyl-oxiran beschriebenen Präparat vorgelegen (vgl. Stevens, Weiner, Freeman, Am. Soc. 75 [1953] 3977, 3978).

Herstellung aus (+)- α -Chlor-desoxybenzoin und Natriumäthylat in Äthanol (vgl. E II 196): Baker, Cornell, Cron, Am. Soc. 70 [1948] 1490; s. a. Ma., Ob.

Krystalle (aus PAe.); F: 67–68° (Ba., Co., Cron).

Bei der Hydrierung in mit wss. HClO₄ versetzter Essigsäure an Palladium/Kohle entsteht Bibenzyl (Ba., Co., Cron).

α' -Hydroxy- α -hydroxyimino-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)-oxim, Benzoin-oxim $C_{14}H_{13}NO_2$.

a) (R)-Benzoin-oxim, (R)-benzoin oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel IX, vom F: 164° (H 167; dort als [L-Benzoin]-oxim bezeichnet).

$[\alpha]_D^{20}$: +28° [Butanon; c = 1,6] (McKenzie, Pirie, B. 69 [1936] 876, 878).

In Aceton-Lösung erfolgt partielle Umwandlung in das stereoisomere (R)-Benzoin-oxim (F: 140–153°; $[\alpha]_D$: +69° [A.]; nicht rein erhalten).

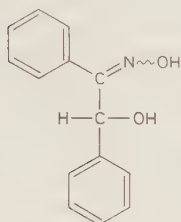
b) (±)-Benzoin-seqcis-oxim, (+)-benzoin seqcis-oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel X (R = H) (H 175; E II 196; dort als β -Benzoinoxim bezeichnet).

Trennung von dem unter c) beschriebenen Stereoisomeren durch chromatographische Adsorption an Montmorillonit: Zechmeister, McNeely, Solyom, Am. Soc. 64 [1942] 1922.

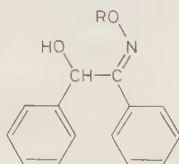
F: 99° (Ze., McN., Sól.). UV-Spektren (A. und wss. KOH): Meisenheimer, Dörner, A. 502 [1933] 156, 168.

Bei 12-tägigem Behandeln einer Lösung in Benzol mit Phenylisocyanat (2 Mol) bilden sich neben *N,N'*-Diphenyl-harnstoff geringe Mengen Benzoin-*[O-phenylcarbamoyl-seqcis-oxim]* sowie Benzaldehyd und Benzonitril (*Cozubschi*, Ann. scient. Univ. Jassy **28** [1942] 209, 216, 230; vgl. H 175). Bei 14-tägigem Behandeln mit Phenylisothiocyanat (1 Mol) in Äthanol sind *N,N'*-Diphenyl-harnstoff, *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, Benzoin, Benzaldehyd, Benzonitril und Schwefel, beim Behandeln mit Phenylisothiocyanat (1 Mol) und Äthanol. KOH sind *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, *N,N'*-Diphenyl-harnstoff, Benzaldehyd, Benzonitril und $K_2S_2O_3$ erhalten worden (*Co.*, l. c. S. 217, 233, 234).

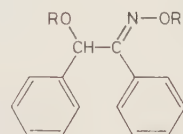
Benzoyl-Derivat (F: 170°): *Barnes, Blatt*, Am. Soc. **57** [1935] 1330.



IX



X



XI

c) ($\pm$)-Benzoin-*seqtrans-oxim*, Cupron, ($\pm$)-benzoin seqtrans-oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel XI (R = H) (H 175; E I 573; E II 196; dort als α -Benzoinoxim bezeichnet).

Trennung von dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren durch chromatographische Adsorption an Montmorillonit: *Zechmeister, McNeely, Sölyom*, Am. Soc. **64** [1942] 1922.

F: 151—153° (L. u. *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden, 3. Aufl. [Weinheim 1954] S. 497), 151° [korr.] (*Zechmeister, McNeely, Sölyom*, Am. Soc. **64** [1942] 1922). UV-Spektren (A. und wss. KOH): *Meisenheimer, Dörner*, A. **502** [1933] 156, 158, 168.

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) bilden sich α -Nitro- α -hydroxyimino-toluol („Benznitrolsäure“) und Benzaldehyd (*Charlton et al.*, Soc. **1932** 30, 37). Die Hydrierung in Äthanol an Platin bei 70—75° führt zu *erythro*-2-Amino-1,2-diphenyl-äthanol-(1) (*Buck, Ide*, Am. Soc. **55** [1933] 4312, 4314; s. a. *Weijlard et al.*, Am. Soc. **73** [1951] 1216); bei der Hydrierung in Äther, Äthanol oder Methylcyclohexan an einem Nickel-Katalysator bei 100—125°/100—150 at sind *erythro*-2-Amino-1,2-diphenyl-äthanol-(1) und geringere Mengen Tetraphenyl-pyrazin erhalten worden (*Winans, Adkins*, Am. Soc. **55** [1933] 2051, 2056). Bei 12-stdg. Behandeln einer Suspension in Benzol mit Phenylisocyanat (2 Mol) entsteht α -Phenylcarbamoyloxy-desoxybenzoin-*[O-phenylcarbamoyl-seqtrans-oxim]* (*Cozubschi*, Ann. scient. Univ. Jassy **28** [1942] 209, 216, 230; vgl. H 175). Bei eintägigem Behandeln mit Phenylisothiocyanat (1 Mol) in Äthanol sind *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, *N,N'*-Diphenyl-harnstoff, Benzoin, Benzaldehyd, Benzonitril und Schwefel, beim Behandeln mit Phenylisothiocyanat (1 Mol) und Äthanol. KOH sind *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, *N,N'*-Diphenyl-harnstoff, Benzaldehyd, Benzonitril und $K_2S_2O_3$ erhalten worden (*Co.*, l. c. S. 218, 231, 233).

Benzoyl-Derivat (F: 117—118°): *Barnes, Blatt*, Am. Soc. **57** [1935] 1330.

Nachweis auf Grund der beim Erwärmen mit konz. wss. Salzsäure und aufeinanderfolgenden Behandeln mit Sulfanilsäure und Jod in mit Natriumacetat versetzter Essigsäure und mit Naphthyl-(1)-amin auftretenden Rotfärbung: *Feigl*, Mikroch. Acta **1** [1937] 127, 133.

Kupfer(II)-Salz $CuC_{14}H_{11}NO_2$ (E II 196). Über die Konstitution s. *Jennings, Sharvatt, Wardlaw*, Soc. **1935** 818, 819; *Dubský*, Chem. Obzor **13** [1938] 178, 181; C. **1939** I 4230; *Ray, Sen*, J. Indian chem. Soc. **25** [1948] 473, 482. Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Ray, Sen*, l. c. S. 478. — Beim Behandeln mit Äthanol. HCl bildet sich ein Salz der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot CuCl_2 \cdot C_2H_5OH$ (grüne Krystalle; in Äthanol und Aceton leicht löslich), aus dem beim Behandeln mit Wasser das Kupfer-Salz $CuC_{14}H_{11}NO_2$ zurückerhalten wird (*Je., Sh., Wa.*, l. c. S. 821).

Nickel(II)-Verbindungen. Braungelbes Nickel(II)-Salz $Ni(C_{14}H_{12}NO_2)_2$ (E II 196). B. Durch Eintragen von wss. NH_4Cl -Lösung in eine Lösung des Kalium-Nickel-Salzes $KNi(C_{14}H_{11}NO_2)(C_{14}H_{12}NO_2)$ (S. 1284) in warmem Äthanol (*Malatesta, G.* **68** [1938] 319, 321). Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Ma.*, l. c. S. 323. In Benzol,

Chloroform, Aceton und Tetrachlormethan mit brauner Farbe leicht löslich (*Jennings, Sharratt, Wardlaw*, Soc. **1935** 818, 820). Aus Lösungen in Tetrachlormethan scheidet sich allmählich eine Verbindung $Ni(C_{14}H_{12}NO_2)_2 \cdot CCl_4$ in orangefarbenen Krystallen ab (*Je., Sh., Wa.*). — Rotbraunes Nickel(II)-Salz $Ni(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. B. Aus der Verbindung $Ni(C_{14}H_{12}NO_2)_2 \cdot CCl_4$ (s. o.) beim Erwärmen auf 90° (*Je., Sh., Wa.*). Paramagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Ma.* In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform fast unlöslich; beim Eindampfen von Lösungen in Chloroform wird das braungelbe Nickel(II)-Salz $Ni(C_{14}H_{12}NO_2)_2$ erhalten (*Je., Sh., Wa.*). — Kalium-Nickel-Salz $KNi(C_{14}H_{11}NO_2)(C_{14}H_{12}NO_2)$. B. Durch Behandeln von (–)-Benzoin-*seqtrans*-oxim mit Kaliumäthylat und Nickel(II)-acetat in Äthanol (*Ma.*). Rote Krystalle (aus wasserhaltigem A.) (*Ma.*). Diamagnetisch; magnetische Suszeptibilität: *Ma.* In organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser fast unlöslich (*Ma.*). — [(Benzoin-*seqtrans*-oxim)-nickel(II)]-acetat $[Ni(C_{14}H_{13}NO_2)_2](C_2H_3O_2)_2$. B. Durch Erwärmen von (±)-Benzoin-*seqtrans*-oxim mit $NiSO_4$ und Ammoniumacetat in Wasser (*Je., Sh., Wa.*). Grüne Krystalle mit 2 Mol H_2O (*Je., Sh., Wa.*).

Palladium-Salze. Hellgelbes Palladium(II)-Salz $Pd(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. B. Durch Behandeln von (±)-Benzoin-*seqtrans*-oxim in Äthanol mit K_2PdCl_4 in Wasser bei 60° (*Jennings, Sharratt, Wardlaw*, Soc. **1935** 818, 821). In organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich (*Je., Sh., Wa.*). — Gelbes Palladium(II)-Salz $Pd(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Herstellung aus dem hellgelben Palladium(II)-Salz durch Umkrystallisieren aus Chloroform, Aceton, Äthanol, Benzol oder Tetrachlormethan: *Je., Sh., Wa.* In organischen Lösungsmitteln fast unlöslich (*Je., Sh., Wa.*).

Platin-Salze. Ockergelbes Platin(II)-Salz $Pt(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. B. Durch Behandeln von (±)-Benzoin-*seqtrans*-oxim in Äthanol mit K_2PtCl_4 in Wasser bei 40° (*Jennings, Sharratt, Wardlaw*, Soc. **1935** 818, 820, 822). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich (*Je., Sh., Wa.*). — Rosabraunes Platin(II)-Salz $Pt(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Herstellung aus dem ockergelben Platin(II)-Salz durch Umkrystallisieren aus Tetrachlormethan oder Äthanol: *Je., Sh., Wa.* Amorph; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform fast unlöslich (*Je., Sh., Wa.*).

α' -Hydroxy- α -acetoxyimino-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)-[O-acetyl-oxim], Benzoin-[O-acetyl-oxim] $C_{16}H_{15}NO_3$.

a) (±)-Benzoin-[O-acetyl-*seqcis*-oxim], (±)-benzoin O-acetyl-*seqcis*-oxime $C_{16}H_{15}NO_3$. Formel X ($R = CO-CH_3$) (H 176; dort als β -Benzoinoximacetat bezeichnet).

IR-Absorption: *Hilbert et al.*, Am. Soc. **58** [1936] 548, 552; *Wulf, Deming*, J. chem. Physics **6** [1938] 702, 706.

Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 165° bilden sich Benzaldehyd und Benzoxynitril (*Blatt, Barnes*, Am. Soc. **56** [1934] 1148, 1151). Beim Behandeln mit wss. NaOH (5%ig) wird Benzoin-*seqcis*-oxim erhalten (*Bl., Ba.*).

b) (±)-Benzoin-[O-acetyl-*seqtrans*-oxim], (±)-benzoin O-acetyl-*seqtrans*-oxime $C_{16}H_{15}NO_3$, Formel XI ($R = CO-CH_3$) (H 175; dort als α -Benzoinoximacetat bezeichnet).

IR-Absorption: *Hilbert et al.*, Am. Soc. **58** [1936] 548, 552; *Wulf, Deming*, J. chem. Physics **6** [1938] 702, 706.

Beim Erhitzen auf 145° bilden sich Benzaldehyd und Benzoxynitril (*Blatt, Barnes*, Am. Soc. **56** [1934] 1148, 1151). Beim Behandeln mit wss. NaOH (5%ig) werden Benzaldehyd, Benzoxynitril und geringe Mengen Benzoin erhalten (*Bl., Ba.*). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin entsteht *erythro*-2-Acetamino-1.2-diphenyl-äthanol-(1) (*Buck, Ide*, Am. Soc. **55** [1933] 4312, 4314).

α' -Hydroxy- α -propionyloxyimino-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)-[O-propionyl-oxim], Benzoin-[O-propionyl-oxim] $C_{17}H_{17}NO_3$.

a) (±)-Benzoin-[O-propionyl-*seqcis*-oxim], (±)-benzoin O-propionyl-*seqcis*-oxime $C_{17}H_{17}NO_3$, Formel X ($R = CO-C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von (±)-Benzoin-*seqcis*-oxim mit Propionylchlorid (*Barnes, Blatt*, Am. Soc. **57** [1935] 1330).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 104° .

b) $(\pm)$ -Benzoin-[*O*-propionyl-*seqtrans*-oxim], $(\pm)$ -benzoin *O*-propionyl-*seqtrans*-oxime $C_{17}H_{17}NO_3$, Formel XI ($R = CO-C_2H_5$) auf S. 1283.

B. Durch Erwärmen von $(\pm)$ -Benzoin-*seqtrans*-oxim mit Propionylchlorid (Barnes, Blatt, Am. Soc. **57** [1935] 1330).

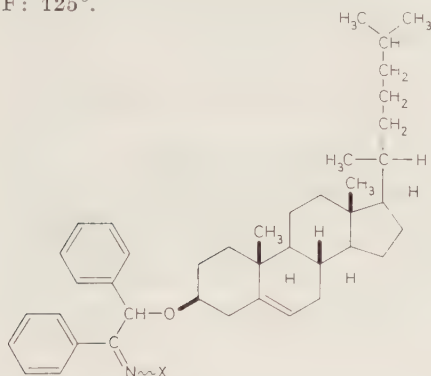
Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 110—111°.

3-[2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{41}H_{57}NO_2$.

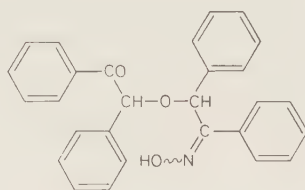
(10*R*)-3*c*-[(Ξ)-2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -[(Ξ)-2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-cholesten-(5), *O*-[(Ξ)-2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-cholesterin, (Ξ)- α -Cholesteryloxy-desoxybenzoin-oxim, (Ξ)- α -(cholesteryloxy)desoxybenzoin oxime $C_{41}H_{57}NO_2$, Formel I (X = OH), vom F: 125°.

B. Aus 3 β -[(Ξ)-2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-cholesten-(5) vom F: 117° (Montignie, Bl. [4] **49** [1931] 274).

F: 125°.



I



II

[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther, 2-[2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-1.2-diphenyl-äthanon (1), α -[2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-desoxybenzoin, α,α' -oxybisdesoxybenzoin monooxime $C_{28}H_{23}NO_3$, Formel II.

Opt.-inakt. [2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther $C_{28}H_{23}NO_3$ vom F: 152°.

B. Aus opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther vom F: 88° (Madelung, Oberwegner, A. **526** [1936] 195, 250).

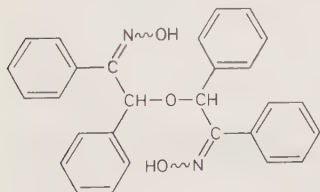
Nadeln (aus Me.); F: 152° [Zers.]. In Äthanol löslich, in Benzol und Petroläther schwer löslich.

Bis-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther, α,α' -oxybisdesoxybenzoin dioxime $C_{28}H_{24}N_2O_3$, Formel III.

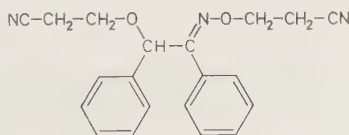
Opt.-inakt. Bis-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther $C_{28}H_{24}N_2O_3$ vom F: 198°.

B. Aus opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther vom F: 129° (Madelung, Oberwegner, A. **526** [1936] 195, 249).

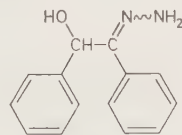
Prismen (aus Me.); F: 198°.



III



IV



V

α' -[2-Cyan-äthoxy]- α -[2-cyan-äthoxyimino]-bibenzyl, 2-[2-Cyan-äthoxy]-1.2-diphenyl-äthanon-(1)-[O-(2-cyan-äthyl)-oxim], α -[2-Cyan-äthoxy]-desoxybenzoin-[O-(2-cyan-äthyl)-oxim] $C_{20}H_{19}N_3O_2$.

($\pm$)- α -[2-Cyan-äthoxy]-desoxybenzoin-[O-(2-cyan-äthyl)-*seqtrans*-oxim], ($\pm$)-3-[β -(2-cyano-*seqtrans*-ethoxyimino)- α -phenylphenethoxy]propionitril $C_{20}H_{19}N_3O_2$.
Formel IV.

B. Durch Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-Benzoin-*seqtrans*-oxim in Dioxan mit Acrylonitril unter Zusatz von wss. Trimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd-Lösung (Bruson, Riener, Am. Soc. **65** [1943] 23, 27).

Nadeln (aus A.); F: 72–73°.

($\pm$)- α' -Hydroxy- α -hydrazono-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-äthanon-(1)-hydrazon, ($\pm$)-Benzoin-hydrazon, ($\pm$)-benzoin *hydrazone* $C_{14}H_{14}N_2O$, Formel V (H 176).

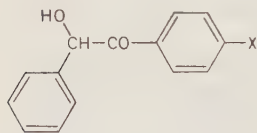
Beim Erhitzen eines nach dem H 176 angegebenen Verfahren hergestellten Präparats auf 110° sind Tetraphenyl-pyrazin, Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyliden]-hydrazin sowie geringe Mengen Tetraphenyl-furan (?) (F: 173°) und 2.4.5-Triphenyl-imidazol (H 176 als Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ bezeichnet) erhalten worden (Howard *et al.*, Am. Soc. **54** [1932] 3628, 3632, 3638; vgl. H 176).

3-[2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{42}H_{59}N_3O_2$.

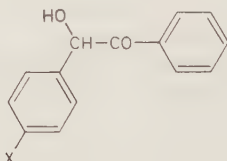
(10R)-3c-[(Ξ)-2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthoxy]-10r.13c-dimethyl-17c-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-(*8cH.9iH.14iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -[(Ξ)-2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthoxy]-cholesten-(5), O-[(Ξ)-2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthyl]-cholesterin, (Ξ)- α -Cholesteryloxy-desoxybenzoin-semicarbazon, (Ξ)- α -(cholesteryloxy)desoxybenzoin semicarbazone $C_{42}H_{59}N_3O_2$, Formel I (X = NH-CO-NH₂), vom F: 143°.

B. Aus 3 β -[(Ξ)-2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-cholesten-(5) vom F: 117° (Montignie, Bl. [4] **49** [1931] 274).

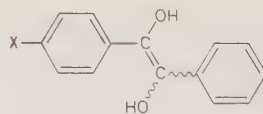
F: 143°.



VI



VII



VIII

4-Chlor- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Hydroxy-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(1), 4-Chlor-benzoin $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VI (X = Cl), 4'-Chlor- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 1-Hydroxy-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Chlor-benzoin $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VII (X = Cl), und 4-Chlor- α - α' -dihydroxy-stilben, 4-Chlor-stilbendiol-(α , α') $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VIII (X = Cl).

a) ($\pm$)-4-Chlor-benzoin, ($\pm$)-4-chlorobenzoin $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VI (X = Cl).

B. Durch Behandeln von [4-Chlor-phenyl]-glyoxal mit Benzol und $AlCl_3$ bei 0° (Arnold, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1295). Durch 2-tägiges Erwärmen von ($\pm$)-Mandelsäure-amid mit 4-Chlor-phenylmagnesium-bromid in Äther unter Wasserstoff und anschließendes Behandeln mit kalter 10%ig. wss. Schwefelsäure (Jenkins, Am. Soc. **56** [1934] 682). Durch Erwärmen von (-)-Mandelsäure-nitril mit 4-Chlor-phenylmagnesium-bromid in Äther und anschließendes Behandeln mit kalter wss. Salzsäure (Weissberger *et al.*, A. **478** [1930] 112, 127). Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Brom-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit Natriumäthylat in Äthanol und Eintragen des Reaktionsgemisches in wss. Salzsäure (Je.).

Nadeln (aus wss. A.) (Wei. *et al.*; Je.). F: 90–91° (Je.; Ar., Fu.), 89,5–90,5° (Weissberger, Soc. **1935** 223). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Wei.; Weissberger, Bach, Soc. **1935** 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei. *et al.*,

l. c. S. 115; Weissberger, B. **65** [1932] 1815, 1817; Soc. **1935** 224. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit wss.-äthanol. Fehling-Lösung bei 40°: Weissberger, Schwarze, Mainz, A. **481** [1930] 68, 79.

b) **(±)-4'-Chlor-benzoin**, **(±)-4'-chlorobenzoin** $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel VII (X = Cl).

B. Durch Behandeln von Chlorbenzol mit Phenylglyoxal und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (Arnold, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1295). Durch 2-tägiges Erwärmen von (±)-Hydroxy-[4-chlor-phenyl]-essigsäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Wasserstoff und anschliessendes Behandeln mit kalter 10%ig. wss. Schwefelsäure (Jenkins, Am. Soc. **56** [1934] 682). Durch Erwärmen von (+)-Hydroxy-[4-chlor-phenyl]-acetonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessendes Behandeln mit kalter wss. Salzsäure (Weissberger et al., A. **478** [1930] 112, 128). Durch Behandeln von (±)-1-Brom-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(2) mit Natriumäthylat in Äthanol und Eintragen des Reaktionsgemisches in wss. Salzsäure (Je.).

Nadeln (aus wss. A.) (Wei. et al.). F: 116—117° [korr.] (Je.), 116° (Ar., Fu.), 114° bis 115° (Weissberger, Soc. **1935** 223). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Wei.; Weissberger, Bach, Soc. **1935** 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei. et al., l. c. S. 115, 126; Weissberger, B. **65** [1932] 1815, 1817; Soc. **1935** 224. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit wss.-äthanol. Fehling-Lösung bei 40°: Weissberger, Schwarze, Mainz, A. **481** [1930] 68, 79.

(±)-2'-Chlor-α'-hydroxy-α-oxo-bibenzyl, **(±)-1-Hydroxy-2-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-äthanon-(2)**, **(±)-2'-Chlor-benzoin**, **(±)-2'-chlorobenzoin** $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel IX (X = H).

B. Durch Erwärmen von (±)-Hydroxy-[2-chlor-phenyl]-acetonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessendes Behandeln mit kalter wss. Salzsäure (Weissberger, Soc. **1935** 223).

Krystalle (aus Bzn.); F: 82,5—83° (Wei.). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Wei.; Weissberger, Bach, Soc. **1935** 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei.

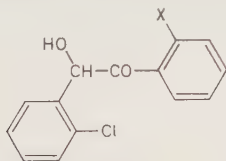
(±)-2,2'-Dichlor-α'-hydroxy-α-oxo-bibenzyl, **(±)-2-Hydroxy-1,2-bis-[2-chlor-phenyl]-äthanon-(1)**, **(±)-2,2'-Dichlor-benzoin**, **(±)-2,2'-dichlorobenzoin** $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel IX (X = Cl).

B. Durch Erwärmen von 2-Chlor-benzaldehyd in Äthanol mit Kaliumcyanid in Wasser auf 60° (Weissberger et al., A. **478** [1930] 112, 128) oder auf Siedetemperatur (Hodgson, Rosenberg, Soc. **1930** 14, 16; s. a. Haller et al., Am. Soc. **67** [1945] 1591, 1601).

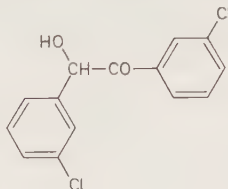
Prismen (aus A., Eg. oder wss. A.) (Ho., Ro.; Wei. et al.). F: 63—64° (Weissberger, Soc. **1935** 223), 62—63° (Wei. et al.), 56—57° (Ho., Ro.). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Weissberger, Bach, Soc. **1935** 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei. et al., l. c. S. 119; Weissberger, B. **65** [1932] 1815, 1817; Soc. **1935** 224. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit wss.-äthanol. Fehling-Lösung bei 40°: Weissberger, Schwarze, Mainz, A. **481** [1930] 68, 79.

Beim Behandeln mit wss.-äthanol. NaOH tritt eine braunrote Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft verschwindet (Ho., Ro.).



IX



X

(±)-3,3'-Dichlor-α'-hydroxy-α-oxo-bibenzyl, **(±)-2-Hydroxy-1,2-bis-[3-chlor-phenyl]-äthanon-(1)**, **(±)-3,3'-Dichlor-benzoin**, **(±)-3,3'-dichlorobenzoin** $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel X (II 177).

B. Durch Erwärmen von 3-Chlor-benzaldehyd in Äthanol mit wss. Kaliumcyanid auf

60° (Weissberger, Soc. 1935 223; vgl. H 177).

Krystalle (aus Bzn.), F: 76° [nach Sintern bei 69°]; die Schmelze erstarrt zu Krystallen einer anderen Modifikation vom F: 75—76° (Wei.). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Wei.; Weissberger, Bach, Soc. 1935 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10°: Wei.

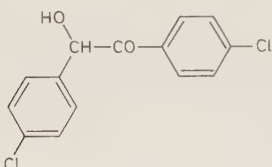
4.4'-Dichlor- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(1), 4.4'-Dichlor-benzoin $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$ und 4.4'-Dichlor- α,α' -dihydroxy-stilben, 4.4'-Dichlor-stilbendiol-(α,α') $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$.

a) ($\pm$)-4.4'-Dichlor-benzoin, ($\pm$)-4,4'-dichlorobenzoin $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel XI (H 177; E II 196).

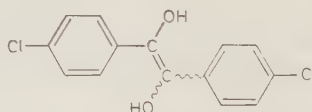
B. Durch Erhitzen einer methanol. Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd mit Kaliumcyanid in Wasser (Lutz, Murphey, Am. Soc. 71 [1949] 478, 480; s. a. Karrer, Forster, Helv. 30 [1947] 1160; vgl. H 177).

Nadeln (aus A. oder PAe.); F: 88° (Ka., Fo.), 87—88° (Lutz, Mu.). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: Weissberger, Soc. 1935 223; Weissberger, Bach, Soc. 1935 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Weissberger et al., A. 478 [1930] 112, 115; Weissberger, B. 65 [1932] 1815, 1817; Soc. 1935 224. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit wss.-äthanol. Fehling-Lösung bei 40°: Weissberger, Schwarze, Mainz, A. 481 [1930] 68, 79.



XI



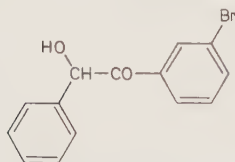
XII

b) **4.4'-Dichlor-stilbendiol-(α,α'), 4,4'-dichlorostilbene- α,α' -diol $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$,** Formel XII.

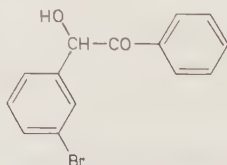
Magnesium-Salz $Mg_2I_2(C_{14}H_8Cl_2O_2)$. B. Durch Schütteln von 4.4'-Dichlor-benzil mit MgI_2 und Magnesium in Äther und Benzol (Gomberg, van Natta, Am. Soc. 51 [1929] 2238, 2241). — Nur in Lösung erhalten. Bei 2-tägigem Einleiten von Luft in eine Lösung in Äther und Benzol sind 4.4'-Dichlor-benzil, 4.4'-Dichlor-benzoin und 4.4'-Dichlor-benzilsäure-polyester (Zers. bei 320—340°) erhalten worden.

3-Brom- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Hydroxy-2-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-äthanon-(1), 3-Brom-benzoin, 3-bromobenzoin $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel XIII. 3'-Brom- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 1-Hydroxy-2-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-äthanon-(2), 3'-Brom-benzoin, 3'-bromobenzoin $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel XIV. und 3-Brom- α,α' -dihydroxy-stilben, 3-Brom-stilbendiol-(α,α'), 3-bromostilben- α,α' -diol $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel XV.

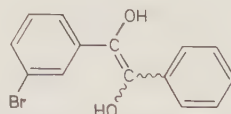
Eine als ($\pm$)-3-Brom-benzoin (Formel XIII) oder als ($\pm$)-3'-Brom-benzoin (Formel XIV) zu formulierende Verbindung (Prismen [aus A.]; F: 129—130°; in Chloroform leicht löslich, in Benzol, Äther und Benzin mässig löslich) ist beim Eintragen von Benzaldehyd in eine siedende Lösung von 3-Brom-benzaldehyd und Kaliumcyanid in wss. Äthanol erhalten worden (Buck, Ide, Am. Soc. 52 [1930] 220, 223).



XIII



XIV



XV

4-Brom- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 2-Hydroxy-2-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-äthanon-(1), 4-Brom-benzoin $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VI ($X = Br$) [auf S. 1286], **4'-Brom- α' -hydroxy- α -oxo-bibenzyl, 1-Hydroxy-2-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Brom-benzoin** $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VII ($X = Br$) [auf S. 1286], und **4-Brom- α,α' -dihydroxy-stilben, 4-Brom-stilbendiol-(α,α')** $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VIII ($X = Br$) [auf S. 1286].

a) **($\pm$)-4-Brom-benzoin, ($\pm$)-4-bromobenzoin** $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VI ($X = Br$) auf S. 1286.

B. Durch 15-stdg. Behandeln von Benzol mit [4-Brom-phenyl]-glyoxal und $AlCl_3$ bei 0° (Arnold, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1295).

Krystalle (aus A.); F: 108–109°.

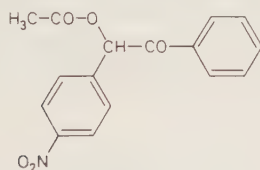
b) **($\pm$)-4'-Brom-benzoin, ($\pm$)-4'-bromobenzoin** $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel VII ($X = Br$) auf S. 1286.

B. Durch 15-stdg. Behandeln von Brombenzol mit Phenylglyoxal und $AlCl_3$ bei 0° (Arnold, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1295).

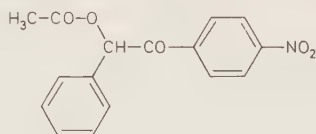
F: 125–126°.

($\pm$)-4'-Nitro- α' -acetoxy- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-1-Acetoxy-2-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)-4'-Nitro- α -acetoxy-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-4'-nitrodesoxybenzoin $C_{16}H_{13}NO_5$, Formel I.

Eine mit dem E I 573 beschriebenen 4'(?)-Nitro-benzoinacetat offenbar identische Verbindung (Krystalle [aus A. oder Acn.]; F: 127–128°), der wahrscheinlich diese Konstitution, vielleicht aber auch die des ($\pm$)-2-Acetoxy-2-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-äthanons-(1) (($\pm$)-4-Nitro- α -acetoxy-desoxybenzoin [Formel II]) zukommt, ist beim Behandeln von ($\pm$)-Benzoin mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Kühlung und anschliessend mit KNO_3 erhalten worden (Womack, Campbell, Dodds, Soc. **1938** 1402, 1405).



I



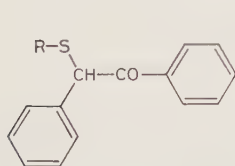
II

($\pm$)- α' -Mercapto- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Mercapto-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Mercapto-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -mercaptodesoxybenzoin $C_{14}H_{12}OS$, Formel III ($R = H$).

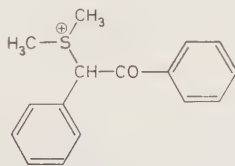
B. Neben den beiden Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfiden (F: 168–169° bzw. F: 128–129° [S. 1290]) beim Behandeln von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit einer äthanol. Lösung von $NaHS$; Reinigung über das Blei(II)-Salz (Schönberg, Iskander, Soc. **1942** 90, 93).

Krystalle; F: 42–44° (Sch., Is.).

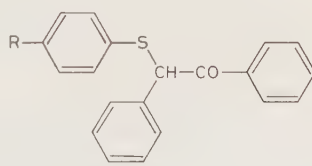
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure werden Desoxybenzoin und Schwefel erhalten (Iskander, Soc. **1948** 1549). Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit wss. $NaOH$ bilden sich Desoxybenzoin, Schwefel und Natriumsulfid (Sch., Is.).



III



IV



V

($\pm$)- α' -Dimethylsulfonio- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-Dimethyl-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfonium, ($\pm$)-dimethyl(α -phenylphenacyl)sulfonium $[C_{16}H_{17}OS]^{\oplus}$, Formel IV.

Bromid. B. Durch Behandeln von ($\pm$)- α -Brom-desoxybenzoin mit Dimethylsulfid (Smiles, Pr. chem. Soc. **21** [1905] 93). — Prismen (aus E.); F: 110° [Zers.].

Hexachloroplatinat(VI). Braungelbe Nadeln (aus Acn.); F: 162°.

Pikrat. Gelbe Krystalle; F: 190°.

($\pm$)- α' -Phenylmercapto- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Phenylmercapto-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -(phenylthio)desoxybenzoin $C_{20}H_{16}OS$, Formel V (R = H).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit einer Äthanol. Lösung von Natrium-thiophenolat (Schönberg, Iskander, Soc. **1942** 90, 94). Durch Behandeln von α' -Acetoxy- α -phenylmercapto-stilben (F: 141°) mit wss. Alkalilauge (Mitchell, Smiles, Soc. **1933** 1529).

Nadeln (aus PAe.) (Sch., Is.). F: 83–84° (Sch., Is.), 81° (Mi., Sm.).

($\pm$)- α' -p-Tolylmercapto- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-p-Tolylmercapto-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -p-Tolylmercapto-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -(p-tolylthio)desoxybenzoin $C_{21}H_{18}OS$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit Natrium-thio-p-kresolat in Äthanol (Kohler, Potter, Am. Soc. **57** [1935] 1316, 1321).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 63–64°.

($\pm$)- α' -[5-Chlor-2-methoxy-phenylmercapto]- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-2-[5-Chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -[5-Chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -(5-chloro-2-methoxyphenylthio)desoxybenzoin $C_{21}H_{17}ClO_2S$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von Desoxybenzoin mit 5-Chlor-2-methoxy-benzol-thiosulfon-säure-(1)-S-[5-chlor-2-methoxy-phenylester] und Natriumäthylat in Äthanol unter Zusatz von Natriumacetat (Gibson, Soc. **1938** 983, 986). Durch Behandeln von ($\pm$)-Benzoin mit 5-Chlor-2-methoxy-thiophenol in Äthanol unter Einleiten von HCl (Mitchell, Smiles, Soc. **1933** 1529). Durch Behandeln von α' -Acetoxy- α -[5-chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-stilben (F: 114°) mit Natriumäthylat in Äthanol (Mi., Sm.).

F: 102° (Mi., Sm.), 100° (Gi.).

Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfid, Didesylsulfid, α,α' -thiobisdesoxybenzoin $C_{28}H_{22}O_2S$, Formel VII.

a) Opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfid $C_{28}H_{22}O_2S$ vom F: 169°.

B. Neben ($\pm$)- α -Mercapto-desoxybenzoin und dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit einer Lösung von NaHS in Äthanol (Schönberg, Iskander, Soc. **1942** 90, 93).

Nadeln (aus Bzl. + A.); F: 168–169° (Sch., Is.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in das unter b) beschriebene Stereoisomere (Iskander, Soc. **1948** 1549). Beim Erwärmen einer Äthanol. Lösung unter Zusatz geringer Mengen Wasser oder wss. HCl werden Benzil, Desoxybenzoin und das unter b) beschriebene Stereoisomere erhalten (Is.). Beim Erhitzen einer Äthanol. Lösung mit wss. NaOH bilden sich Desoxybenzoin, Benzilsäure und Schwefel (Sch., Is.).

b) Opt.-inakt. Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfid $C_{28}H_{22}O_2S$ vom F: 129°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Nadeln (aus A.); F: 128–129° (Schönberg, Iskander, Soc. **1942** 90, 93).

Beim Erhitzen einer Äthanol. Lösung mit wss. NaOH bilden sich Desoxybenzoin, Benzilsäure und Schwefel.

($\pm$)- α' -Thiocyanato- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-Thiocyansäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester], ($\pm$)-2-Thiocyanato-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Thiocyanato-desoxybenzoin, ($\pm$)-thiocyanic acid α -phenylphenacyl ester $C_{15}H_{11}NOS$, Formel III (R = CN) (H 177; dort als Thiocyansäure-desylester und als Desylrhodanid bezeichnet).

Beim Erwärmen mit Thioessigsäure in Benzol entsteht 2-Mercapto-4.5-diphenyl-thiazol (2-Thioxo-4.5-diphenyl- Δ^4 -thiazolin) (Dains, Krober, Am. Soc. **61** [1939] 1830).

($\pm$)- α' -Carboxymethylmercapto- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure, ($\pm$)-(α -phenylphenacylthio)acetic acid $C_{16}H_{14}O_3S$, Formel III (R = CH_2 -COOH) auf S. 1289.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit Mercaptoessigsäure (*Behaghel, Schneider*, B. **68** [1935] 1588, 1590). Durch Erwärmen von ($\mp$)-Benzoin mit Mercaptoessigsäure unter Einleiten von HCl (*Be., Sch.*).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 105°.

Beim Erhitzen mit wss. NaOH bilden sich Desoxybenzoin, Oxalsäure und Natriumsulfid. Beim Erwärmen mit Mercaptoessigsäure unter Zusatz von $ZnCl_2$ wird α,α' -Bis-carboxymethylmercapto-stilben (F: 213°) erhalten.

Oxim und Semicarbazon s. u.

($\pm$)- α' -[2-Carboxy-äthylmercapto]- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-3-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-propionsäure, ($\mp$)-3-(α -phenylphenacylthio)propionic acid $C_{17}H_{16}O_3S$, Formel III (R = CH_2 -CH₂-COOH) auf S. 1289.

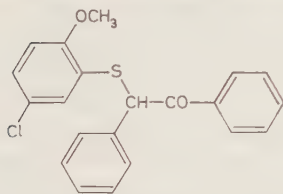
B. Neben Bis-[2-carboxy-äthyl]-disulfid beim Erwärmen von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit 3-Mercapto-propionsäure (*Schönberg, Iskander*, Soc. **1942** 90, 94).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 108–109°.

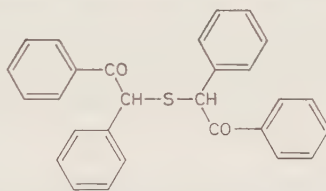
Beim Erwärmen mit 5%ig. wss. Natronlauge entsteht Desoxybenzoin.

($\pm$)- α' -Sulfomerapto- α -oxo-bibenzyl, ($\pm$)-Thioschwefelsäure-S-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester], ($\pm$)-2-Sulfomerapto-1.2-diphenyl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Sulfomerapto-desoxybenzoin, ($\mp$)- α -(sulfothio)deoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_4S_2$, Formel III (R = SO_2OH) auf S. 1289.

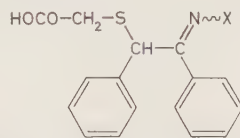
Natrium-Salz $NaC_{14}H_{11}O_4S_2$. B. Durch Erwärmen von ($\pm$)- α -Chlor-desoxybenzoin mit $Na_2S_2O_3$ in wss. Äthanol (*Baker, Barkenbus*, Am. Soc. **58** [1936] 262). — Krystalle.



VI



VII



VIII

($\pm$)- α' -Carboxymethylmercapto- α -hydroxyimino-bibenzyl, ($\pm$)-[2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure, ($\pm$)-(β -hydroxyimino- α -phenylphenethylthio)acetic acid $C_{16}H_{15}NO_3S$, Formel VIII (X = OH).

B. Aus ($\pm$)-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure (*Behaghel, Schneider*, B. **68** [1935] 1588, 1591).

Krystalle (aus Bzl.); F: 123°.

($\pm$)- α' -Carboxymethylmercapto- α -semicarbazono-bibenzyl, ($\pm$)-[2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure, ($\pm$)-(α -phenyl- β -semicarbazonophenethylthio)acetic acid $C_{17}H_{17}N_3O_3S$, Formel VIII (X = $NH-CO-NH_2$).

B. Aus ($\pm$)-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure (*Behaghel, Schneider*, B. **68** [1935] 1588, 1591).

Krystalle (aus A.); F: 178°.

[Liebegott]

2-Oxo-1-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[2-hydroxy-phenyl]-acetaldehyd $C_{14}H_{12}O_2$, Formel I (R = H).

($\pm$)-2-Oxo-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan, ($\pm$)-Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd, ($\pm$)-(α -methoxyphenyl)phenylacetaldehyde $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I (R = CH_3) (E II 196).

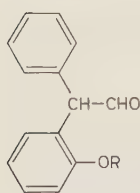
B. Durch Behandlung von 1-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthylen mit Peroxybenzoesäure in Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (*Lévy, Pernot*, Bl. **[4]** **49** [1931] 1730, 1734, 1737).

K_{P16}: 202–206° [partielle Zers.].

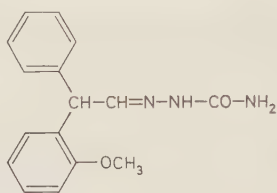
(±)-2-Semicarbazono-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd-semicarbazon, (±)-(o-methoxyphenyl)phenylacetaldehyde semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel II.

B. Aus (±)-Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (Lévy, Pernot, Bl. [4] 49 [1931] 1730, 1734, 1738).

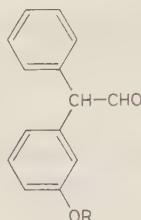
Kristalle; F: 167–168°.



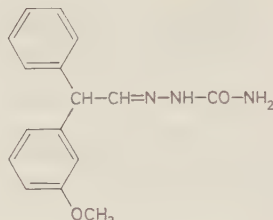
I



II



III



IV

2-Oxo-1-phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-äthan, Phenyl-[3-hydroxy-phenyl]-acetaldehyd $C_{14}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

(±)-2-Oxo-1-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-acetaldehyd, (±)-(m-methoxyphenyl)phenylacetaldehyde $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Aus 1-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthylen analog (±)-Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (S. 1291) (Lévy, Pernot, Bl. [4] 49 [1931] 1730, 1734, 1737).

Kp₄₆: 205–208° [partielle Zers.]. D₁₇¹⁷: 1,16. n_D¹⁷: 1,5995.

(±)-2-Semicarbazono-1-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-äthan, (±)-Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-acetaldehyd-semicarbazon, (±)-(m-methoxyphenyl)phenylacetaldehyde semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel IV.

B. Aus (±)-Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (Lévy, Pernot, Bl. [4] 49 [1931] 1730, 1734, 1738).

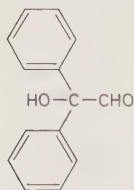
Kristalle; F: 181°.

1-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-äthan, Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd, hydroxydiphenylacetaldehyde $C_{14}H_{12}O_2$, Formel V (E II 197; dort auch als Diphenylglykolaldehyd bezeichnet).

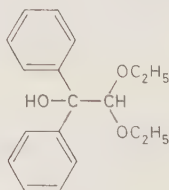
In den von Danilow und von Fréon [E II 197] beschriebenen Präparaten (F: ca. 162° bzw. F: 161–163°) hat ein Polymeres des Hydroxy-diphenyl-acetaldehyds vorgelegen (Faworskaja, Remisowa, Ž. obšč. Chim. 23 [1953] 667, 670; C. A. 1954 7588; J. gen. Chem. U.S.S.R. [Übers.] 23 [1953] 693, 700).

B. Durch Behandeln von 2,2-Dimethoxy-1-phenyl-äthanon-(1) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließend mit kaltem Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Säure (Madelung, Oberwegner, B. 65 [1932] 931, 937).

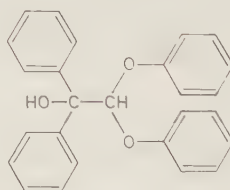
Kristalle; F: 52–53°; im Hochvakuum bei 142–143° destillierbar (Fa., Re.).



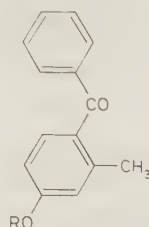
V



VI



VII



VIII

1-Hydroxy-2.2-diäthoxy-1.1-diphenyl-äthan, 2,2-Diäthoxy-1.1-diphenyl-äthanol-(1), Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal, 2,2-diäthoxy-1.1-diphenylethanol $C_{18}H_{22}O_3$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von Diäthoxyessigsäure-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid

in Äther (Scheibler, Schmidt, B. **67** [1934] 1514, 1516; s. a. *Avy*, Bl. [4] **49** [1931] 12, 15).
F: 125° (*Avy*). K_{P4}: 170° (*Avy*); K_{P2}: 140° (*Sch.*, *Sch.*).

1-Hydroxy-2.2-diphenoxy-1.1-diphenyl-äthan, 2.2-Diphenoxy-1.1-diphenyl-äthanol-(1), Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd-diphenylacetal, 2.2-diphenoxy-1.1-diphenylethanol
 $C_{26}H_{22}O_3$, Formel VII.

B. Durch Behandeln von Diphenoxy-essigsäure-äthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Scheibler, Depner, B. **68** [1935] 2154, 2155). Durch 24-stdg. Erhitzen von 2.2-Dichlor-1.1-diphenyl-äthylen mit Natrium-phenolat in Phenol auf 225° (Scheibler, Pruitton, Am. Soc. **62** [1940] 840).

Krystalle (aus A. oder aus A. + PAe.) (*Sh.*, *Pr.*; *Sch.*, *De.*). F: 111,5–112° [korr.] (*Sh.*, *Pr.*), 103° (*Sch.*, *De.*).

Beim Erhitzen mit P₂O₅ und Pyridin in Benzol sowie beim Erhitzen mit P₂O₅ und Triäthylamin in Benzol auf 150° entsteht Diphenylketen-diphenylacetal (*Sch.*, *De.*).

5-Hydroxy-1-methyl-2-benzoyl-benzol, 4-Hydroxy-2-methyl-benzophenon, 4-hydroxy-2-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H) (H 179; E I 573; E II 198¹⁾).

B. Neben 2-Hydroxy-4-methyl-benzophenon beim Erwärmen von *m*-Kresol mit Benzotrichlorid und wss. NaOH (Hamada, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **22** [1933] 55, 59). Bildung beim Erwärmen einer Lösung von 4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon in Chlorbenzol mit AlCl₃: John, Beetz, J. pr. [2] **149** [1937] 164, 170.

Krystalle (aus Bzl. + PAe.) (*Ha.*). F: 128° (*Ha.*; John, Beetz).

5-Methoxy-1-methyl-2-benzoyl-benzol, 4-Methoxy-2-methyl-benzophenon, 4-methoxy-2-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = CH₃) (H 179; dort als „Methyläther des *x*-Benzoyl-*m*-kresols“ bezeichnet).

In dem E II 198 unter dieser Konstitution beschriebenen Präparat vom F: 172° hat kein 4-Methoxy-2-methyl-benzophenon vorgelegen (*Buu-Hoi*, Royer, Eckert, J. org. Chem. **17** [1952] 1463).

B. Aus 4-Hydroxy-2-methyl-benzophenon mit Hilfe von Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Buu-Hoi*, Royer, Eck.).

K_{P18}: 219–220°; n_D²⁰: 1,6005.

3-Hydroxy-1-methyl-2-benzoyl-benzol, 6-Hydroxy-2-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IX (X = H).

4-Nitro-3-hydroxy-1-methyl-2-benzoyl-benzol, 5-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-6-methyl-3-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel IX (X = NO₂).

B. In geringer Menge neben 4-Nitro-1-methyl-fluoren-(9) beim Behandeln einer Lösung von 5-Nitro-6-amino-2-methyl-benzophenon in 85%ig. wss. Schwefelsäure mit NaNO₂ und konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 100° (Chardonens, Lienert, Helv. **32** [1949] 2340, 2347).

Fast farblose Blättchen (aus Bzl.); F: 183° [korr.].

Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-*o*-tolyl-methan, 2'-Hydroxy-2-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-2'-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel X.

B. In geringer Menge neben 1-Methyl-fluoren-(9) beim Erwärmen einer aus 2'-Amino-2-methyl-benzophenon in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Lothrop, Goodwin, Am. Soc. **65** [1943] 363, 365).

Gelbliche Tafeln (aus wss. A.); F: 65–67°.

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-*o*-tolyl-methan, 4'-Hydroxy-2-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI (R = H).

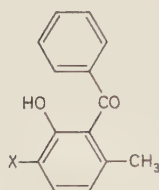
Oxo-[4-methoxy-phenyl]-*o*-tolyl-methan, 4'-Methoxy-2-methyl-benzophenon, 4'-methoxy-2-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XI (R = CH₃) (E II 198).

B. Durch 40-stdg. Erhitzen von Anisol mit 2-Methyl-benzoesäure und Chloressig-

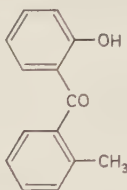
¹⁾ E II 198, Zeile 6 v. o., ist an Stelle von „2-Benzoyl-*m*-kresol“ zu setzen „6-Benzoyl-*m*-kresol“.

säure-anhydrid auf 150—185° (Unger, A. 504 [1933] 267, 285).

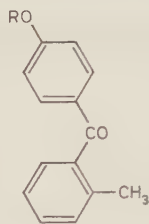
KP₁₃: 202—204°.



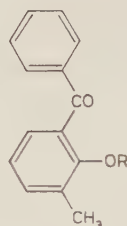
IX



X



XI



XII

2-Hydroxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 2-Hydroxy-3-methyl-benzophenon $C_{11}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

2-Methoxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 2-Methoxy-3-methyl-benzophenon, 2-methoxy-3-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen des im folgenden Artikel beschriebenen Imins mit wss. HCl (Richtzenhain, Nippus, B. 82 [1949] 408, 413).

F: 38°. KP_{0,15}: 117°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 175°): Ri., Ni.

2-Methoxy-1-methyl-3-benzimidoyl-benzol, 2-Methoxy-3-methyl-benzophenon-imin, (2-methoxy-3-methylbenzhydrylidene)amine $C_{15}H_{15}NO$, Formel I.

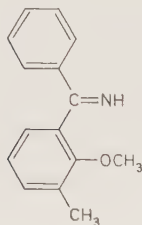
B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-3-methyl-benzonitril mit Phenylmagnesium-bromid in Äther (Richtzenhain, Nippus, B. 82 [1949] 408, 413).

KP_{0,8}: 135°.

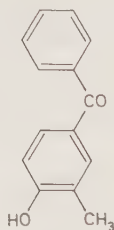
6-Hydroxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 4-Hydroxy-3-methyl-benzophenon, 4-hydroxy-3-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II (H 178; E I 573; E II 198).

B. Durch Erwärmen von o-Kresol mit Benzotrichlorid und wss. NaOH (Hamada, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] 22 [1933] 55, 59; vgl. E II 198). Durch Erhitzen von Benzoesäure-o-tolylder mit AlCl₃ auf 140—150° (Wittig, Schulze, J. pr. [2] 130 [1931] 81, 86; vgl. E II 198). Durch Erwärmen einer aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Chardonens, Schlapbach, Helv. 29 [1946] 1413, 1419). Bildung beim Erwärmen einer Lösung von 4-Hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-benzophenon in Chlorbenzol mit AlCl₃ auf 50°: John, Beetz, J. pr. [2] 149 [1937] 164, 168.

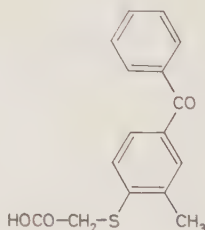
Krystalle (aus wss. A., Bzl. oder Me.) (Ch., Schl.; Cox, Am. Soc. 52 [1930] 352, 355; Ha.; Wi., Schu.). F: 174—175° [korr.] (Ch., Schl.), 173° (Cox; John, Beetz), 172—173° (Ha.), 172° (Wi., Schu.).



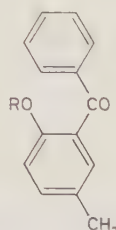
I



II



III



IV

6-Carboxymethylmercapto-1-methyl-3-benzoyl-benzol, [2-Methyl-4-benzoyl-phenylmercapto]-essigsäure, (4-benzoyl-o-tolythio)acetic acid $C_{16}H_{14}O_3S$, Formel III.

B. Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon durch aufeinanderfolgende Diazotierung, Umsetzung mit Kalium-äthylxanthogenat, Hydrolyse und Umsetzung mit Chloressigsäure (CIBA, D.R.P. 582614 [1931]; Frdl. 20 1250).

F: 116°.

Beim Behandeln mit PCl_3 und AlCl_3 in Chlorbenzol, mit konz. Schwefelsäure oder mit Chloroschwefelsäure wird 3-Hydroxy-7-methyl-5-benzoyl-benzo[*b*]thiophen erhalten.

4-Hydroxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-5-methylbenzophenone $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel IV (R = H) (H 177; E II 199).

B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von *p*-Kresol mit Benzotrichlorid und wss. NaOH (*Hamada*, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **22** [1933] 55, 57). Durch Erhitzen von Benzoessäure-*p*-tolylester mit AlCl_3 auf 130–140° (*Chakravarti, Bera*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 109; vgl. E II 199) oder mit BeCl_2 auf 145–160° (*Bredereck et al.*, B. **72** [1939] 1414, 1427). In geringerer Menge neben 2-Methyl-fluoren-9) beim Erwärmen einer aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Ritchie*, J. Pr. Soc. N.S. Wales **80** [1946] 33, 39).

Gelbliche Krystalle (aus A., wss. A. oder Bzn.) (*Ha.*; *Ch.*, *Bera*; *Ri.*; *Br. et al.*). F: 87° (*Ch.*, *Bera*), 84° (*Ha.*; *Br. et al.*; *Ri.*). UV-Absorptionsmaxima: 251 m μ und 342 m μ (*Morton, Earlam*, Soc. **1941** 159, 168).

Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Essigsäure wird 5-Brom-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon erhalten (*Wittig, Schulze*, J. pr. [2] **130** [1931] 81, 87).

Beim Behandeln mit FeCl_3 -Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Ha.*).

4-Methoxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon, 2-methoxy-5-methylbenzophenone $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IV (R = CH_3) (E II 199).

B. Aus 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon und Dimethylsulfat (*Chakravarti, Bera*, J. Indian Chem. Soc. **21** [1944] 109).

K $_p$: 190°.

4-Acetoxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon, 2-acetoxy-5-methylbenzophenone $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Formel IV (R = CO-CH_3).

B. Durch Erhitzen von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Wittig, Schulze*, J. pr. [2] **130** [1931] 81, 87; *Robertson, Sandrock*, Soc. **1932** 1180, 1183).

Nadeln (aus wss. A. oder Bzn.); F: 65° (*Ro.*, *Sa.*), 64–65° (*Wi.*, *Sch.*).

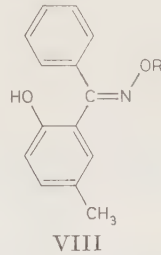
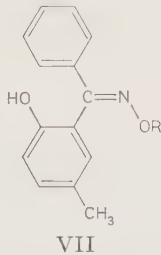
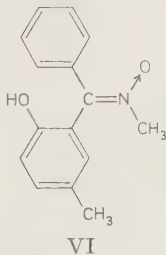
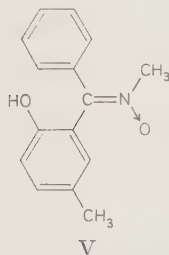
[Oxido-methyl-imino]-phenyl-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-methan, Methyl-[6-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden]-aminoxyd, *N*-Methyl-*C*-phenyl-*C*-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-nitron, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[*N*-methyl-oxim] $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

a) Methyl-[6-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden-(*seqcis*)]-aminoxyd, 2-hydroxy-5-methylbenzophenone *N*-methyl-*seqcis*-oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von Natriummethylat enthaltenden methanol. Lösungen von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim (S. 1296) mit Methyljodid, mit Toluolsulfonsäure-(4)-methylester oder mit Diazomethan (*Blatt, Archer*, Am. Soc. **71** [1949] 3021).

Gelbe Krystalle (aus Me. oder A.); F: 142–143°.

Am Licht erfolgt Rotviolett-färbung. Beim Erhitzen mit wss.-methanol. HCl bilden sich 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon und *N*-Methyl-hydroxylamin.



b) Methyl-[6-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden-(*seqtrans*)]-aminoxyd, 2-hydroxy-5-methylbenzophenone *N*-methyl-*seqtrans*-oxime $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, Formel VI.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 6-Hydroxy-3-methyl-benzo-

phenon-*seqtrans*-oxim mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Blatt, Archer, Am. Soc.* **71** [1949] 3021, 3023).

Kristalle (aus Me. oder A.); F: ca. 180–181°. In Äther fast unlöslich.

4-Hydroxy-1-methyl-3-benzohydroximoyl-benzol, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}NO_2$.

a) **6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim, 2-hydroxy-5-methylbenzophenone *seqcis*-oxime** $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel VII (R = H) (E II 199 Anm.; dort als 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon- α -oxim bezeichnet).

B. Aus dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren bei 2-stdg. Erhitzen mit 40%ig. wss. Natronlauge; unveränderte Ausgangsverbindung wird durch Fällung mit CO_2 entfernt (*Blatt, Russell, Am. Soc.* **58** [1936] 1903, 1907). Durch Behandeln von 6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-*seqcis*-oxim] mit wss. HCl, wss. NaOH oder wss. Na_2CO_3 (*Blatt, Am. Soc.* **60** [1938] 205, 209).

Kristalle (aus Bzl. + Bzn.); F: 136–137° (*Bl., Ru.*).

Beim Behandeln einer Lösung in Äther mit PCl_5 unter Kühlung (*Bl., Ru.*), beim Behandeln mit Benzolsulfonsäure-chlorid und Pyridin sowie beim Behandeln mit Benzolsulfonsäure-chlorid und wss. KOH (*Bl.*) wird 6-Hydroxy-3-methyl-benzoesäure-anilid erhalten. Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht Benzoesäure-[6-acetoxy-3-methyl-anilid] (*Bl.*). Beim Behandeln von Natriummethylat enthaltenden methanol. Lösungen mit Methyljodid, mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester oder mit Diazomethan bildet sich Methyl-[6-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden-(*seqcis*)]-amin-oxyl (*Blatt, Archer, Am. Soc.* **71** [1949] 3021).

Charakterisierung durch Überführung in 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-benzoyl-*seqcis*-oxim] (F: 175°) sowie in 6-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon-[O-benzoyl-*seqcis*-oxim] (F: 133°): *Bl.*, l. c. S. 208.

b) **6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqtrans*-oxim, 2-hydroxy-5-methylbenzophenone *seqtrans*-oxime** $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel VIII (R = H) (H 177; E II 199; dort als 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon- β -oxim bezeichnet).

B. Neben geringen Mengen des unter a) beschriebenen Stereoisomeren bei 20-stdg. Behandeln von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wss. KOH (*Blatt, J. org. Chem.* **20** [1955] 591, 596; s. a. *Blatt, Russell, Am. Soc.* **58** [1936] 1903, 1906; vgl. H 177).

Kristalle (aus Bzl. + Bzn.) (*Bl., Ru.; Bl.*). F: 137–138° (*Bl.*), 135–136° (*Bl., Ru.*).

Bei 2-stdg. Erhitzen mit wss. NaOH (40%ig) erfolgt partielle Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere (*Bl., Ru.*, l. c. S. 1907). Beim Behandeln mit Benzolsulfonsäure-chlorid und Pyridin entsteht 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol; beim Behandeln mit Benzolsulfonsäure-chlorid und wss. KOH bildet sich 5-Methyl-3-phenyl-benz-[d]isoxazol (*Blatt, Am. Soc.* **60** [1938] 205, 209). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure wird Benzoesäure-[6-acetoxy-3-methyl-anilid] erhalten (*Bl., Am. Soc.* **60** 209). Bei einwöchigem Behandeln mit Acetylchlorid (Überschuss) bei Raumtemperatur entsteht 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol; bei $1/2$ -stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid (Überschuss) auf Siedetemperatur bildet sich 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-*seqtrans*-oxim] (*Bl., Am. Soc.* **60** 209). Beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol wird je nach dem Mengenverhältnis der Reaktionspartner 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-*seqtrans*-oxim], 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-*seqtrans*-oxim] oder Methyl-[6-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden-(*seqtrans*)]-aminoxyl als Hauptprodukt erhalten (*Blatt, Archer, Am. Soc.* **71** [1949] 3021).

Charakterisierung durch Überführung in 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-benzoyl-*seqtrans*-oxim] (F: 149°) sowie in 6-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon-[O-benzoyl-*seqtrans*-oxim] (F: 148°): *Bl., Am. Soc.* **60** 208.

Kupfer(II)-Verbindung. In Wasser schwer löslich (*Blatt, Am. Soc.* **61** [1939] 214).

4-Hydroxy-1-methyl-3-[O-methyl-benzohydroximoyl]-benzol, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-oxim] $C_{15}H_{15}NO_2$.

6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-*seqtrans*-oxim], 2-hydroxy-5-methylbenzophenone O-methyl-*seqtrans*-oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel VIII (R = CH_3).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon und O-Methyl-hydroxylamin in Äthanol mit wss. HCl (*Blatt, Archer*, Am. Soc. **71** [1949] 3021). Durch Behandeln von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqtrans*-oxim mit Methyljodid (2 Mol) und Natriummethylat (1 Mol) in Methanol (*Bl., Ar.*).

Tafeln (aus Me.). F: 94—95°. In Chloroform, Benzol, Äther und Aceton leicht löslich, in Benzin mässig löslich, in Äthanol schwer löslich.

4-Hydroxy-1-methyl-3-[α -acetoxyimino-benzyl]-benzol, 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim] $C_{16}H_{15}NO_3$.

a) **6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-*seqcis*-oxim]**, *2-hydroxy-5-methylbenzophenone O-acetyl-seqcis-oxime* $C_{16}H_{15}NO_3$, Formel VII (R = CO-CH₃) auf S. 1295.

B. Durch Erwärmen von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim mit Acetanhydrid (*Blatt, Russell*, Am. Soc. **58** [1936] 1903, 1907).

Krystalle (aus wss. A.); F: 157—158° (*Bl., Ru.*). IR-Absorption bei 1,3—1,5 μ : *Bl., Ru.*, l. c. S. 1905. In Tetrachlormethan schwer löslich; in Äthanol leichter löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere (*Bl., Ru.*, l. c. S. 1905).

Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich 5-Methyl-3-phenyl-benz[d]isoxazol und 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol (*Blatt*, Am. Soc. **60** [1938] 205, 209; s. a. *Bl., Ru.*). Beim Schütteln mit wss. NaOH sowie beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. Na₂CO₃ wird 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim erhalten (*Bl., Ru.*). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht Benzoessäure-[6-acetoxy-3-methyl-anilid] (*Bl.*).

b) **6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-*seqtrans*-oxim]**, *2-hydroxy-5-methylbenzophenone O-acetyl-seqtrans-oxime* $C_{16}H_{15}NO_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃) auf S. 1295.

B. Durch Erwärmen von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-*seqtrans*-oxim mit Acetanhydrid (*Blatt, Russell*, Am. Soc. **58** [1936] 1903, 1906) oder mit Acetylchlorid (*Blatt*, Am. Soc. **60** [1938] 205, 209).

Krystalle (aus A.); F: 125—126° (*Bl., Ru.*). In Tetrachlormethan mässig löslich; in Äthanol schwerer löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere (*Bl., Ru.*, l. c. S. 1905).

Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich 5-Methyl-3-phenyl-benz[d]isoxazol und geringe Mengen 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol (*Bl.*; s. a. *Bl., Ru.*). Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. Na₂CO₃ wird 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol erhalten (*Bl., Ru.*). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht 6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-*seqcis*-oxim] (*Bl.*). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bildet sich Benzoessäure-[6-acetoxy-3-methyl-anilid] (*Bl.*).

4-Methoxy-1-methyl-3-benzohydroximoyl-benzol, 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-oxim $C_{15}H_{15}NO_2$.

6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim, *2-methoxy-5-methylbenzophenone seqcis-oxime* $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erhitzen einer äthanol. Lösung von 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon mit Hydroxylamin-hydrochlorid und NaOH in Wasser (*Blatt, Archer*, Am. Soc. **71** [1949] 3021).

Krystalle (aus A.); F: 162—163°.

Beim Behandeln einer Suspension in Äther mit PCl₅ entsteht 6-Methoxy-3-methyl-benzoessäure-anilid.

4-Methoxy-1-methyl-3-[O-methyl-benzohydroximoyl]-benzol, 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-oxim] $C_{16}H_{17}NO_2$.

a) **6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-*seqcis*-oxim]**, *2-methoxy-5-methylbenzophenone O-methyl-seqcis-oxime* $C_{16}H_{17}NO_2$, Formel IX (R = CH₃).

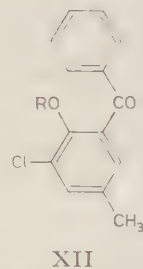
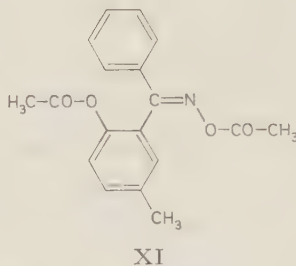
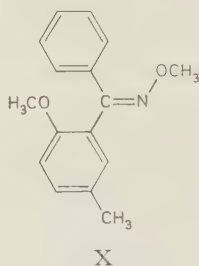
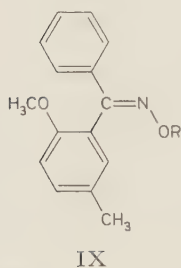
B. Durch Erhitzen von 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon mit O-Methyl-hydroxylamin, Äthanol und wss. HCl (*Blatt, Archer*, Am. Soc. **71** [1949] 3021). Durch Behandeln von 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-*seqcis*-oxim mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Bl., Ar.*).

Krystalle (aus Me.); F: 67—68°.

b) **6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-seqtrans-oxim]**, *2-methoxy-5-methylbenzophenone O-methyl-seqtrans-oxime* $C_{16}H_{17}NO_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-seqtrans-oxim] mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Blatt, Archer, Am. Soc.* **71** [1949] 3021).

Nadeln (aus Me. oder Bzn.); F: 91–92°.



4-Methoxy-1-methyl-3-[α-acetoxyimino-benzyl]-benzol, **6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim]** $C_{17}H_{17}NO_3$.

6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-seqcis-oxim], *2-methoxy-5-methylbenzophenone O-acetyl-seqcis-oxime* $C_{17}H_{17}NO_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-seqcis-oxim mit Acetanhydrid (*Blatt, Archer, Soc.* **71** [1949] 3021).

Krystalle (aus A.); F: 104–105°.

4-Acetoxy-1-methyl-3-[α-acetoxyimino-benzyl]-benzol, **6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim]** $C_{18}H_{17}NO_4$.

6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-seqcis-oxim], *2-acetoxy-5-methylbenzophenone O-acetyl-seqcis-oxime* $C_{18}H_{17}NO_4$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-seqcis-oxim, von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-seqcis-oxim] oder von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-seqtrans-oxim] mit Acetylchlorid (*Blatt, Am. Soc.* **60** [1938] 205, 209).

Krystalle (aus A.). F: 100°.

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bildet sich Benzoesäure-[6-acetoxy-3-methyl-anilid].

5-Chlor-4-hydroxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, **5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon**, *3-chloro-2-methoxy-5-methylbenzophenone* $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel XII (R = H) (E II 199).

B. Durch Erhitzen von Benzoesäure-[2-chlor-4-methyl-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 120–130° (*Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc.* **21** [1944] 109; vgl. E II 199).

Gelbe Krystalle; F: 81°. Kp_{6,5}: 220°.

5-Chlor-4-methoxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, **5-Chlor-6-methoxy-3-methyl-benzophenon**, *3-chloro-2-methoxy-5-methylbenzophenone* $C_{16}H_{13}ClO_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Aus 5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon und Dimethylsulfat (*Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc.* **21** [1944] 109).

Kp₂: 190°.

Oxo-[2-chlor-phenyl]-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-methan, **2'-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon**, *2'-chloro-2-hydroxy-5-methylbenzophenone* $C_{14}H_{11}ClO_2$, Formel I (E II 199).

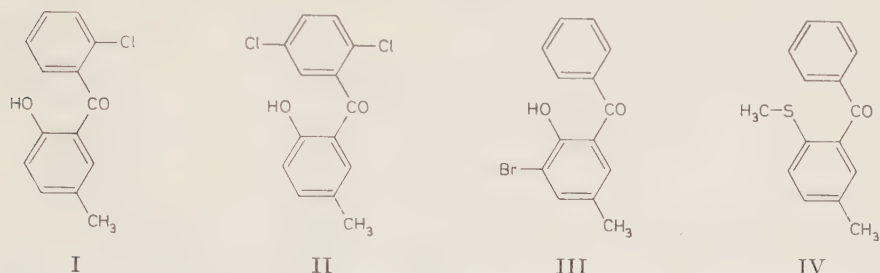
B. Durch Erhitzen von *p*-Kresol mit 2-Chlor-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ bis auf 175° (*Dow Chem. Co., U.S.P.* 2419553 [1945]).

Krystalle (aus Me.); F: 77–78°.

Oxo-[2,5-dichlor-phenyl]-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-methan, 2',5'-Dichlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon, 2,5-dichloro-2'-hydroxy-5'-methylbenzophenone $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$, Formel II.

B. Durch Erhitzen einer aus 5'-Chlor-2'-amino-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon in einem Gemisch von Essigsäure und konz. wss. Salzsäure bereiteten Diazoniumsalz-Lösung mit einer Lösung von CuCl in konz. wss. Salzsäure (*Simpson, Stephenson, Soc. 1942 353, 357*).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 149–150° [unkorr.]. In wss. Na_2CO_3 fast unlöslich.



5-Brom-4-hydroxy-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 5-Brom-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon, 3-bromo-2-hydroxy-5-methylbenzophenone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon mit Brom in Essigsäure (*Wittig, Schulze, J. pr. [2] 130 [1931] 81, 87*).

Gelbliche Nadeln (aus Me.); F: 77–78°.

Beim Einleiten von N_2O_3 in eine äther. Lösung wird 5-Brom-1-nitro-1-methyl-3-benzoyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) erhalten (*Wi., Sch., l. c. S. 91*).

4-Methylmercapto-1-methyl-3-benzoyl-benzol, 6-Methylmercapto-3-methyl-benzophenon, 5-methyl-2-(methylthio)benzophenone $C_{15}H_{14}OS$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von Methyl-*p*-tolyl-sulfid mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (*Krollpfeiffer, Hartmann, Schmidt, A. 563 [1949] 15, 25*).

K_{P1}: 172–174°.

4-Dimethylsulfonio-1-methyl-3-benzoyl-benzol, Dimethyl-[4-methyl-2-benzoyl-phenyl]-sulfonium, (2-benzoyl-4-methylphenyl)dimethylsulfonium $[C_{16}H_{17}OS]^{\oplus}$, Formel V.

Methylsulfat $[C_{16}H_{17}OS]CH_3O_4S$. B. Durch Erwärmen von 6-Methylmercapto-3-methyl-benzophenon mit Dimethylsulfat (*Krollpfeiffer, Hartmann, Schmidt, A. 563 [1949] 15, 28*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 150,5–151,5°. — Bei kurzem Erhitzen (5 min) mit wss. NaOH entsteht 3-Methoxy-5-methyl-3-phenyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]thiophen.

Oxo-[3-hydroxy-phenyl]-*m*-tolyl-methan, 3'-Hydroxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VI (R = H).

Oxo-[3-methoxy-phenyl]-*m*-tolyl-methan, 3'-Methoxy-3-methyl-benzophenon, 3-methoxy-3'-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Aus 3-Methoxy-benzonitril und *m*-Tolylmagnesiumbromid (*Bachmann, Ferguson, Am. Soc. 56 [1934] 2081, 2082*).

K_{P22}: 212–213°.

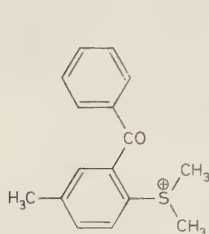
Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-*m*-tolyl-methan, 4'-Hydroxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-*m*-tolyl-methan, 4'-Methoxy-3-methyl-benzophenon, 4'-methoxy-3-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

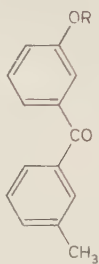
B. Aus 4-Methoxy-benzonitril und *m*-Tolylmagnesiumbromid in Äther (*Bachmann, Ferguson, Am. Soc. 56 [1934] 2081, 2082*). Durch Erwärmen von Anisol mit 3-Methylbenzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ (*Jones, Soc. 1936 1854, 1861*). Durch Behandeln von (±)-4'-Methoxy-3-methyl-benzhydrol mit CrO_3 in wss. Essigsäure (*Ba., Fe.*).

F: 56° (*Jo.*). Kp_{35} : 238—240° (*Ba., Fe.*).

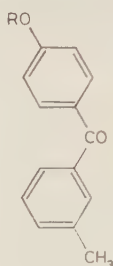
Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1 % Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, 1. c. S. 1855.



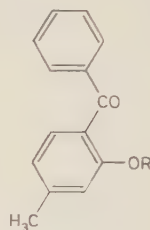
V



VI



VII



VIII

3-Hydroxy-1-methyl-4-benzoyl-benzol, 2-Hydroxy-4-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-4-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H) (E I 573; E II 201).

B. Neben 4-Hydroxy-2-methyl-benzophenon beim Erwärmen von *m*-Kresol mit Benzotrichlorid und wss. NaOH (*Hamada*, Sci. Rep. Tohoku Univ. [I] **22** [1933] 55, 59). In geringerer Menge neben 3-Methyl-fluoren-9) beim Erwärmen einer aus 2-Amino-4-methyl-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Ritchie*, J. Pr. Soc. N.S. Wales **80** [1946] 33, 39).

Gelbliche Krystalle (aus A. oder wss. Me.) (*Ha.*; *Ri.*). F: 60° (*Ha.*; *Ri.*). Mit Wasserdampf flüchtig (*Ha.*).

3-Acetoxy-1-methyl-4-benzoyl-benzol, 2-Acetoxy-4-methyl-benzophenon, 2-acetoxy-4-methylbenzophenone $C_{16}H_{14}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

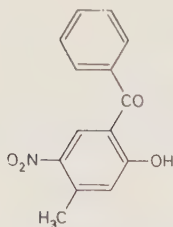
B. Aus 2-Hydroxy-4-methyl-benzophenon durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin sowie durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 230—240° (*Robertson, Waters, Jones*, Soc. **1932** 1681, 1688).

Tafeln (aus A.); F: 97°.

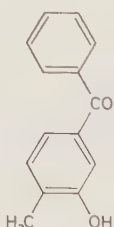
6-Nitro-3-hydroxy-1-methyl-4-benzoyl-benzol, 5-Nitro-2-hydroxy-4-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-4-methyl-5-nitrobenzophenone $C_{14}H_{11}NO_4$, Formel IX.

B. In geringerer Menge neben 2-Nitro-3-methyl-fluoren-9) beim Erwärmen einer aus 5-Nitro-2-amino-4-methyl-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Chardonnens, Perriard*, Helv. **28** [1945] 593, 597).

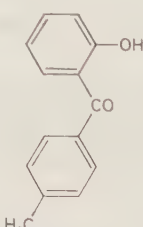
Gelbliche Nadeln (aus Eg.); F: 114,5° [kor.]]. In verd. wss. Natronlauge mit gelber Farbe mässig löslich.



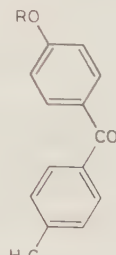
IX



X



XI



XII

2-Hydroxy-1-methyl-4-benzoyl-benzol, 3-Hydroxy-4-methyl-benzophenon, 3-hydroxy-4-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel X.

B. Durch Erwärmen einer aus 3-Amino-4-methyl-benzophenon in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Chardonnens, Schlapbach*, Helv. **29** [1946] 1413, 1418).

Nadeln (aus wss. A.); F: 132—133° [kor.]].

Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 2'-Hydroxy-4-methyl-benzophenon, 2-hydroxy-4'-methylbenzophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI (H 178).

F: 39—40° (*Kulka*, Am. Soc. **76** [1954] 5469). Der H 178 angegebene Schmelzpunkt von 61,5° bezieht sich vermutlich auf eine andere Modifikation.

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 4'-Hydroxy-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H) (H 178).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon, 4-methoxy-4'-methylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von Toluol mit 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ (*Orékhoff*, *Brouty*, Bl. [4] **47** [1930] 621, 623; *Jones*, Soc. **1936** 1854, 1861; s. a. *García Banus*, *Monche*, An. Soc. españ. **33** [1935] 655, 669).

Gelbliche Krystalle (aus A.) (*Or.*, *Br.*); Krystalle (aus PAe.) (*Ga. Ba.*, *Mo.*). F: 90—91° (*Jo.*), 89° (*Or.*, *Br.*; *Ga. Ba.*, *Mo.*). In Benzol leicht löslich (*Or.*, *Br.*).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor in 1% Wasser enthaltender Essigsäure: *Jo.*, l. c. S. 1855.

Oxim s. u.

Oxo-[4-äthoxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 4'-Äthoxy-4-methyl-benzophenon, 4-ethoxy-4'-methylbenzophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XII (R = C_2H_5).

B. Durch Erwärmen von Phenetol mit 4-Methyl-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Bachmann*, *Ferguson*, Am. Soc. **56** [1934] 2081, 2082).

Nadeln (aus A.); F: 84—85°.

Imino-[4-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-imin, (4-methoxy-4'-methylbenzhydridylidene)amine $C_{15}H_{15}NO$, Formel I (X = H).

B. Aus 4-Methyl-benzonitril und 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid (*Ramart-Lucas*, *Hoch*, Bl. [5] **5** [1938] 987, 1009).

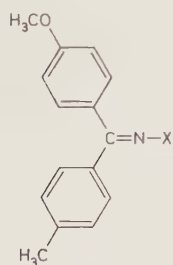
Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 61°.

Hydroxyimino-[4-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-oxim, 4-methoxy-4'-methylbenzophenone oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel I (X = OH).

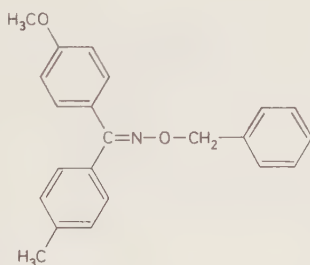
B. Aus 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon (*Orékhoff*, *Brouty*, Bl. [4] **47** [1930] 621, 623).

Prismen (aus A.); F: 126° (*Or.*, *Br.*). UV-Spektrum (A.): *Ramart-Lucas*, *Hoch*, Bl. [5] **5** [1938] 987, 994.

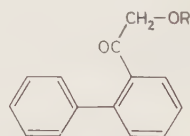
Wenig beständig (*Or.*, *Br.*).



I



II



III

Benzoyloxyimino-[4-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-methan, O-Benzyl-N-[4'-methoxy-4-methylbenzhydridyliden]-hydroxylamin, 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-[O-benzyl-oxim], 4-methoxy-4'-methylbenzophenone O-benzylloxime $C_{22}H_{21}NO_2$, Formel II.

a) 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-[O-benzyl-oxim] $C_{22}H_{21}NO_2$ vom F: 115°.

B. Aus 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon und O-Benzyl-hydroxylamin (*Ramart-Lucas*, *Hoch*, Bl. [5] **5** [1938] 987, 1005). Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-oxim mit äthanol. Natriumäthylat und mit Benzylchlorid (*Ra.-Lu.*, *Hoch*).

Krystalle (aus PAe.); F: 115° (*Ra.-Lu.*, *Hoch*, l. c. S. 997, 1005). UV-Spektrum (A.): *Ra.-Lu.*, *Hoch*, l. c. S. 994.

b) 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-[*O*-benzyl-oxim] $C_{22}H_{21}NO_2$ vom F: 71°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus PAe.); F: 71° (*Ramart-Lucas*, *Hoch*, Bl. [5] 5 [1938] 987, 1005). UV-Spektrum (A.): *Ra.-Lu.*, *Hoch*, l. c. S. 994.

2-Hydroxy-1-oxo-1-[biphenyl-(2)]-äthan, 2-Glyköl-yl-biphenyl, 2-Hydroxy-1-[biphenyl-(2)]-äthanon-(1), 2-Phenyl-phenacylalkohol, ω -Hydroxy-2-phenyl-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

2-Methoxy-1-oxo-1-[biphenyl-(2)]-äthan, 2-Methoxyacetyl-biphenyl, 2-Methoxy-1-[biphenyl-(2)]-äthanon-(1), ω -Methoxy-2-phenyl-acetophenon, 2-methoxy-2'-phenylacetophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch 15-stdg. Erwärmen einer Lösung von Methoxyacetonitril in Benzol mit Biphenyl-(2)-magnesiumjodid in Äther, anschliessendes Behandeln mit einer wss. Lösung von NH₄Cl und NH₃ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (*Bradsher*, *Schneider*, *Am. Soc.* **60** [1938] 2960).

Kp₄: 159–162°.

Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bzw. mit *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther, anschliessenden Behandeln mit wss. NH₄Cl und Behandeln des jeweiligen Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure ist 9-Phenyl-phenanthren bzw. 9-*p*-Tolyl-phenanthren erhalten worden.

4-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 6-Hydroxy-3-phenyl-acetophenon, 2'-hydroxy-5'-phenylacetophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Neben geringeren Mengen 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 4-Acetoxy-biphenyl mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 140° (*Fieser*, *Bradsher*, *Am. Soc.* **58** [1936] 1738, 1741). Durch Erhitzen von 4-Acetoxy-biphenyl mit AlCl₃ in Tetrachloräthan auf 140° (*Cheetham*, *Hey*, *Soc.* **1937** 770).

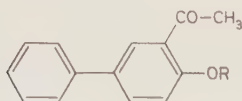
Prismen (aus PAe.); F: 61,5–62° (*Ch.*, *Hey*), 61–62° (*Fie.*, *Br.*).

Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid bis auf 180° wird 4-Oxo-2-methyl-6-phenyl-3-acetyl-4*H*-chromen erhalten (*Ch.*, *Hey*).

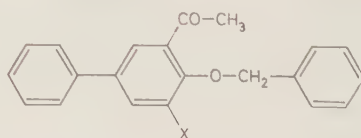
4-Methoxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[4-Methoxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 6-Methoxy-3-phenyl-acetophenon, 2'-methoxy-5'-phenylacetophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

B. In geringerer Menge neben 1-[4'-Methoxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Acetylchlorid und AlCl₃ in Tetrachloräthan oder Nitrobenzol unterhalb 20° sowie in Schwefelkohlenstoff bei Siedetemperatur (*Fieser*, *Bradsher*, *Am. Soc.* **58** [1936] 1738, 1741). Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) mit Methyljodid und K₂CO₃ in Aceton (*Cheetham*, *Hey*, *Soc.* **1937** 770).

Tafeln (aus wss. Me.) (*Fie.*, *Br.*). F: 62–63° (*Fie.*, *Br.*), 62° (*Ch.*, *Hey*).



IV



V

4-Benzyl-oxo-3-acetyl-biphenyl, 1-[4-Benzyl-oxo-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 6-Benzyl-oxo-3-phenyl-acetophenon, 2'-(benzyl-oxo)-5'-phenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel V (X = H).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) mit äthanol. Natriumäthylat und anschliessendes Erhitzen mit Benzylchlorid (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 2109458 [1936]).

Krystalle (aus Bzl.); F: 136–137,5°.

4-Hydroxy-3-[1-semicarbazono-äthyl]-biphenyl, 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon, 6-Hydroxy-3-phenyl-acetophenon-semicarbazon, 2'-hydroxy-5'-phenylacetophenone semicarbazone $C_{15}H_{15}N_3O_2$, Formel VI.

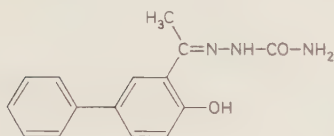
B. Aus 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) (Fieser, Bradsher, Am. Soc. **58** [1936] 1738, 1741).

Gelbe Krystalle; F: $>270^\circ$.

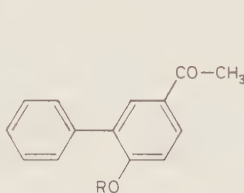
5-Chlor-4-benzyloxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[5-Chlor-4-benzyloxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 5-Chlor-6-benzyloxy-3-phenyl-acetophenon, 2'-(benzyloxy)-3'-chloro-5'-phenylacetophenone $C_{21}H_{17}ClO_2$, Formel V (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[5-Chlor-4-hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) (nicht näher beschrieben) mit äthanol. Natriumäthylat und anschliessendes Erhitzen mit Benzylchlorid (Dow Chem. Co., U.S.P. 2109458 [1936]).

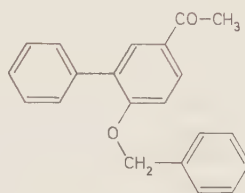
Krystalle (aus A.); F: $91-92^\circ$.



VI



VII



VIII

6-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 4-Hydroxy-3-phenyl-acetophenon, 4'-hydroxy-3'-phenylacetophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H) (E II 202).

B. Durch Erhitzen von 2-Acetoxy-biphenyl mit $AlCl_3$ auf 160° (Harris, Pierce, Am. Soc. **62** [1940] 2223; vgl. E II 202).

F: $167-168,5^\circ$ [unkorr.].

6-Methoxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[6-Methoxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 4-Methoxy-3-phenyl-acetophenon, 4'-methoxy-3'-phenylacetophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3) (E II 202).

B. Aus 2-Methoxy-biphenyl durch Erwärmen mit Acetanhydrid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 535), durch Erhitzen mit Acetanhydrid und 85%ig. wss. Phosphorsäure (Kosak, Hartough, Am. Soc. **69** [1947] 3144) sowie durch Erwärmen mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Slotta, Nold, B. **68** [1935] 2226, 2229; vgl. E II 202).

Krystalle (aus Bzn. oder PAe.); F: $91,5-92^\circ$ (Sl., Nold), $90-90,5^\circ$ (Ha., Ch.).

6-Benzyloxy-3-acetyl-biphenyl, 1-[6-Benzyloxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1), 4-Benzyl-oxy-3-phenyl-acetophenon, 4'-(benzyloxy)-3'-phenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) mit äthanol. Natriumäthylat und anschliessendes Erhitzen mit Benzylchlorid (Dow Chem. Co., U.S.P. 2109458 [1936]).

Kp₃: $180-182^\circ$. D₄²⁰: 1,129.

4'-Hydroxy-4-acetyl-biphenyl, 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[4-Hydroxy-phenyl]-acetophenon, 4'-(p-hydroxyphenyl)acetophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H).

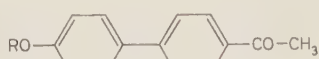
B. Neben 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 4-Acetoxy-biphenyl mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 140° (Fieser, Bradsher, Am. Soc. **58** [1936] 1738, 1741). Durch Erwärmen von 1-[4'-Methoxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit wss. HBr (48%ig) und Essigsäure (Fusco, Renieri, G. **78** [1948] 435, 443).

Krystalle (aus Bzl. oder wss. A.); F: $206-207^\circ$ (Fie., Br.), 206° (Fu., Re.).

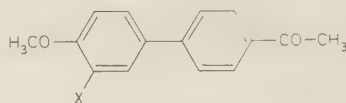
4'-Methoxy-4-acetyl-biphenyl, 1-[4'-Methoxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[4-Methoxy-phenyl]-acetophenon, 4'-(p-methoxyphenyl)acetophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Neben 1-[4-Methoxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan oder Nitrobenzol unterhalb 20° sowie in Schwefelkohlenstoff bei Siedetemperatur (*Fieser, Bradsher, Am. Soc. 58 [1936] 1738, 1741*; s. a. *Johnson, Gutsche, Offenbauer, Am. Soc. 68 [1946] 1648*; *Fusco, Renieri, G. 78 [1948] 435, 441*).

Krystalle (aus Me., Isopropylalkohol oder wss. Eg.); F: 153—154° (*Fie., Br.*), 153—154° [korrr.] (*Jo., Gu., Off.*), 153° (*Fu., Re.*).



IX



X

3'-Chlor-4'-methoxy-4-acetyl-biphenyl, 1-[3'-Chlor-4'-methoxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-acetophenon, 4'-(3-chloro-4-methoxy-phenyl)acetophenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel X ($X = Cl$).

B. Durch Behandeln von 3-Chlor-4-methoxy-biphenyl mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fieser, Bradsher, Am. Soc. 58 [1936] 1738, 1740*).

Nadeln (aus A.); F: 109—110°.

3'-Brom-4'-methoxy-4-acetyl-biphenyl, 1-[3'-Brom-4'-methoxy-biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-acetophenon, 4'-(3-bromo-4-methoxy-phenyl)acetophenone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel X ($X = Br$).

B. Durch Behandeln von 3-Brom-4-methoxy-biphenyl mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fieser, Bradsher, Am. Soc. 58 [1936] 1738, 1741*).

Tafeln (aus Me.); F: 97—98°.

2-Hydroxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 4-Glykolyl-biphenyl, 2-Hydroxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-Phenyl-phenacylalkohol, ω-Hydroxy-4-phenyl-acetophenon, 2-hydroxy-4'-phenylacetophenone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI ($R = H$) auf S. 1306.

B. Durch Erwärmen von Essigsäure-[4-phenyl-phenacylester] mit Äthanol. H_2SO_4 (*Allen, Ball, Canad. J. Res. 7 [1932] 643*). Durch Erhitzen von Buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], von Valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] oder von anderen Carbonsäure-[4-phenyl-phenacylestern] mit wss. H_2SO_4 und Aceton (*Barger, Martin, Mitchell, Soc. 1938 1685, 1688*).

Krystalle (aus A.) (*Allen, Ball; Bar., Ma., Mi.*). F: 132° [korrr.; nach Sintern bei 130°] (*Bar., Ma., Mi.*), 129° (*Criegee, Klonk, A. 564 [1949] 1, 7*), 123—128° (*Allen, Ball*). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser fast unlöslich (*Allen, Ball*).

Phenylcarbamoyl-Derivat (F: 186—187°) und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 222° bis 223° [Zers.]); *Allen, Ball*.

2-Formyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Formyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Ameisensäure-[4-phenyl-phenacylester], ω-Formyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(formyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{15}H_{12}O_3$, Formel XI ($R = CHO$) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natriumformiat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky, Am. Soc. 52 [1930] 3715, 3719*).

Krystalle; F: 74°.

2-Acetoxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Acetoxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Essigsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω-Acetoxy-4-phenyl-acetophenon, 2-acetoxy-4'-phenylacetophenone $C_{16}H_{14}O_3$, Formel XI ($R = CO-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) durch Erhitzen mit Natriumacetat in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky, Am. Soc. 52 [1930] 3715, 3719*) sowie durch Erwärmen mit Kaliumacetat in wss. Äthanol unter Zusatz von Essigsäure (*Allen, Ball, Canad. J. Res. 7 [1932] 643*). Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit

Acetylchlorid (*Allen, Ball*).

Krystalle (aus A.) (*Allen, Ball*). F: 111° (*Dr., Br.; Allen, Ball*), 110,5–111° (*Kirchner, Prater, Haagen-Smit*, Ind. eng. Chem. Anal. **18** [1946] 31), 110–111° (*Whitmore et al.*, Am. Soc. **69** [1947] 1551).

2-Chloracetoxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Chloracetoxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Chloressigsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Chloracetoxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(chloroacetoxy)-4'-phenylacetophenone $C_{16}H_{13}ClO_3$, Formel XI
(R = CO-CH₂Cl).

B. Durch Erhitzen von Natrium-chloracetat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle; F: 116°.

2-Propionyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Propionyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Propionyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(propionyloxy)acetophenone $C_{17}H_{16}O_3$, Formel XI
(R = CO-C₂H₅).

B. Aus Natrium-propionat analog Chloressigsäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle (*Dr., Br.*). F: 102–103° (*Kirchner, Prater, Haagen-Smit*, Ind. eng. Chem. Anal. **18** [1946] 31), 102° (*Dr., Br.*), 99,5–101° (*Gilman et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 922, 925).

2-Butyryloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Butyryloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Butyryloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(butyryloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{18}H_{18}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₂-C₂H₅).

B. Aus Natrium-butytrat analog Chloressigsäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle (aus wss. A.) (*Kögl, Sparenburg*, R. **59** [1940] 1180, 1196). F: 97° (*Dr., Br.; Kögl, Sp.*), 89° (*Weizmann, Bergmann, Haskelberg*, Chem. and Ind. **1937** 587, 589), 83,5–84° (*Owen, Sultanbawa*, Soc. **1949** 3089, 3098), 82° (*Barger, Martin, Mitchell*, Soc. **1938** 1685, 1688; *Kirchner, Prater, Haagen-Smit*, Ind. eng. Chem. Anal. **18** [1946] 31), 81,5–82° (*Morton et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 2224, 2228), 80–80,3° (*Bailey*, Am. Soc. **69** [1947] 575).

(±)-2-[2-Fluor-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Fluor-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-fluorobutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{17}FO_3$, Formel XI
(R = CO-CHF-C₂H₅).

B. Aus (±)-2-Fluor-buttersäure (*Bockemüller*, A. **506** [1933] 20, 47).

Krystalle (aus A.); F: 91,5°.

(±)-2-[3-Fluor-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[3-Fluor-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-3-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-3-fluorobutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{17}FO_3$, Formel XI
(R = CO-CH₂-CHF-CH₃), und 2-[4-Fluor-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[4-Fluor-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], 4-fluorobutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{17}FO_3$, Formel XI
(R = CO-CH₂-CH₂-CH₂F).

Eine Verbindung (Krystalle [aus Bzn. oder Me.]; F: 92°), der eine dieser beiden Formeln zukommt, ist aus einem Gemisch von (±)-3-Fluor-buttersäure und 4-Fluor-buttersäure (s. E III 2 621) erhalten worden (*Bockemüller*, A. **506** [1933] 20, 45).

(±)-2-[2-Brom-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Brom-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Brom-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-bromobutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{17}BrO_3$, Formel XI
(R = CO-CHBr-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[2-brom-butytrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Lundquist*, Am. Soc. **60** [1938] 2000).

F: 103,5–104°.

2-Isobutyryloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Isobutyryloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Isobuttersäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Isobutyryloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(isobutyryloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{18}H_{18}O_3$, Formel XI
($R = CO-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erhitzen von Isobuttersäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. HCl (*Jansen*, J. biol. Chem. **176** [1948] 657, 660, 661; s. a. *Snell, McElwain*, Am. Soc. **55** [1933] 416, 418).

Krystalle (aus wss. A.) (*Ja.*). F: 88–90° (*Ja.*), 89° (*Birrell*, Am. Soc. **57** [1935] 893; *Kirchner, Prater, Haagen-Smit*, Ind. eng. Chem. Anal. **18** [1946] 31), 88,5° (*Sn., McE.*), 88° (*Barger, Martin, Mitchell*, Soc. **1938** 1685, 1688).

2-Valeryloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Valeryloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Valeryloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(valeryloxy)acetophenone $C_{19}H_{20}O_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_3-CH_3$).

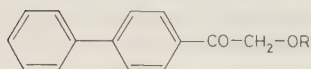
B. Durch Erhitzen von Natrium-valerat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle (aus wss. A. oder wss. Acn.) (*Kögl, Sparenburg*, R. **59** [1940] 1180, 1196; *Mozingo et al.*, Am. Soc. **65** [1943] 1013, 1015). F: 69° (*Haagen-Smit et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1646, 1648; *Kirchner, Prater, Haagen-Smit*, Ind. eng. Chem. Anal. **18** [1946] 31), 68° (*Barger, Martin, Mitchell*, Soc. **1938** 1685, 1688), 67–68° (*Mo. et al.*), 63,5° (*Dr., Br.*), 63–63,5° (*Kögl, Sp.*), 62–63° (*Nesty, Marvel*, Am. Soc. **59** [1937] 2662, 2665).

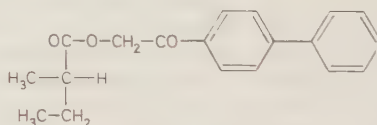
2-[5-Jod-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[5-Jod-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 5-Jod-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], 5-iodovaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{19}IO_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_3-CH_2I$).

B. Aus Natrium-[5-jod-valerat] analog Valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Kögl, de Man*, Z. physiol. Chem. **269** [1941] 81, 89).

Krystalle; F: 99–100° [unkorr.].



XI



XII

2-[2-Methyl-butryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2-Methyl-butryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2-Methyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{19}H_{20}O_3$.

a) (*S*)-2-Methyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (*S*)-2-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_3$, Formel XII.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (*S*)-2-Methyl-buttersäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Kögl, Erxleben*, Z. physiol. Chem. **227** [1934] 51, 70, 71).

Tafeln (aus A. oder wss. A.); F: 71°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,2° [wss. A.; $c = 3,5$].

b) ($\pm$)-2-Methyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], ($\pm$)-2-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_3$, Formel XII + Spiegelbild.

B. Aus ($\pm$)-2-Methyl-buttersäure (*Drake, Veitch*, Am. Soc. **57** [1935] 2623; *Barger, Martin, Mitchell*, Soc. **1938** 1685, 1688).

Blättchen (*Ba., Ma., Mi.*). F: 71° (*Ba., Ma., Mi.*), 70,6° (*Dr., Ve.*).

2-Isovaleryloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Isovaleryloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Isovaleryloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(isovaleryloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{19}H_{20}O_3$, Formel XI
($R = CO-CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erhitzen von Natrium-isovalerat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Blättchen (*Barger, Martin, Mitchell*, Soc. **1938** 1685, 1688). F: 79–79,5° (*Ng, Webb, Kepner*, Anal. Chem. **28** [1956] 1975), 76° (*Dr., Br.; Ba., Ma., Mi.; Martin, Mitchell*, Soc. **1940** 1155, 1157), 74–74,3° (*Haagen-Smit et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1646, 1648).

2-Pivaloyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Pivaloyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Pivalinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Pivaloyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(pivaloyloxy)acetophenone $C_{19}H_{20}O_3$, Formel XI (R = CO-C(CH₃)₃).

B. Aus Pivalinsäure (Barger, Martin, Mitchell, Soc. 1938 1685, 1688; Kirchner, Prater, Haagen-Smit, Ind. eng. Chem. Anal. 18 [1946] 31).

Nadeln (Ba., Ma., Mi.). F: 114° [korr.] (Ba., Ma., Mi.), 113,1–114° (Ki., Pr., Haagen-Smit.).

2-Hexanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Hexanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Hexansäure-[4-phenyl-phenacylester], Capronsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Hexanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(hexanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-[CH₂]₄-CH₃).

B. Durch Erhitzen von Natrium-hexanoat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Drake, Bronitsky, Am. Soc. 52 [1930] 3715, 3719; Wrede, Rothhaas, B. 67 [1934] 739; Z. physiol. Chem. 226 [1934] 95, 97, 102).

Krystalle (aus wss. A.) (Wr., Ro.). F: 70,8–71° (Haagen-Smit et al., Am. Soc. 67 [1945] 1646, 1649), 69–70° (Wr., Ro.), 69° (Kögl et al., Z. physiol. Chem. 279 [1943] 121, 132), 65° (Dr., Br.).

(±)-2-[2-Methyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Methyl-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-methylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(CH₃)-CH₂-C₂H₅).

B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[2-methyl-valerat] in Wasser mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (Wrede, Rothhaas, B. 67 [1934] 739; Z. physiol. Chem. 226 [1934] 95, 97, 102).

Krystalle (aus wss. A.) (Wr., Ro.). F: 64–65° (Magnani, McElvain, Am. Soc. 60 [1938] 813, 819), 62,5–63° (Quebedeaux et al., Am. Soc. 65 [1943] 767, 769), 46° (Wr., Ro., B. 67 740; Z. physiol. Chem. 226 97).

2-[4-Methyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[4-Methyl-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], Isocapronsäure-[4-phenyl-phenacylester], 4-methylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₂-CH₂-CH(CH₃)₂).

B. Aus Natrium-[4-methyl-valerat] analog (±)-2-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Wrede, Rothhaas, B. 67 [1934] 739; Z. physiol. Chem. 226 [1934] 95, 97, 102; s. a. Drake, Sweeney, Am. Soc. 54 [1932] 2059).

Krystalle (aus A. oder wss. A.) (Dr., Sw.; Wr., Ro.; Kögl et al., Z. physiol. Chem. 279 [1943] 121, 132). F: 70–70,5° (Haagen-Smit et al., Am. Soc. 67 [1945] 1646, 1648), 70° (Dr., Sw.), 69–70° (Wr., Ro.), 69° (Kögl et al.).

(±)-2-[3-Methyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[3-Methyl-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-3-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-3-methylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₂-CH(CH₃)-C₂H₅).

B. Aus (±)-Natrium-[3-methyl-valerat] analog (±)-2-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Wrede, Rothhaas, B. 67 [1934] 739; Z. physiol. Chem. 226 [1934] 95, 97, 102).

Krystalle (aus wss. A.); F: 47°.

2-[2-Äthyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2-Äthyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2-Äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], 2-ethylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(C₂H₅)₂).

B. Aus Natrium-[2-äthyl-butyrat] analog (±)-2-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Wrede, Rothhaas, B. 67 [1934] 739; Z. physiol. Chem. 226 [1934] 95, 98, 102).

Krystalle (aus wss. A.); F: 77,5° (Wr., Ro., B. 67 740), 75,5° (Wr., Ro., Z. physiol. Chem. 226 98).

2-[2.2-Dimethyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2.2-Dimethyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2.2-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], 2,2-dimethylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI
(R = CO-C(CH₃)₂-C₂H₅) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natrium-[2.2-dimethyl-butyrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky, Am. Soc. 52* [1930] 3715, 3719; *Wrede, Rothhaas, B. 67* [1934] 739; *Z. physiol. Chem. 226* [1934] 95, 98, 102).

Krystalle (aus wss. A.) (*Wr., Ro.*). F: 86,5° (*Dr., Br.; Wr., Ro.*).

2-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 3.3-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], 3,3-dimethylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI
(R = CO-CH₂-C(CH₃)₃) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natrium-[3.3-dimethyl-butyrat] in Wasser mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (*Wrede, Rothhaas, B. 67* [1934] 739; *Z. physiol. Chem. 226* [1934] 95, 98, 102).

Krystalle (aus wss. A.); F: 92°.

(±)-2-[2.3-Dimethyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2.3-Dimethyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2.3-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2,3-dimethylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI
(R = CO-CH(CH₃)-CH(CH₃)₂) auf S. 1306.

B. Aus (±)-Natrium-[2.3-dimethyl-butyrat] analog 3.3-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Wrede, Rothhaas, B. 67* [1934] 739; *Z. physiol. Chem. 226* [1934] 95, 98, 102).

Krystalle (aus wss. A.) (*Wr., Ro.*). F: 73,5° (*Wr., Ro.*), 73° (*Kögl et al., Z. physiol. Chem. 279* [1943] 121, 132).

2-Heptanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Heptanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Heptansäure-[4-phenyl-phenacylester], Önanthsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω-Heptanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(heptanoyloxy)-4'-phenyl-acetophenone $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-[CH₂]₅-CH₃) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natrium-heptanoat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky, Am. Soc. 52* [1930] 3715, 3719; *Sutter, Schlittler, Helv. 30* [1947] 2102, 2107).

Krystalle (*Dr., Br.*). F: 64,5–65° (*Su., Sch.*), 62° (*Dr., Br.*).

2-[7-Chlor-heptanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[7-Chlor-heptanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 7-Chlor-heptansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 7-chloroheptanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{23}ClO_3$, Formel XI
(R = CO-[CH₂]₅-CH₂Cl) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-[7-chlor-heptanoat-(1)] und 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (*Joyce, Hanford, Harmon, Am. Soc. 70* [1948] 2529, 2531).

F: 73–75°.

(±)-2-[2-Methyl-hexanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Methyl-hexanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Methyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-methylhexanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI
(R = CO-CH(CH₃)-[CH₂]₃-CH₃) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[2-methyl-hexanoat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Sutter, Schlittler, Helv. 30* [1947] 2102, 2107).

F: 55–56°.

2-[5-Methyl-hexanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[5-Methyl-hexanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacylester], 5-methylhexanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI
(R = CO-[CH₂]₃-CH(CH₃)₂) auf S. 1306.

B. Durch Erwärmen des Kalium-Salzes bzw. des Natrium-Salzes der 2-Methyl-hexansäure-(6) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol bzw. in wss. Äthanol

(Kondo, Suzuki, B. **69** [1936] 2459, 2471; Suzuki, J. pharm. Soc. Japan **56** [1936] 841, 855; Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

Krystalle (aus A.) (Ko., Suz.; -Suz.). F: 77° (Ko., Suz.; Suz.), 75,5–76° (Sutter, Sch., l. c. S. 2107).

(±)-2-[3-Methyl-hexanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[3-Methyl-hexanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-3-Methyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester], (–)-3-methylhexanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-C₂H₅) auf S. 1306.

B. Aus (±)-Natrium-[3-methyl-hexanoat] analog (±)-2-Methyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] (S. 1308) (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 61–62° (Quebedeaux et al., Am. Soc. **65** [1943] 767, 769), 51–52° (Su., Sch., l. c. S. 2107).

(±)-2-[4-Methyl-hexanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[4-Methyl-hexanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-3-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester], (–)-4-methylhexanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-C₂H₅) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (–)-3-Methyl-hexansäure-(6) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 56,5–57°.

(±)-2-[2-Äthyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Äthyl-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Äthyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-ethylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(C₂H₅)-CH₂-C₂H₅) auf S. 1306.

B. Aus (±)-Natrium-[2-äthyl-valerat] analog (±)-3-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 62,5–63°.

2-[2,3-Dimethyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2,3-Dimethyl-valeryl-oxo]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2,3-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 2,3-dimethylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(CH₃)-CH(CH₃)-C₂H₅) auf S. 1306.

Opt.-inakt. 2-[2,3-Dimethyl-valeryloxy]-1-biphenyl-(4)-äthanon-(1) $C_{21}H_{24}O_3$ vom F: 46°.

B. Aus dem Natrium-Salz von nicht näher bezeichneter opt.-inakt. 2,3-Dimethyl-valeriansäure analog (±)-3-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 45–46°.

(±)-2-[3-Methyl-2-äthyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[3-Methyl-2-äthyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-3-Methyl-2-äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (–)-2-ethyl-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(C₂H₅)-CH(CH₃)₂) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (±)-3-Methyl-2-äthyl-buttersäure ((±)-2-Iso-propyl-buttersäure) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 65,5–66,5°.

(±)-2-[2,4-Dimethyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2,4-Dimethyl-valeryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2,4-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (–)-2,4-dimethylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI (R = CO-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)₂) auf S. 1306.

B. Aus (±)-Natrium-[2,4-dimethyl-valerat] analog (±)-3-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Sutter, Schlittler, Helv. **30** [1947] 2102, 2107).

F: 80–81°.

2-[3.3-Dimethyl-valeryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[3.3-Dimethyl-valeryl-oxo]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 3.3-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 3,3-dimethylvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI ($R = CO-CH_2-C(CH_3)_2-C_2H_5$) auf S. 1306.

B. Aus 3.3-Dimethyl-valeriansäure (Drake, Kline, Rose, Am. Soc. **56** [1934] 2076, 2078).

F: 74°.

2-[2-Methyl-2-äthyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2-Methyl-3-äthyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2-Methyl-2-äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], 2-ethyl-2-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI ($R = CO-C(C_2H_5)_2-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus 2-Methyl-2-äthyl-buttersäure (Drake, Kline, Rose, Am. Soc. **56** [1934] 2076, 2078).

F: 76°.

(±)-2-[2.3.3-Trimethyl-butyryloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2.3.3-Trimethyl-butyryloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2.3.3-Trimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2,3,3-trimethylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_3$, Formel XI ($R = CO-CH(CH_3)-C(CH_3)_3$) auf S. 1306.

B. Aus (±)-2.3.3-Trimethyl-buttersäure (Drake, Kline, Rose, Am. Soc. **56** [1934] 2076, 2078).

F: 68,5°.

2-Octanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Octanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Octansäure-[4-phenyl-phenacylester], Caprylsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], ω -Octanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(octanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{22}H_{26}O_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_6-CH_3$) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natrium-octanoat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Drake, Bronitsky, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Tafeln (aus Me.) (Cruickshank, Raistrick, Robinson, Soc. **1938** 2056, 2061). F: 67° (Dr., Br.; Cr., Rai., Ro., l. c. S. 2060; Haagen-Smit et al., Am. Soc. **67** [1945] 1646, 1648).

(±)-2-[2-Äthyl-hexanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-2-[2-Äthyl-hexanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), (±)-2-Äthyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-ethylhexanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{22}H_{26}O_3$, Formel XI ($R = CO-CH(C_2H_5)-[CH_2]_3-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus (±)-2-Äthyl-hexansäure-(1) (Weizmann, Bergmann, Haskelberg, Chem. and Ind. **1937** 587, 589).

Krystalle (aus PAe.) (Wei., Be., Ha.). F: 53–54° (Magnani, McElvain, Am. Soc. **60** [1938] 813, 819, 49,5–50° (Wei., Be., Ha.).

2-Nonanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Nonanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester], Pelargonsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Nonanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(nonanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{23}H_{28}O_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_7-CH_3$) auf S. 1306.

B. Durch Erhitzen von Natrium-nonanoat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Pfau, Helv. **15** [1932] 1267, 1270; Price, Griffith, Am. Soc. **62** [1940] 2884).

Krystalle (aus wss. A. oder A.); F: 70,8–71,3° (Pr., Gr.), 71° (Pfau).

2-Undecanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Undecanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Undecansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Undecanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(undecanoyloxy)acetophenone $C_{25}H_{32}O_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_9-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-undecanoat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Price, Griffith, Am. Soc. **62** [1940] 2884).

Krystalle (aus wss. A.); F: 79,5–80°.

2-Lauroyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Lauroyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Laurinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Lauroyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(lauroyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{26}H_{34}O_3$, Formel XI
($R = CO-[CH_2]_{10}-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-laurat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1310) (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

F: 86° (*Gilman, Ford*, Iowa Coll. J. **13** [1938/39] 135, 137), 84° (*Dr., Br.*).

2-Tridecanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Tridecanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Tridecansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Tridecanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(tridecanoyloxy)acetophenone $C_{27}H_{36}O_3$, Formel XI
($R = CO-[CH_2]_{11}-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-tridecanoat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1310) (*Price, Griffith*, Am. Soc. **62** [1940] 2884).

Kristalle (aus A.); F: $86,5-87^\circ$.

2-Myristoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Myristoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Myristinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Myristoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(myristoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{28}H_{38}O_3$, Formel XI
($R = CO-[CH_2]_{12}-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-myristat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1310) (*Gilman, Ford*, Iowa Coll. J. **13** [1938/39] 135, 137).

F: 90° .

2-Pentadecanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Pentadecanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Pentadecansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Pentadecanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(pentadecanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{29}H_{40}O_3$, Formel XI ($R = CO-[CH_2]_{13}-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-pentadecanoat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1310) (*Price, Griffith*, Am. Soc. **62** [1940] 2884).

Kristalle (aus A.); F: $91,3-91,8^\circ$.

2-Palmitoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Palmitoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Palmitinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Palmitoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(palmitoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{30}H_{42}O_3$, Formel XI
($R = CO-[CH_2]_{14}-CH_3$) auf S. 1306.

B. Aus Natrium-palmitat analog Nonansäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1310) (*Gilman, Ford*, Iowa Coll. J. **13** [1938/39] 135, 137).

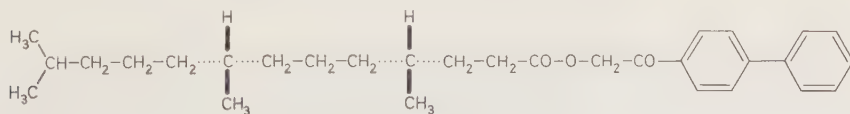
F: 95° (*Thannhauser, Benotti*, Z. physiol. Chem. **253** [1938] 217, 219), 94° (*Gi., Ford*), $93-94^\circ$ (*Rao, Manjunath*, J. Indian chem. Soc. **12** [1935] 611, 612).

2-[4.8.12-Trimethyl-tridecanoyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[4.8.12-Trimethyl-tridecanoyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{30}H_{42}O_3$.

(6R:10R)-2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13)-[4-phenyl-phenacylester], (4R:8R)-4,8,12-trimethyltridecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{30}H_{42}O_3$, Formel XIII.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (6R:10R)-2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13)¹⁾ in Wasser mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (*Fernholz*, Am. Soc. **60** [1938] 700, 704).

Blättchen (aus A.); F: 49° ; $[\alpha]_D^{24}$: $-8,7^\circ$ [$CHCl_3$; c = 1].



XIII

¹⁾ Über die Konfiguration dieser E III 2 982 als „opt.-akt. 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13) aus α -Tocopherol“ bezeichneten Säure s. E III 7 4385.

2-Heptadecanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Heptadecanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Heptadecansäure-[4-phenyl-phenacylester], Margarinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Heptadecanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(heptadecanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{31}H_{44}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{15}-CH_3$).

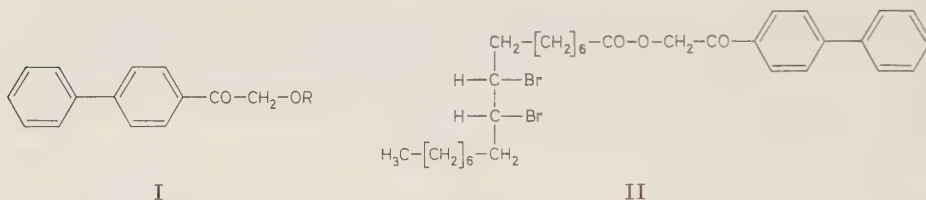
B. Durch Erhitzen von Natrium-heptadecanoat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Price, Griffith, Am. Soc. **62** [1940] 2884).

Kristalle (aus A.); F: 95,3–95,8°.

2-Stearoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Stearoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Stearinsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Stearoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(stearoyloxy)acetophenone $C_{32}H_{46}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{16}-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Natrium-stearat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Drake, Bronitsky, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

F: 98° (Thannhauser, Benotti, Z. physiol. Chem. **253** [1938] 217, 219), 97° (Gilman, Ford, Iowa Coll. J. **13** [1938/39] 135, 137), 95,5–96,5° (Rao, Manjunath, J. Indian chem. Soc. **12** [1935] 611, 612), 91° (Dr., Br.).



9.10-Dibrom-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{32}H_{44}Br_2O_3$.

Die Zuordnung der Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren ist im Hinblick auf die Konfiguration von Elaidinsäure-dibromid (E III 2 1048) und von Ölsäure-dibromid (E III 2 1048) erfolgt.

a) ($\pm$)-**erythro-9.10-Dibrom-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester]**, ($\pm$)-erythro-9,10-dibromooctadecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{32}H_{44}Br_2O_3$, Formel II – Spiegelbild.

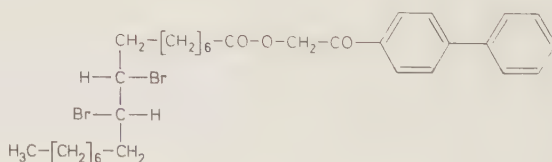
B. Aus Elaidinsäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1315) und Brom (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **37** [1934] 474).

Kristalle; F: 74°.

b) ($\pm$)-**threo-9.10-Dibrom-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester]**, ($\pm$)-threo-9,10-dibromooctadecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{32}H_{44}Br_2O_3$, Formel III – Spiegelbild.

B. Aus Ölsäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1315) und Brom (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **37** [1934] 474).

Kristalle; F: 53,5°.



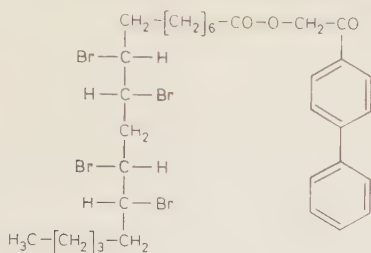
9.10.12.13-Tetrabrom-octadecansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{32}H_{42}Br_4O_3$.

($\pm$)-**9_F.10_F.12_F.13_F-Tetrabrom-octadecansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester]**, ($\pm$)-threo-threo-9,10,12,13-tetrabromooctadecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{32}H_{42}Br_4O_3$ vom F: 108°, Formel IV + Spiegelbild oder/und Formel V + Spiegelbild.

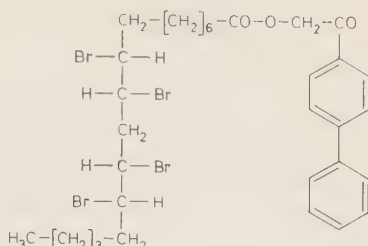
B. Durch Erhitzen des Kalium-Salzes der 9_F.10_F.12_F.13_F-Tetrabrom-octadecansäure-(1) vom F: 115° (threo-threo-9.10.12.13-Tetrabrom-stearinsäure [E III 2 1048]) mit

2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol unter Stickstoff (*Kass, Nichols, Burr, Am. Soc. 64 [1942] 1061*).

Krystalle (aus Acn.); F: 107–108°.



IV



V

2-Docosanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Docosanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Docosansäure-[4-phenyl-phenacylester], Behensäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Docosanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(docosanoyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{36}H_{54}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{20}-CH_3$).

B. Aus Docosansäure (*Rao, Manjunath, J. Indian chem. Soc. 12 [1935] 611, 612*).

F: 101–102°.

2-Tetracosanoyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Tetracosanoyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Tetracosansäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Tetracosanoyloxy-4-phenyl-acetophenon, 4'-phenyl-2-(tetracosanoyloxy)acetophenone $C_{38}H_{58}O_3$, Formel I ($R = CO-[CH_2]_{22}-CH_3$).

Über vermutlich überwiegend aus dieser Verbindung bestehende, aus Lignocerinsäure von ungewisser Einheitlichkeit erhaltene Präparate (Lignocerinsäure-[4-phenyl-phenacylester]) vom F: 105° und vom F: 102–103° s. *Rao, Manjunath, J. Indian chem. Soc. 12 [1935] 611, 612; Thannhauser, Benotti, Z. physiol. Chem. 253 [1938] 217, 219*.

2-Acryloyloxy-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Acryloyloxy-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), Acrylsäure-[4-phenyl-phenacylester], ω -Acryloyloxy-4-phenyl-acetophenon, 2-(acryloyloxy)-4'-phenylacetophenone $C_{17}H_{14}O_3$, Formel I ($R = CO-CH=CH_2$).

B. Aus Acrylsäure (*Haagen-Smit et al., Am. Soc. 67 [1945] 1646, 1649*).

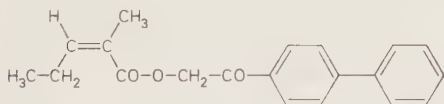
F: 109–110° [unter Orangefärbung].

2-[2-Methyl-penten-(2)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-Methyl-penten-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{20}H_{20}O_3$.

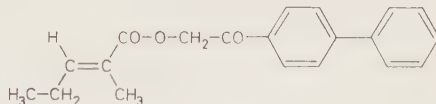
a) **2-Methyl-penten-(2c)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 2-methylpent-2c-enoic acid 4-phenylphenacyl ester** $C_{20}H_{20}O_3$, Formel VI.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der 2-Methyl-penten-(2c)-säure-(1) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Lucas, Prater, Am. Soc. 59 [1937] 1682, 1684*).

F: 44,5–45,8°.



VI



VII

b) **2-Methyl-penten-(2t)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 2-methylpent-2t-enoic acid 4-phenylphenacyl ester** $C_{20}H_{20}O_3$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der 2-Methyl-penten-(2t)-säure-(1) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Lucas, Prater, Am. Soc. 59 [1937] 1682, 1684*).

F: 90–91°.

2-[2-Isopropyl-acryloyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2-[2-Isopropyl-acryloyloxy]-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 2-Isopropyl-acrylsäure-[4-phenyl-phenacylester], 2-isopropylacrylic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{20}O_3$, Formel I
($R = CO-C(=CH_2)-CH(CH_3)_2$) auf S. 1312.

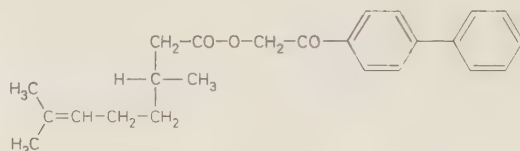
B. Aus 2-Isopropyl-acrylsäure (Kögl *et al.*, Z. physiol. Chem. **279** [1943] 121, 136).
Krystalle (aus wss. A.); F: 76–77°.

2-[3,7-Dimethyl-octen-(6)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2,6-Dimethyl-octen-(2)-säure-(8)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{24}H_{28}O_3$.

(*R*)-2,6-Dimethyl-octen-(2)-säure-(8)-[4-phenyl-phenacylester], (*R*)-Citronellsäure-[4-phenyl-phenacylester], (*R*)-3,7-dimethyloct-6-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{24}H_{28}O_3$, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen von (*R*)-Citronellsäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) und wss. äthanol. NaOH (Penfold, Ramage, Simonsen, J. Pr. Soc. N.S. Wales **68** [1934] 80, 87).

Nadeln (aus Me.); F: 37°.



VIII

2-[Undecen-(9)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Undecen-(2)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester], undec-9-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{25}H_{30}O_3$, Formel I
($R = CO-[CH_2]_7-CH=CH-CH_3$) auf S. 1312.

Undecen-(2)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{25}H_{30}O_3$ vom F: 66°.

B. Aus Undecen-(2)-säure-(11) (F: 3–3,5°) (Collaud, Helv. **26** [1943] 1064, 1069).
Krystalle (aus A.); F: 65–66°.

2-[Undecen-(6)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Undecen-(5)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester], undec-6-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{25}H_{30}O_3$, Formel I
($R = CO-[CH_2]_4-CH=CH-[CH_2]_3-CH_3$) auf S. 1312.

Undecen-(5)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{25}H_{30}O_3$ vom F: 41°.

B. Aus Undecen-(5)-säure-(11) ($K_{P_{0,15}}: 130–134^\circ$) (Ahmad, Strong, Am. Soc. **70** [1948] 1699).

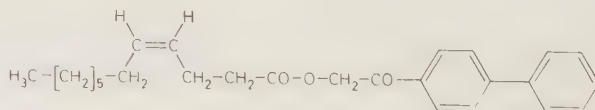
F: 41°.

2-[Dodecen-(4)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Dodecen-(4)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{26}H_{32}O_3$.

Dodecen-(4c)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], Lindersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], dodec-4c-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{26}H_{32}O_3$, Formel IX.

B. Aus Lindersäure [E III **2** 1370; s. a. E III **6** 7160; E III **8** 325 Anm. 2] (Komori, Ueno, Bl. chem. Soc. Japan **12** [1937] 433).

F: 42,5°.



IX

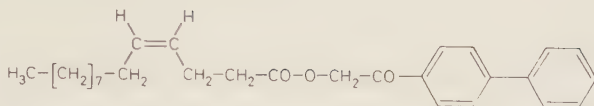
2-[Tetradecen-(4)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Tetradecen-(4)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{28}H_{36}O_3$.

Tetradecen-(4c)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], Tsuzusäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], tetradec-4c-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{28}H_{36}O_3$, Formel X.

B. Aus Tsuzusäure [E III **2** 1373; s. a. E III **8** 326 Anm.] (Komori, Ueno, Bl. chem.

Soc. Japan **12** [1937] 433).

F: 54,5°.



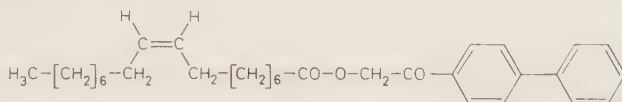
X

2-[Octadecen-(9)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Octadecen-(9)-säure-[4-phenyl-phenacyl ester] $C_{32}H_{44}O_3$.

a) **Octadecen-(9c)-säure-[4-phenyl-phenacyl ester]**, Ölsäure-[4-phenyl-phenacyl ester], *oleic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{44}O_3$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen von Natrium-oleat oder von Kalium-oleat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719; *Kimura*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **35** [1932] 221; *Kass, Nichols, Burr*, Am. Soc. **64** [1942] 1061).

Krystalle (aus wss. A. oder Acn.) (*Ki.*; *Kass, Ni., Burr*). F: 61–62° (*Kass, Ni., Burr*), 61° (*Ki.*), 60,5° (*Dr., Br.*), 60° (*Gilman, Ford*, Iowa Coll. J. **13** [1938/39] 135, 137), 58,5–60° (*Noller, Bannerot*, Am. Soc. **56** [1934] 1563).

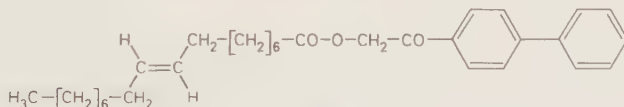


XI

b) **Octadecen-(9f)-säure-[4-phenyl-phenacyl ester]**, Elaidinsäure-[4-phenyl-phenacyl ester], *elaidic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{44}O_3$, Formel XII.

B. Durch Erhitzen von Kalium-elaidat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol unter Stickstoff (*Kass, Nichols, Burr*, Am. Soc. **64** [1942] 1061).

Krystalle (aus Acn.) (*Kass, Ni., Burr*). F: 73,5° (*Kimura*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **37** [1934] 154), 72–73° (*Kass, Ni., Burr*).



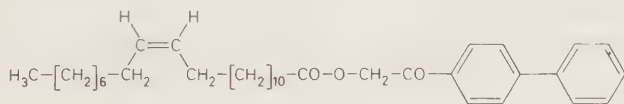
XII

2-[Docosen-(13)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Docosen-(9)-säure-(22)-[4-phenyl-phenacyl ester] $C_{36}H_{52}O_3$.

a) **Docosen-(9c)-säure-(22)-[4-phenyl-phenacyl ester]**, Erucasäure-[4-phenyl-phenacyl ester], *docos-13c-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{36}H_{52}O_3$, Formel XIII.

B. Durch Erwärmen von Natrium-erucat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Kimura*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **35** [1932] 221).

Krystalle (aus wss. A.) (*Ki.*). F: 76° (*Ki.*), 72,5–73,5° (*Rao, Manjunath*, J. Indian chem. Soc. **12** [1935] 611, 613).

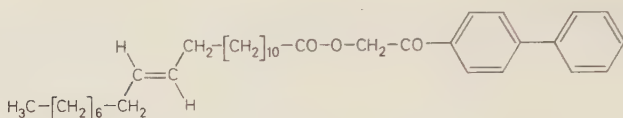


XIII

b) **Docosen-(9f)-säure-(22)-[4-phenyl-phenacyl ester]**, Brassidinsäure-[4-phenyl-phenacyl ester], *docos-13t-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{36}H_{52}O_3$, Formel XIV.

B. Aus Brassidinsäure (*Kimura*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **37** [1934] 154).

F: 85,6°.



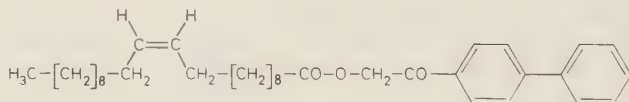
XIV

2-[Docosen-(11)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Docosen-(11)-säure-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{36}H_{52}O_3$.

a) **Docosen-(11c)-säure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, **Cetoleinsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *docos-11c-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{36}H_{52}O_3$, Formel I.

B. Durch Erwärmen des Natrium-Salzes der Cetoleinsäure (E III 2 1443; s. a. E III 8 313 Anm.) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 35 [1932] 221).

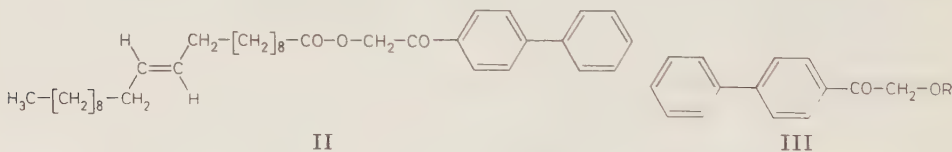
Krystalle (aus wss. A.); F: 72,5°.



I

b) **Docosen-(11f)-säure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *docos-11f-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{36}H_{52}O_3$, Formel II.

Diese Formel kommt vermutlich dem **Cetelaidinsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]** (F: 84,5°) zu, der aus Cetelaidinsäure (s. S. 313) erhalten worden ist (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 154).



II

III

2-[3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-säure-(8)-[4-phenyl-phenacyl-ester], **Geraniumsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *3,7-dimethylocta-2,6-dienoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{24}H_{26}O_3$, Formel III (R = CO-CH=C(CH₃)-CH₂-CH₂-CH=C(CH₃)₂).

2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-säure-(8)-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{24}H_{26}O_3$ vom F: 80°.

B. Durch Erwärmen von Geraniumsäure (2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-säure-(8)) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) und wss.-äthanol. NaOH (Penfold, Ramage, Simonsen, J. Pr. Soc. N.S. Wales 68 [1934] 80, 81, 86).

Tafeln (aus Me.); F: 79—80°.

2-[Undecin-(6)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Undecin-(5)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacyl-ester], *undec-6-ynoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{25}H_{28}O_3$, Formel III (R = CO-[CH₂]₄-C≡C-[CH₂]₃-CH₃).

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der Undecin-(5)-säure-(11) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Ahmad, Strong, Am. Soc. 70 [1948] 1699).

Krystalle (aus wss. A.); F: 58°.

2-[Octadecin-(9)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Octadecin-(9)-säure-[4-phenyl-phenacyl-ester], **Stearolsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *octadec-9-ynoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{33}H_{42}O_3$, Formel III (R = CO-[CH₂]₇-C≡C-[CH₂]₇-CH₃).

B. Aus Octadecin-(9)-säure (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 476).

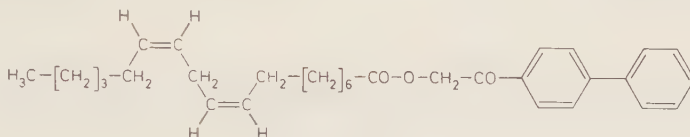
Krystalle; F: 58,5°.

2-[Octadecadien-(9.12)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-1-(4)]-äthan, Octadecadien-(6.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{32}H_{42}O_3$.

a) **Octadecadien-(6c.9c)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, **Linolsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *octadeca-9c,12c-dienoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{42}O_3$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von Kalium-linolat mit 2-Brom-1-[biphenyl-1-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol unter Stickstoff (*Kass, Nichols, Burr, Am. Soc. 64 [1942] 1061*).

Krystalle (aus Acn.), die bei 37–37,5° eine trübe, bei 46,5–47° eine klare Schmelze bilden.

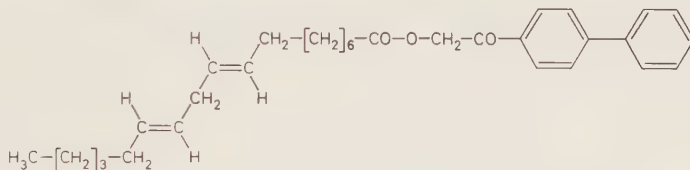


IV

b) **Octadecadien-(6t.9t)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, **Linoleilaidinsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *octadeca-9t,12t-dienoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{42}O_3$, Formel V.

B. Aus Kalium-linoleilaidat analog Linolsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (*Kass, Nichols, Burr, Am. Soc. 64 [1942] 1061*).

Krystalle (aus Acn.); F: 73–75°.



V

2-[Docosin-(13)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-1-(4)]-äthan, Docosin-(9)-säure-(22)-[4-phenyl-phenacyl-ester], **Behenolsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *docos-13-ynoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{38}H_{50}O_3$, Formel III (R = CO-[CH₂]₁₁-C≡C-[CH₂]₇-CH₃).

B. Aus Docosin-(9)-säure-(22) (*Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 476*). Tafeln; F: 69,5°.

2-[Docosin-(11)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-1-(4)]-äthan, Docosin-(11)-säure-[4-phenyl-phenacyl-ester], **Cetstearolsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *docos-11-ynoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{38}H_{50}O_3$, Formel III (R = CO-[CH₂]₉-C≡C-[CH₂]₉-CH₃).

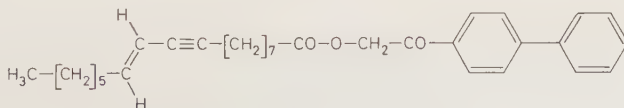
B. Aus Docosin-(11)-säure (*Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 476*). Krystalle; F: 68°.

2-[Octadecen-(11)-in-(9)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-1-(4)]-äthan, Octadecen-(7)-in-(9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{32}H_{40}O_3$.

Octadecen-(7t)-in-(9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacyl-ester], **Santalbinsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, *octadec-11t-en-9-ynoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{40}O_3$, Formel VI.

B. Aus Santalbinsäure (Octadecen-(7t)-in-(9)-säure-(18)) (*Madhuranath, Manjunath, J. Indian chem. Soc. 15 [1938] 389, 391*).

F: 56–57°.



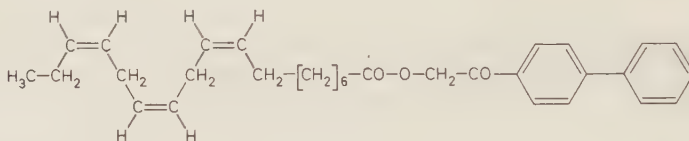
VI

2-[Octadecatrien-(9.12.15)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Octadecatrien-(3.6.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{32}H_{40}O_3$.

Octadecatrien-(3c.6c.9c)-säure-(18)-[4-phenyl-phenylacylester], Linolensäure-[4-phenyl-phenacylester], *octadeca-9c,12c,15c-trienoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{40}O_3$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen von Kalium-linolenat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol unter Stickstoff (Kass, Nichols, Burr, Am. Soc. **64** [1942] 1061).

Krystalle (aus Acn.); F: 37,5–39°.



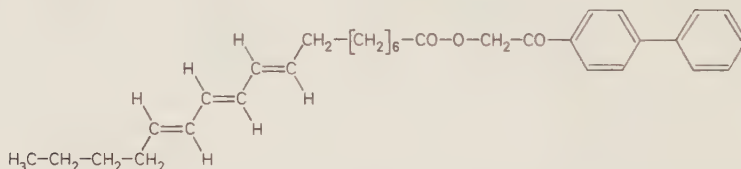
VII

2-[Octadecatrien-(9.11.13)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Octadecatrien-(5.7.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{32}H_{40}O_3$.

Octadecatrien-(5t.7t.9t)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester], β -Eläostearinsäure-[4-phenyl-phenacylester], *octadeca-9t,11t,13t-trienoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{32}H_{40}O_3$, Formel VIII.

B. Aus dem Kalium-Salz der β -Eläostearinsäure analog Linolensäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Kass, Nichols, Burr, Am. Soc. **64** [1942] 1061).

Krystalle (aus Acn.); F: 89–90°.



VIII

2-[Undecadiin-(2.10)-oyloxy]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Undecadiin-(1.9)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester], *undeca-2,10-diyenoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{25}H_{24}O_3$, Formel III (R = CO-C $\equiv$ C-[CH₂]₆-C $\equiv$ CH) auf S. 1316.

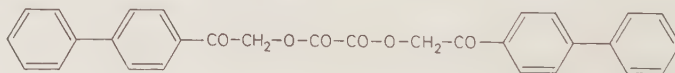
B. Aus Undecadiin-(1.9)-säure-(11) (Lauer, Gensler, Am. Soc. **67** [1945] 1171, 1175).

F: 59,5–60°.

Oxalsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-oxalat, *oxalic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{30}H_{22}O_6$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von Dinatrium-oxalat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Drake, Bronitsky, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle (Dr., Br.). F: 250–251° (Stodola, Microchem. J. **7** [1963] 389, 396), 165,5° [Zers.] (Dr., Br.).



IX

Malonsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-malonat, *malonic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{31}H_{24}O_6$, Formel X (n = 1).

B. Durch Behandeln von Malonsäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschließendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (Drake, Sweeney, Am. Soc. **54** [1932] 2059).

Krystalle (aus A.) (*Dr.*, *Sw.*). F: 187—188° (*Stodola*, *Microchem. J.* **7** [1963] 389, 396), 175° (*Dr.*, *Sw.*).

Bernsteinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-succinat, *succinic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{32}H_{26}O_6$, Formel X ($n = 2$).

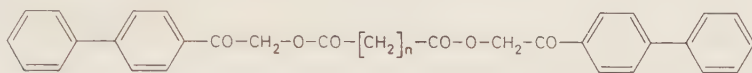
B. Durch Behandeln von Bernsteinsäure mit Methylamin in wss. Äthanol und anschliessendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (*Drake*, *Bronitsky*, *Am. Soc.* **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle; F: 208°.

Glutarsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-glutarat, *glutaric acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{33}H_{28}O_6$, Formel X ($n = 3$).

B. Durch Behandeln von Glutarsäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschliessendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (*Drake*, *Sweeney*, *Am. Soc.* **54** [1932] 2059).

Krystalle (aus Acn.); F: 152°.



X

Adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-adipat, *adipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{34}H_{30}O_6$, Formel X ($n = 4$).

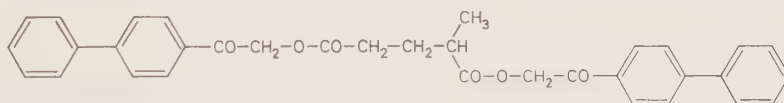
B. Durch Behandeln von Adipinsäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschliessendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (*Drake*, *Sweeney*, *Am. Soc.* **54** [1932] 2059).

Krystalle (aus Acn.) (*Dr.*, *Sw.*). F: 148° (*Dr.*, *Sw.*; *Birrell*, *Am. Soc.* **57** [1935] 893).

(±)-2-Methyl-glutarsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-methylglutaric acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{34}H_{30}O_6$, Formel XI.

B. Aus (±)-2-Methyl-glutarsäure (*Birrell*, *Am. Soc.* **57** [1935] 893).

F: 132—133°.

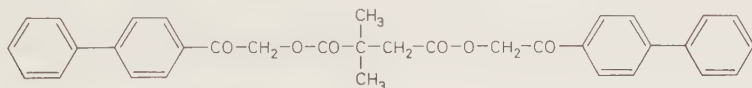


XI

2,2-Dimethyl-bernsteinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], 2,2-dimethylsuccinic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{34}H_{30}O_6$, Formel XII.

B. Aus 2,2-Dimethyl-bernsteinsäure (*Birrell*, *Am. Soc.* **57** [1935] 893).

F: 146°.



XII

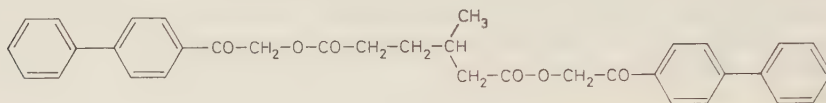
Pimelinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-pimelat, *pimelic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{35}H_{32}O_6$, Formel X ($n = 5$).

B. Durch Behandeln von Pimelinsäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschliessendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (*Drake*, *Sweeney*, *Am. Soc.* **54** [1932] 2059). Durch Erhitzen von Natrium-pimelat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Mueller*, *J. biol. Chem.* **119** [1937] 121, 128).

Krystalle (aus A.); F: 147° [unkorr.] (*Mue.*), 145—148° [Zers.] (*Dr.*, *Sw.*).

(±)-3-Methyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (±)-3-methyladipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{35}H_{32}O_6$, Formel XIII.

B. Aus (±)-3-Methyl-adipinsäure (Penfold, Ramage, Simonsen, Soc. 1939 1496, 1502).
Nadeln (aus E.); F: 124–125°.



XIII

Korksäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-suberat, suberic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{36}H_{34}O_6$, Formel X (n = 6).

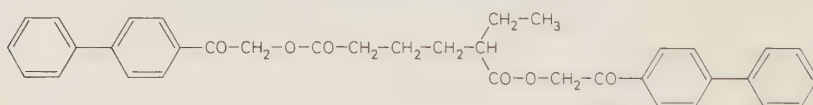
B. Durch Behandeln von Korksäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschließendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (Drake, Sweeney, Am. Soc. 54 [1932] 2059).

Krystalle (aus Acn.); F: 151°.

(±)-2-Äthyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-ethyladipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{36}H_{34}O_6$, Formel XIV.

B. Aus (±)-2-Äthyl-adipinsäure (Brown, Rose, Simonsen, Soc. 1944 101).

Nadeln (aus A.); F: 118–120°.

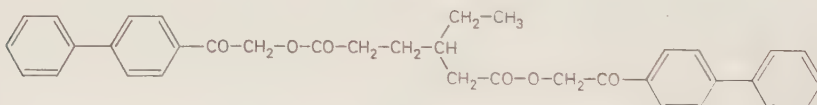


XIV

(±)-3-Äthyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (±)-3-ethyladipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{36}H_{34}O_6$, Formel XV.

B. Aus (±)-3-Äthyl-adipinsäure (Brown, Rose, Simonsen, Soc. 1944 101).

Prismen (aus A.); F: 100–101°.



XV

Azelainsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-azelainat, azelaic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{37}H_{36}O_6$, Formel X (n = 7).

B. Durch Behandeln einer Lösung von Azelainsäure in wenig Wasser mit Äthylamin, Versetzen mit Äthanol und anschließendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (Drake, Sweeney, Am. Soc. 54 [1932] 2059).

Krystalle (aus Acn.) (Dr., Sw.). F: 145–146° (Roland, McElvain, Am. Soc. 59 [1937] 132, 134), 141° (Dr., Sw.).

Sebacinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-sebacinat, sebacic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{38}H_{38}O_6$, Formel X (n = 8).

B. Aus Sebacinsäure analog Azelainsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (Drake, Sweeney, Am. Soc. 54 [1932] 2059).

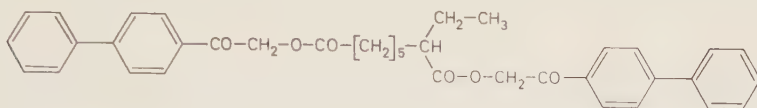
Krystalle (aus Acn.); F: 140°.

(±)-2-Äthyl-octandisäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-ethyloctanedioic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{38}H_{38}O_6$, Formel XVI.

B. Durch Erhitzen des Dinatrium-Salzes der (±)-2-Äthyl-octandisäure mit 2-Brom-

1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Baker et al.*, J. org. Chem. **12** [1947] 186, 193).

Krystalle (aus Me. + Acn.); F: 80—81°.



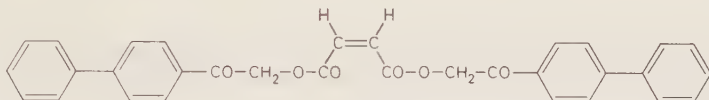
XVI

Butendisäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] $C_{32}H_{24}O_6$.

cis-Butendisäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Maleinsäure-bis-[4-phenyl-phenacyl-ester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-maleinat, *maleic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{32}H_{24}O_6$, Formel I.

B. Durch Behandeln von Maleinsäure mit Methylamin in wss. Äthanol und anschließendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle; F: 168°.



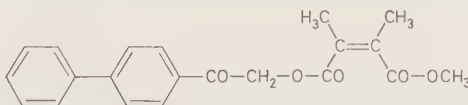
I

Dimethyl-butendisäure-methylester-[4-phenyl-phenacylester] $C_{21}H_{20}O_5$.

Dimethyl-*cis*-butendisäure-methylester-[4-phenyl-phenacylester], Dimethylmaleinsäure-methylester-[4-phenyl-phenacylester], *dimethylmaleic acid methyl ester 4-phenylphenacyl ester* $C_{21}H_{20}O_5$, Formel II.

B. Durch Behandeln von Dimethylmaleinsäure-anhydrid mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) und wss. KOH und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methanol (*Penfold, Simonsen*, Soc. **1940** 412, 414).

Nadeln (aus Me.); F: 95°.

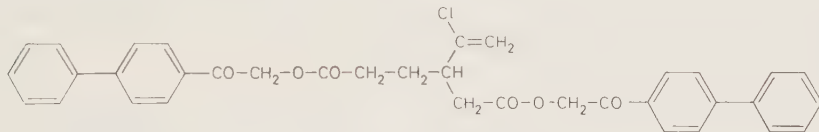


II

(±)-3-[1-Chlor-vinyl]-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (+)-3-(1-chlorovinyl)-adipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{36}H_{31}ClO_6$, Formel III.

B. Aus (±)-3-[1-Chlor-vinyl]-adipinsäure (*Brown, Rose, Simonsen*, Soc. **1944** 101).

Tafeln (aus A.); F: 54—55°.



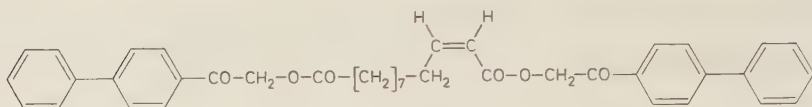
III

Dodecen-(2)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] $C_{40}H_{40}O_6$.

a) Dodecen-(2c)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *cis*-Traumatinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *dodec-2c-enedioic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{40}H_{40}O_6$, Formel IV.

B. Aus *cis*-Traumatinsäure (*Lauer, Gensler*, Am. Soc. **67** [1945] 1171, 1173).

Krystalle (aus A.), die bei 91,5—92,5° eine trübe, bei 103° eine klare Schmelze bilden.

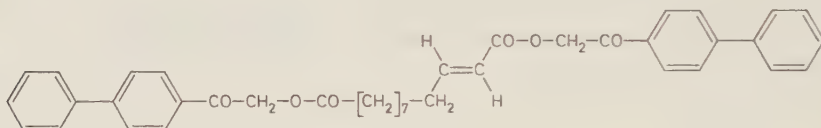


IV

b) Dodecen-(2*t*)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *trans*-Traumatinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *dodec-2t-enedioic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{40}H_{40}O_6$, Formel V.

B. Aus *trans*-Traumatinsäure (Lauer, Gensler, Am. Soc. **67** [1945] 1171, 1174).

F: 144–145°.

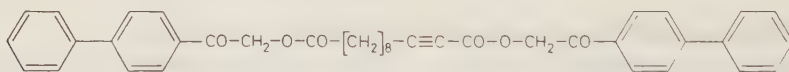


V

Dodecin-(2)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *dodec-2-ynedioic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{40}H_{38}O_6$, Formel VI.

B. Aus Dodecin-(2)-disäure (Lauer, Gensler, Am. Soc. **67** [1945] 1171, 1173).

Krystalle (aus Propanol-(1)); F: 135–136°.

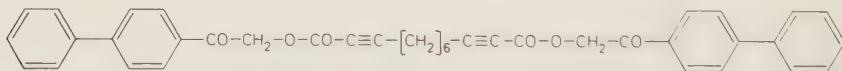


VI

Dodecadiin-(2.10)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *dodeca-2.10-diynedioic acid bis(4-phenylphenacyl) ester* $C_{40}H_{34}O_6$, Formel VII.

B. Aus Dodecadiin-(2.10)-disäure (Lauer, Gensler, Am. Soc. **67** [1945] 1171, 1174).

Krystalle (aus Propanol-(1)); F: 152–153°.



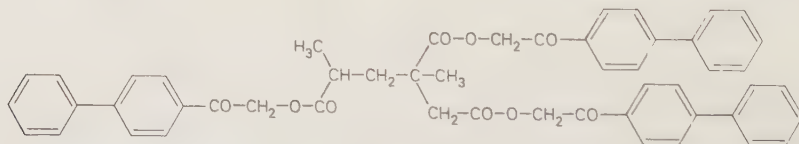
VII

2-Methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-tris-[4-phenyl-phenacylester], 3.5-Dimethyl-3-[4-phenyl-phenacyloxycarbonyl]-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], 2-methylpentane-1,2,4-tricarboxylic acid tris(4-phenylphenacyl) ester $C_{51}H_{44}O_9$, Formel VIII.

Opt.-inakt. 2-Methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-tris-[4-phenyl-phenacylester] $C_{51}H_{44}O_9$ vom F: 158°.

B. Aus opt.-inakt. 2-Methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4) (F: 178–179° [E III 2 2043]) (Chakravarti, J. Indian chem. Soc. **20** [1943] 173, 177).

Krystalle (aus Bzl. + A.); F: 158°.



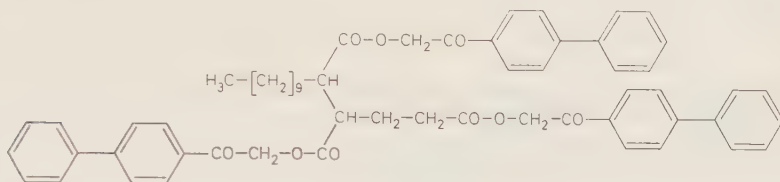
VIII

Tetradecan-tricarbonsäure-(1.3.4)-tris-[4-phenyl-phenacylester], 2-Decyl-3-[4-phenyl-phenacyloxycarbonyl]-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], *tetradecane-1,3,4-tricarboxylic acid tris(4-phenylphenacyl) ester* $C_{59}H_{60}O_9$, Formel IX.

Opt.-inakt. Tetradecan-tricarbonsäure-(1.3.4)-tris-[4-phenyl-phenacylester] $C_{59}H_{60}O_9$ vom F: 111°.

B. Aus opt.-inakt. Tetradecan-tricarbonsäure-(1.3.4) (F: 160–162° [E III 2 2059]) durch Erwärmen des Trikalium-Salzes mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (*Atsano, Kameda*, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 80, 85; dtsch. Ref. S. 62; C. A. **1942** 1592).

Nadeln (aus A.); F: 108–111°.



IX

[2-Methoxy-äthoxy]-essigsäure-[4-phenyl-phenacylester], O-[2-Methoxy-äthyl]-glykolsäure-[4-phenyl-phenacylester], *(2-methoxyethoxy)acetic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{19}H_{20}O_5$, Formel X (R = CO-CH₂-O-CH₂-CH₂-OCH₃).

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der [2-Methoxy-äthoxy]-essigsäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Mason, Manning*, Am. Soc. **62** [1940] 1635, 1637).

Krystalle (aus wss. A.); F: 68°.

[2-Äthoxy-äthoxy]-essigsäure-[4-phenyl-phenacylester], O-[2-Äthoxy-äthyl]-glykolsäure-[4-phenyl-phenacylester], *(2-ethoxyethoxy)acetic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{20}H_{22}O_5$, Formel X (R = CO-CH₂-O-CH₂-CH₂-OC₂H₅).

B. Aus [2-Äthoxy-äthoxy]-essigsäure analog [2-Methoxy-äthoxy]-essigsäure-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Mason, Manning*, Am. Soc. **62** [1940] 1635, 1637).

Krystalle (aus wss. A.); F: 52,5–52,8°.

2-Hydroxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], Milchsäure-[4-phenyl-phenacylester], [4-Phenyl-phenacyl]-lactat $C_{17}H_{16}O_4$.

a) **(S)-2-Hydroxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], L-Milchsäure-[4-phenyl-phenacylester]**, *L-lactic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{17}H_{16}O_4$, Formel XI (R = H).

B. Aus L-Milchsäure (*Wolf from et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 4057).

F: 139–140°.

b) **(±)-2-Hydroxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], DL-Milchsäure-[4-phenyl-phenacylester]**, *DL-lactic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{17}H_{16}O_4$, Formel XI (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen von Natrium-DL-lactat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky*, Am. Soc. **52** [1930] 3715, 3719).

F: 145°.

2-Methoxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], O-Methyl-milchsäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{18}H_{18}O_4$.

(S)-2-Methoxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], *(S)-2-methoxypropionic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{18}H_{18}O_4$, Formel XI (R = CH₃).

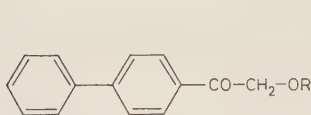
B. Durch Schütteln von L-Milchsäure-[4-phenyl-phenacylester] mit Methyljodid und Ag₂O (*Wolf from et al.*, Am. Soc. **71** [1949] 4057).

Krystalle (aus wss. A.); F: 74–75°. $[\alpha]_D^{25}$: –16,2° [Bzl.; c = 3]; $[\alpha]_D^{25}$: –16,5° [Bzl.; c = 2].

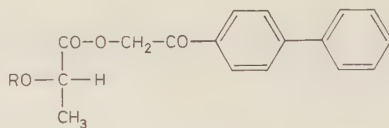
(±)-2-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-hydroxybutyric acid 4-phenyl-phenacyl ester $C_{18}H_{18}O_4$, Formel X ($R = CO-CH(OH)-C_6H_5$).

B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[2-hydroxy-butytrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Ruzicka *et al.*, Helv. **24** [1941] 1449, 1455).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 135° [korr.].



X



XI

(±)-2-Methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-methoxybutyric acid 4-phenyl-phenacyl ester $C_{19}H_{20}O_4$, Formel X ($R = CO-CH(OCH_3)-C_6H_5$).

B. Aus (±)-Natrium-[2-methoxy-butytrat] analog (±)-2-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Bartlett, Ross, Am. Soc. **70** [1948] 926, 929).

Krystalle (aus Me.) (Ba., Ross). F: 82° (Owen, Soc. **1945** 385, 388; Ba., Ross).

(±)-3-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-3-hydroxybutyric acid 4-phenyl-phenacyl ester $C_{18}H_{18}O_4$, Formel X ($R = CO-CH_2-CH(OH)-CH_3$).

B. Aus (±)-Natrium-[3-hydroxy-butytrat] analog (±)-2-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Ruzicka *et al.*, Helv. **24** [1941] 1449, 1456).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 108–109° [korr.].

4-Methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 4-methoxybutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_4$, Formel X ($R = CO-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3$).

B. Aus 4-Methoxy-buttersäure (Owen, Sultanbawa, Soc. **1949** 3098, 3102).

Nadeln (aus A.); F: 81°.

α-Hydroxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 2-hydroxy-2-methylpropionic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{18}O_4$, Formel X ($R = CO-C(CH_3)_2-OH$).

B. Durch Erhitzen von Natrium-[α-hydroxy-isobutytrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Ruzicka *et al.*, Helv. **24** [1941] 1449, 1455).

Krystalle (aus Bzl.); F: 172–173° [korr.].

α-Isopropoxyloxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 2-isopropoxy-2-methylpropionic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_4$, Formel X ($R = CO-C(CH_3)_2-O-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erhitzen von Natrium-[α-isopropoxyloxy-isobutytrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Fuson, Rachlin, Am. Soc. **64** [1942] 1567, 1570).

F: 88°.

(±)-β-Hydroxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-3-hydroxy-2-methylpropionic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{18}H_{18}O_4$, Formel X ($R = CO-CH(CH_3)-CH_2OH$).

B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[β-hydroxy-isobutytrat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Ruzicka *et al.*, Helv. **24** [1941] 1449, 1456).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 87–88°.

β-Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], 3-hydroxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_4$, Formel X ($R = CO-CH_2-C(CH_3)_2-OH$).

B. Aus Natrium-[β-hydroxy-isovalerat] analog (±)-β-Hydroxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (Ruzicka *et al.*, Helv. **24** [1941] 1449, 1455, 1456).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 85–86°.

α-Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{19}H_{20}O_4$.

a) (R)-α-Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (R)-2-hydroxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_4$, Formel XII ($R = H$).

B. Aus (R)-α-Hydroxy-isovaleriansäure (Plattner, Nager, Helv. **31** [1948] 665, 668,

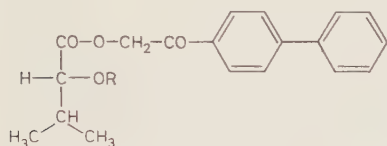
2192, 2197).

Krystalle (aus Ae. + Hexan); F: 110° [korrig.] (*Pl.*, *Na.*, l. c. S. 2197).b) (±)-**α-Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (±)-2-hydroxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_4$, Formel XII (R = H) + Spiegelbild.B. Aus (±)-**α-Hydroxy-isovaleriansäure** (*Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3089, 3098*).

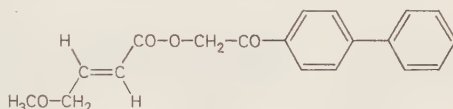
Nadeln (aus A.); F: 108°.

(±)-**α-Methoxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (+)-2-methoxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{22}O_4$, Formel XII (R = CH_3) + Spiegelbild.B. Aus (±)-**α-Methoxy-isovaleriansäure** (*Owen, Soc. 1949 236, 238*).

Tafeln (aus A.), F: 58°; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 63°.



XII



XIII

(±)-**α-Äthoxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (±)-2-ethoxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{24}O_4$, Formel XII (R = C_2H_5) + Spiegelbild.B. Aus (±)-**α-Äthoxy-isovaleriansäure** (*Owen, Soc. 1949 236, 239*).

Blättchen (aus wss. A.); F: 73°.

(±)-**2-Hydroxy-octansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (±)-2-Hydroxy-caprylsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-hydroxyoctanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{22}H_{26}O_4$, Formel X (R = $CO-CH(OH)-[CH_2]_5-CH_3$).B. Durch Erhitzen von (±)-Natrium-[2-hydroxy-octanoat] mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Price, Griffith, Am. Soc. 63 [1941] 1767*).

Krystalle (aus wss. A.); F: 88—89,7°.

(±)-**2-Hydroxy-decansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (±)-2-Hydroxy-caprinsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester], (±)-2-hydroxydecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{24}H_{30}O_4$, Formel X (R = $CO-CH(OH)-[CH_2]_7-CH_3$).B. Aus (±)-Natrium-[2-hydroxy-decanoat] analog (±)-2-Hydroxy-octansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] (s. o.) (*Price, Griffith, Am. Soc. 63 [1941] 1767*).

Krystalle (aus wss. A.); F: 80,3—80,8°.

(±)-**6-Hydroxy-6-methyl-tridecansäure-(13)-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, (±)-8-hydroxy-8-methyltridecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{28}H_{38}O_4$, Formel X (R = $CO-[CH_2]_6-C(OH)(CH_3)-[CH_2]_4-CH_3$).B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (±)-6-Hydroxy-6-methyl-tridecansäure-(13) (aus 8-Oxo-nonansäure-(1)-äthylester und Pentylmagnesiumbromid hergestellt) mit 2-Brom-1-[biphenyl-yl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Barger, Robinson, Smith, Soc. 1937 718, 723, 724*).

Krystalle (aus A. + PAe.); F: 68—71°.

4-Methoxy-buten-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester], **4-Methoxy-crotonsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, 4-methoxycrotonic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{18}O_4$.**4-Methoxy-crotonsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]** $C_{19}H_{18}O_4$ vom F: 109°, vermutlich**4-Methoxy-trans-crotonsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester]**, Formel XIII.B. Aus 4-Methoxy-trans(?) -crotonsäure (F: 66—67°) (*Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3098, 3102*).

Nadeln (aus A.); F: 109,5°.

(±)-3-Methoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-methoxy-3-methylbut-3-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{20}O_4$, Formel I
(R = CO-CH(OCH₃)-C(CH₃)=CH₂).

B. Aus (+)-3-Methoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4) ((+)-2-Methoxy-3-methylen-buttersäure) (Owen, Soc. 1949 236, 238).

Nadeln (aus Me.); F: 61°.

(±)-3-Äthoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester], (±)-2-ethoxy-3-methylbut-3-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{22}O_4$, Formel I
(R = CO-CH(OC₂H₅)-C(CH₃)=CH₂).

B. Aus (±)-3-Äthoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4) ((±)-2-Äthoxy-3-methylen-buttersäure) (Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3089, 3096).

Blättchen (aus A.); F: 62–63,5°.

1-Hydroxy-2-methyl-buten-(2)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester], 4-Hydroxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester], 4-hydroxy-3-methylcrotonic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{18}O_4$, Formel I (R = CO-CH=C(CH₃)-CH₂OH).

4-Hydroxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{19}H_{18}O_4$ vom F: 129°.

B. Aus 4-Hydroxy-3-methyl-crotonsäure vom F: 113° (Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3089, 3097).

Nadeln (aus A.); F: 129°.

3-Methoxy-2-methyl-buten-(2)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester], 2-Methoxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester], 2-methoxy-3-methylcrotonic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{20}O_4$, Formel I (R = CO-C(OCH₃)=C(CH₃)₂).

B. Aus 2-Methoxy-3-methyl-crotonsäure (2-Methoxy-3.3-dimethyl-acrylsäure) (Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3089, 3096).

Nadeln (aus A.); F: 89°.

3-Äthoxy-2-methyl-buten-(2)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester], 2-Äthoxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester], 2-ethoxy-3-methylcrotonic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{22}O_4$, Formel I (R = CO-C(OC₂H₅)=C(CH₃)₂).

B. Aus 2-Äthoxy-3-methyl-crotonsäure (2-Äthoxy-3.3-dimethyl-acrylsäure) (Owen, Sultanbawa, Soc. 1949 3089, 3095).

Nadeln (aus A.); F: 106°.

(±)-3-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1)-säure-(6)-[4-phenyl-phenacylester], 4-hydroxy-5-methylhex-5-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{21}H_{22}O_4$, Formel I
(R = CO-CH₂-CH₂-CH(OH)-C(CH₃)=CH₂).

B. Durch Erwärmen des Natrium-Salzes der (±)-3-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1)-säure-(6) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Birkinshaw, Oxford, Raistrick, Biochem. J. 30 [1936] 394, 406).

Nadeln (aus PAe.); F: 63°.

3-Hydroxy-3-äthyl-hexen-(4)-säure-(6)-[4-phenyl-phenacylester], 4-ethyl-4-hydroxyhex-2-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{22}H_{24}O_4$, Formel I (R = CO-CH=CH-C(C₂H₅)₂-OH).

3-Hydroxy-3-äthyl-hexen-(4)-säure-(6)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{22}H_{24}O_4$ vom F: 78°.

B. Aus nicht näher bezeichneter 3-Hydroxy-3-äthyl-hexen-(4)-säure-(6) (E III 3 699) (Weizmann, Bergmann, Am. Soc. 60 [1938] 2647, 2649).

Nadeln (aus A.); F: 77–78°.

4-Hydroxy-4-butyl-octen-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 4-butyl-4-hydroxyoct-2-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{26}H_{32}O_4$, Formel I
(R = CO-CH=CH-C(CH₂-CH₂-C₂H₅)₂-OH).

4-Hydroxy-4-butyl-octen-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{26}H_{32}O_4$ vom F: 79°.

B. Aus 4-Hydroxy-4-butyl-octen-(2)-säure-(1) (Kp_{0,05}: 114° [E III 3 703]) (Weizmann,

Bergmann, Am. Soc. **60** [1938] 2647, 2649).

Krystalle (aus PAe.); F: 79°.

16-Hydroxy-hexadecen-(5)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], *16-hydroxyhexadec-5-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{30}H_{40}O_4$, Formel I
(R = CO-[CH₂]₃-CH=CH-[CH₂]₉-CH₂OH).

16-Hydroxy-hexadecen-(5)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{30}H_{40}O_4$ vom F: 88°.

B. Aus 16-Hydroxy-hexadecen-(5)-säure-(1) (F: 61–62° [E III 3 703]) (Collaud, Helv. **26** [1943] 849, 855).

F: 87–88°.

16-Hydroxy-hexadecen-(6)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], *16-hydroxyhexadec-6-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{30}H_{40}O_4$, Formel I
(R = CO-[CH₂]₄-CH=CH-[CH₂]₈-CH₂OH).

16-Hydroxy-hexadecen-(6)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{30}H_{40}O_4$ vom F: 99°.

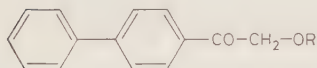
B. Aus 16-Hydroxy-hexadecen-(6)-säure-(1) (F: 77–77,5° [E III 3 703]) (Collaud, Helv. **25** [1942] 965, 976, **26** [1943] 849, 852).

F: 98–99° (Co., Helv. **26** 852).

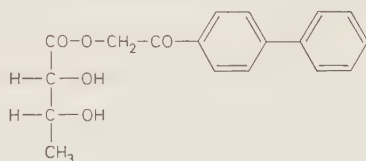
(±)-2,3-Dimethoxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester], *(±)-2,3-dimethoxypropionic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{19}H_{20}O_5$, Formel I (R = CO-CH(OCH₃)-CH₂-OCH₃).

B. Durch Erwärmen des Natrium-Salzes der (±)-2,3-Dimethoxy-propionsäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (Salmon, Powell, Am. Soc. **61** [1939] 3507, 3510).

Krystalle (aus wss. A.); F: 62,5–63°.



I



II

2,3-Dihydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{18}H_{18}O_5$.

(2RS:3RS)-2,3-Dihydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], **(±)-erythro-2,3-Dihydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester]**, *(·)-erythro-2,3-dihydroxybutyric acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{18}H_{18}O_5$, Formel II + Spiegelbild.

B. Aus (±)-erythro-2,3-Dihydroxy-buttersäure (Owen, Soc. **1943** 463, 467).

Nadeln (aus Me.); F: 130°.

(±)-3-Hydroxy-4-methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester], *(·)-3-hydroxy-4-methoxybutyric acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{19}H_{20}O_5$, Formel I
(R = CO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OCH₃).

B. Aus (±)-3-Hydroxy-4-methoxy-buttersäure (Owen, Sultanbawa, Soc. **1949** 3089, 3102).

Tafeln (aus A.); F: 96°.

2,3-Dihydroxy-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{19}H_{20}O_5$.

a) **(+)-threo-2,3-Dihydroxy-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester]**, *(+)-threo-2,3-dihydroxyvaleric acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{19}H_{20}O_5$, Formel III oder Spiegelbild.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der (+)-threo-2,3-Dihydroxy-valeriansäure mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (Kögl, Duisberg, Erxleben, A. **489** [1931] 156, 188).

Blättchen (aus wss. A.); F: 207° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: +44,4° [A.; c = 5].

b) **(-)-threo-2,3-Dihydroxy-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester]**, *(-)-threo-2,3-dihydroxyvaleric acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{19}H_{20}O_5$, Formel III oder Spiegelbild.

B. Aus (-)-threo-2,3-Dihydroxy-valeriansäure analog dem unter a) beschriebenen

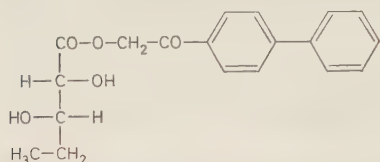
Stereoisomeren (Kögl, Duisberg, Erxleben, A. **489** [1931] 156, 190).

F: 207° [unkorr.]. $[\alpha]_D^{20}$: -34,6° [A.; c = 1,7].

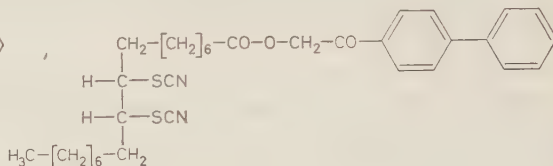
c) (±)-*threo*-2.3-Dihydroxy-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester], (–)-*threo*-2,3-dihydroxyvaleric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_5$, Formel III + Spiegelbild.

B. Aus (±)-*threo*-2.3-Dihydroxy-valeriansäure analog den opt. Antipoden (Kögl, Duisberg, Erxleben, A. **489** [1931] 156, 188).

F: 207° [unkorr.].



III



IV

(±)- α,β -Dihydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester], (–)-2,3-dihydroxy-3-methylbutyric acid 4-phenylphenacyl ester $C_{19}H_{20}O_5$, Formel I
(R = CO-CH(OH)-C(CH₃)₂-OH).

B. Durch Erwärmen von (±)-Natrium-[α,β -dihydroxy-isovalerat] mit 2-Brom-1-[bisphenyl-(4)]-äthanon-(1) in Äthanol (Kögl, Duisberg, Erxleben, A. **489** [1931] 156, 191).

Krystalle (aus wss. A.); F: 182° [unkorr.].

9.10-Dithiocyanato-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester] $C_{34}H_{44}N_2O_3S_2$.

Bezüglich der Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren vgl. McGhie et al., Soc. **1962** 4638.

a) (±)-*erythro*-9.10-Dithiocyanato-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-*erythro*-9,10-dithiocyanatooctadecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{34}H_{44}N_2O_3S_2$, Formel IV + Spiegelbild.

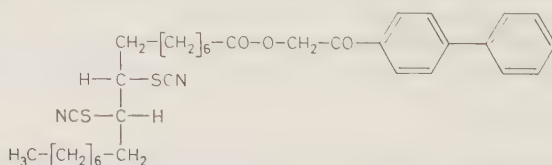
B. Durch Behandeln von Elaidinsäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1315) mit Dirhodan in Tetrachlormethan unter Lichtausschluss (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **37** [1934] 58).

Nadeln (aus Ae.); F: 92°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere.

b) (±)-*threo*-9.10-Dithiocyanato-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester], (±)-*threo*-9,10-dithiocyanatooctadecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{34}H_{44}N_2O_3S_2$, Formel V + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von Ölsäure-[4-phenyl-phenacylester] (S. 1315) mit Dirhodan in Tetrachlormethan unter Lichtausschluss (Kimura, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **36** [1933] 234).

Krystalle; F: 54°.



V

4.5-Dihydroxy-hexen-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{20}H_{20}O_5$.

(±)-*erythro*-4.5-Dihydroxy-hexen-(2*t*)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], (±)-*erythro*-4,5-dihydroxyhex-2*t*-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{20}H_{20}O_5$, Formel VI (R = H) + Spiegelbild.

B. Aus (±)-*erythro*-4.5-Dihydroxy-hexen-(2*t*)-säure-(1) (Hamada, J. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 181; C. A. **1940** 5824).

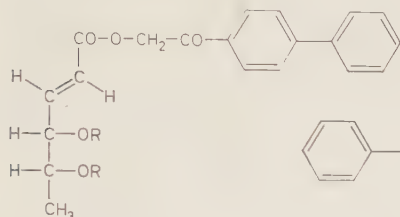
Krystalle (aus wss. A. + PAe. oder aus E. + PAe.); F: 131–133°.

4.5-Diacetoxy-hexen-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] $C_{24}H_{24}O_7$.

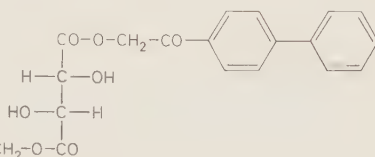
(±)-*erythro*-4.5-Diacetoxy-hexen-(2f)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester],
(-)-*erythro*-4.5-diacetoxyhex-2f-enoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{24}H_{24}O_7$, Formel VI
(R = CO-CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (Hamada, J. agric. chem. Soc. Japan **16** [1940] 181; C. A. **1940** 5824).

Krystalle (aus wss. A. + PAe. oder aus E. + PAe.); F: 79–82°.



VI



VII

2.3-Dihydroxy-bernsteinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Weinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Bis-[4-phenyl-phenacyl]-tartrat $C_{32}H_{26}O_8$.

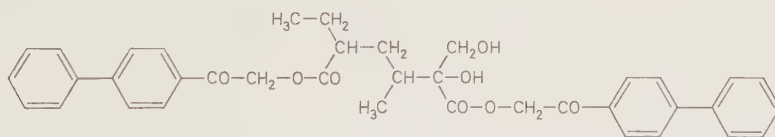
(R: R)-2.3-Dihydroxy-bernsteinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], L^g-Weinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], L^g-tartaric acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{32}H_{26}O_8$, Formel VII.

B. Durch Behandeln von L^g-Weinsäure mit Äthylamin in wss. Äthanol und anschließendes Erhitzen mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) (Drake, Sweeney, Am. Soc. **54** [1932] 2059).

Krystalle (aus A.); F: 203–204° [Zers.].

2-Hydroxy-3-methyl-2-hydroxymethyl-5-äthyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], 1.2-Dihydroxy-3-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.5)-bis-[4-phenyl-phenacylester], 5-ethyl-2-hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methyladipic acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{38}H_{38}O_8$, Formel VIII.

Präparate (jeweils Krystalle [aus Bzl.]; F: 117–118° bzw. F: 118–120°) von unbekanntem opt. Drehungsvermögen und ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit sind aus Dihydroisatinecinsäure bzw. Dihydroretronecinsäure (E III 3 1042) erhalten worden (Christie et al., Soc. **1949** 1700).



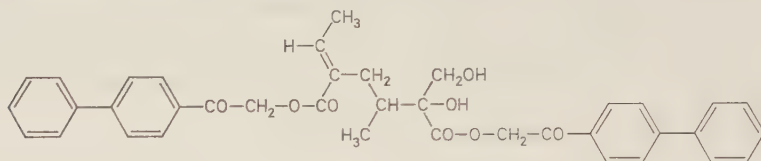
VIII

2-Hydroxy-3-methyl-2-hydroxymethyl-5-äthyliden-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacyl-ester], 1.2-Dihydroxy-3-methyl-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.5)-bis-[4-phenyl-phenacyl-ester], 5-ethylidene-2-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-3-methyladipic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{38}H_{36}O_8$.

(2E: 3E)-2-Hydroxy-3-methyl-2-hydroxymethyl-5-[äthyliden-(seqtrans)]-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (2E: 3E)-2-Hydroxy-3-methyl-2-hydroxymethyl-5-[äthyliden-(c)]-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], (2E: 3E)-1.2-Dihydroxy-3-methyl-hepten-(5c)-dicarbonsäure-(2.5)-bis-[4-phenyl-phenacylester], Retronecinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] $C_{38}H_{36}O_8$, Formel IX.

Ein Präparat (Nadeln [aus Acn. + A.]; F: 155° [korr.]) von unbekanntem opt. Drehungsvermögen ist beim Erwärmen des Dikalium-Salzes der Retronecinsäure (E III

3 1049) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol erhalten worden (*Manske, Canad. J. Res.* **5** [1931] 651, 657).

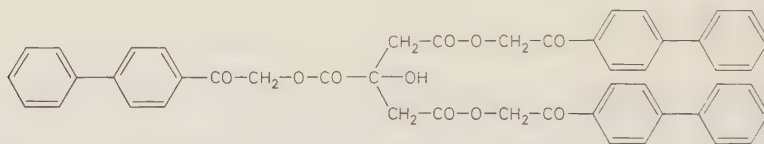


IX

Citronensäure-tris-[4-phenyl-phenacylester], Tris-[4-phenyl-phenacyl]-citrat, citric acid tris(4-phenylphenacyl) ester $C_{48}H_{38}O_{10}$, Formel X.

B. Durch Erhitzen von Trinatrium-citrat mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Drake, Bronitsky, Am. Soc.* **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle: F.: 146° .



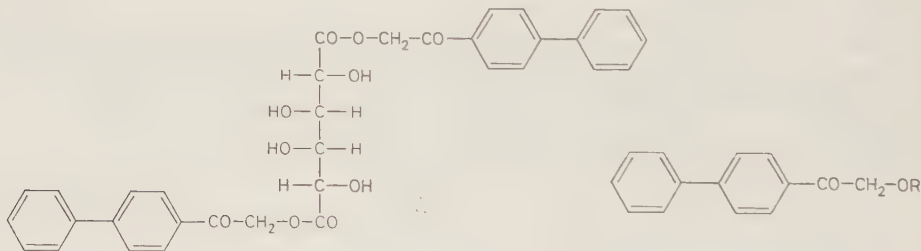
X

2.3.4.5-Tetrahydroxy-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] $C_{34}H_{30}O_{10}$.

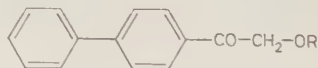
2r_F, 3t_F, 4t_F, 5c_F-Tetrahydroxy-adipinsäure-[4-phenyl-phenacylester], galacto-2.3.4.5-Tetrahydroxy-adipinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Galaktarsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], Schleimsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester], galactaric acid bis(4-phenylphenacyl) ester $C_{34}H_{30}O_{10}$, Formel XI.

B. Aus dem Dinatrium-Salz der Galaktarsäure (E III **3** 1122) analog Citronensäure-tris-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Drake, Bronitsky, Am. Soc.* **52** [1930] 3715, 3719).

Krystalle; F: $149,5^\circ$ [Zers.].



XI



XII

8-Oxo-nonansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 8-Oxo-pelargonsäure-[4-phenyl-phenacylester], 8-oxononanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{23}H_{26}O_4$, Formel XII (R = CO-[CH₂]₆-CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes der 8-Oxo-nonansäure-(1) mit 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) in wss. Äthanol (*Barger, Robinson, Smith, Soc.* **1937** 718, 723). Prismen (aus A.); F: $93,5-95^\circ$.

9-Oxo-decansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester], 9-Oxo-caprinsäure-[4-phenyl-phenacylester], 9-oxodecanoic acid 4-phenylphenacyl ester $C_{24}H_{28}O_4$, Formel XII (R = CO-[CH₂]₇-CO-CH₃).

B. Aus 9-Oxo-decansäure-(1) analog 8-Oxo-nonansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] (s. o.) (*Barger, Robinson, Smith, Soc.* **1937** 718, 723).

Prismen (aus Me.); F: $68-70^\circ$.

2-Oxo-hepten-(3)-säure-(7)-[4-phenyl-phenacyl-ester], *6-oxohept-4-enoic acid 4-phenylphenacyl ester* $C_{21}H_{20}O_4$, Formel XII ($R = CO-CH_2-CH_2-CH=CH-CO-CH_3$).

2-Oxo-hepten-(3)-säure-(7)-[4-phenyl-phenacyl-ester] $C_{21}H_{20}O_4$ vom F: 94° .

B. Aus 2-Oxo-hepten-(3)-säure-(7) (K_{P13} : $160-166^\circ$ [E III 3 1313]) (Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1587).

Nadeln (aus A.); F: $93-94^\circ$.

2-Mercapto-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, 4-Mercaptoacetyl-biphenyl, 2-Mercapto-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-Phenyl-phenacylmercaptan, ω -Mercapto-4-phenylacetophenon, 2-mercapto-4'-phenylacetophenone $C_{14}H_{12}OS$, Formel I.

B. Durch Erwärmen von methanol. Lösungen von Dimethyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium-bromid oder anderen Dialkyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium-bromiden mit Silberacetat und Einleiten von H_2S in die Reaktionslösungen (Bost, Schultze, Am. Soc. 64 [1942] 1165).

Krystalle (aus Me. oder Acn.); F: 109° .

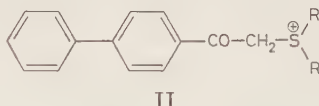
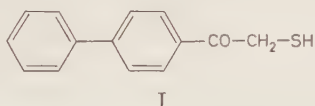
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 159°): Bost, Sch.

2-Dimethylsulfonio-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Dimethyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, dimethyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{16}H_{17}OS]^\oplus$, Formel II ($R = CH_3$).

Bromid $[C_{16}H_{17}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfid in Methanol (Bost, Schultze, Am. Soc. 64 [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 148° .

Sulfat $[C_{16}H_{17}OS]_2SO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 148° .

Nitrat $[C_{16}H_{17}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 136° .



($\pm$)-2-[Methyl-äthyl-sulfonio]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, ($\pm$)-Methyl-äthyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, ($\pm$)-ethylmethyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{17}H_{19}OS]^\oplus$, Formel III ($R = C_2H_5$).

Bromid $[C_{17}H_{19}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Methyl-äthyl-sulfid in Methanol (Bost, Schultze, Am. Soc. 64 [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 139° .

Hydrogensulfat $[C_{17}H_{19}OS]HSO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 155° .

Nitrat $[C_{17}H_{19}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 134° .

2-Diäthylsulfonio-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Diäthyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, diethyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{18}H_{21}OS]^\oplus$, Formel II ($R = C_2H_5$).

Bromid $[C_{18}H_{21}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Diäthylsulfid in Methanol (Bost, Schultze, Am. Soc. 64 [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 131° .

Hydrogensulfat $[C_{18}H_{21}OS]HSO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 157° .

Nitrat $[C_{18}H_{21}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (Bost, Sch.). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 125° .

($\pm$)-2-[Methyl-propyl-sulfonio]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Methyl-propyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, ($\pm$)-methyl(4-phenylphenacyl)propylsulfonium $[C_{18}H_{21}OS]^\oplus$, Formel III ($R = CH_2-C_2H_5$).

Bromid $[C_{18}H_{21}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Methyl-propyl-sulfid in Methanol (Bost, Schultze, Am. Soc. 64 [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 131° .

Nitrat $[C_{18}H_{21}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (S. 1331) mit $AgNO_3$ in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 121°.

2-Dipropylsulfonio-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Dipropyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, (4-phenylphenacyl)dipropylsulfonium $[C_{20}H_{25}OS]^+$, Formel II ($R = CH_2C_2H_5$).

Bromid $[C_{20}H_{25}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Dipropylsulfid in Methanol (*Bost, Schultze*, Am. Soc. **64** [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 117°.

Hydrosulfat $[C_{20}H_{25}OS]HSO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 152°.

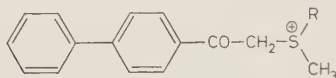
Nitrat $[C_{20}H_{25}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 118°.

(±)-2-[Methyl-butyl-sulfonio]-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, (±)-Methyl-butyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, (-)-butylmethyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{19}H_{23}OS]^+$, Formel III ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

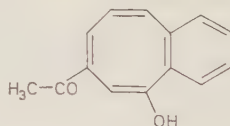
Bromid $[C_{19}H_{23}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Methyl-butyl-sulfid in Methanol (*Bost, Schultze*, Am. Soc. **64** [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 119°.

Hydrosulfat $[C_{19}H_{23}OS]HSO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 168°.

Nitrat $[C_{19}H_{23}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 137°.



III



IV

2-Dibutylsulfonio-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Dibutyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, dibutyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{22}H_{29}OS]^+$, Formel II ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

Bromid $[C_{22}H_{29}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Dibutyl-sulfid in Methanol (*Bost, Schultze*, Am. Soc. **64** [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 96–107°.

Hydrosulfat $[C_{22}H_{29}OS]HSO_4$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit Ag_2SO_4 in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 172°.

Nitrat $[C_{22}H_{29}OS]NO_3$. B. Durch Erwärmen des Bromids (s. o.) mit $AgNO_3$ in Methanol (*Bost, Sch.*). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 138°.

2-Diallylsulfonio-1-oxo-1-[biphenyl-(4)]-äthan, Diallyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium, diallyl(4-phenylphenacyl)sulfonium $[C_{26}H_{21}OS]^+$, Formel II ($R = CH_2-CH=CH_2$).

Bromid $[C_{26}H_{21}OS]Br$. B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) mit Diallylsulfid in Methanol (*Bost, Schultze*, Am. Soc. **64** [1942] 1165). — Krystalle (aus Me. + Ae.); F: 72°.

5-Hydroxy-7-acetyl-benzocycloocten, 1-[5-Hydroxy-benzocyclooctenyl-(7)]-äthanon-(1), Methyl-[5-hydroxy-benzocyclooctenyl-(7)]-keton $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IV. s. E III 7 3773.

2-Hydroxy-1-[3-oxo-buten-(1)-yl]-naphthalin, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3) $C_{14}H_{12}O_2$, Formel V.

2-Methoxy-1-[3-oxo-buten-(1)-yl]-naphthalin, 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3), 4-(2-methoxy-1-naphthyl)but-3-en-2-one $C_{15}H_{14}O_2$.

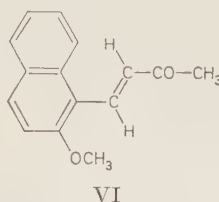
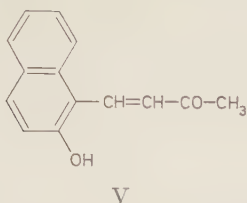
1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3) $C_{15}H_{14}O_2$ vom F: 147°, vermutlich **14-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3)**, Formel VI (vgl. H 179).

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. *Brink*, Tetrahedron **25** [1969] 995.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit Aceton und wss. NaOH

(Miller, Robinson, Soc. 1934 1535).

Gelbliche Nadeln (aus wss. Acn.); F: 146,5—147,5°. In Äthanol, Aceton und Essigsäure leicht löslich.



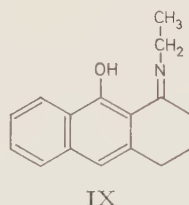
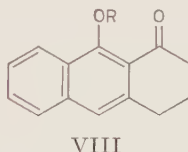
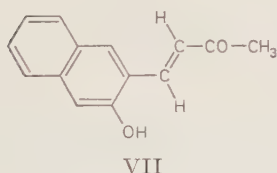
3-Hydroxy-2-[3-oxo-buten-(1)-yl]-naphthalin, 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-buten-(1)-on-(3), 4-(3-hydroxy-2-naphthyl)but-3-en-2-one $C_{14}H_{12}O_2$ und Tautomeres (2-Hydroxy-2-methyl-2H-benzo[g]chromen).

1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-buten-(1)-on-(3) $C_{14}H_{12}O_2$ vom F: 208°, vermutlich **1t-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-buten-(1)-on-(3)**, Formel VII.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Brink, Tetrahedron 25 [1969] 995.

B. Durch 14-tägiges Behandeln von 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) mit Aceton und wss.-äthanol. NaOH (Boehm, Profft, Ar. 269 [1931] 25, 30).

Gelbe Nadeln (aus Bzl.); F: 207—208°. In Chloroform, Äthylacetat und Aceton mässig löslich, in Äthanol und Essigsäure schwer löslich.



9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 9-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-anthracenon-(1), 9-hydroxy-3,4-dihydroanthracen-1(2H)-one $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = H).

Diese Verbindung hat auch in dem H 6 1027 als 1.9(oder 1.10)-Dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen („1.9 oder 1.10-Dioxy-anthracen-dihydrid-(9.10)“) beschriebenen Präparat vorgelegen (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 176).

B. Aus 1-Hydroxy-anthron durch partielle Hydrierung an Nickel/Kieselgur in Butanol-(1) bei 120—130° sowie durch Erhitzen mit wss. HI (D: 1,9) und rotem Phosphor (Zahn, Koch, l.c. S. 183).

Hellgelbe Tafeln (aus A. oder Eg.); F: 99°. In wss. NaOH fast unlöslich.

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Brom (1 Mol) bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{11}BrO_2$ (Nadeln [aus Eg.]; F: 138—139°). Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat ist 9-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, bei 10-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat ist 4.10-Diacetoxy-1.2-dihydro-anthracen erhalten worden.

Phenylhydrazon (F: 169—170°): Zahn, Koch.

Lösungen in konz. Schwefelsäure sind orangefarben und werden bei Zusatz geringer Mengen Salpetersäure grüngelb.

9-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 9-Acetoxy-3.4-dihydro-2H-anthracenon-(1), 9-acetoxy-3,4-dihydroanthracen-1(2H)-one $C_{16}H_{14}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

Diese Verbindung hat auch in dem H 6 1027 als 9(oder 10)-Hydroxy-1-acetoxy-9.10-dihydro-anthracen („9 oder 10-Oxy-1-acetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10)“) beschriebenen Präparat vorgelegen (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 176).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Bzl.); F: 140—141° (Zahn, Koch, l.c. S. 183).

9-Hydroxy-1-äthylimino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 9-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-anthracenon-(1)-äthylimin, 1-Äthylimino-1.2.3.4-tetrahydro-anthrol-(9), 1-(ethylimino)-1,2,3,4-tetrahydro-9-anthrol $C_{16}H_{17}NO$, Formel IX.

Diese Verbindung hat auch in dem H 13 722 als 9(oder 10)-Äthylamino-1-hydroxy-9.10-dihydro-anthracen („9 oder 10-Äthylamino-1-oxy-anthracen-dihydrid-(9.10)“) beschrieben Präparat vorgelegen (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 176, 183).

B. Aus 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und Äthylamin in wss. Äthanol (Zahn, Koch; vgl. H 13 722).

Gelbe Krystalle; F: 172°.

7-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), 7-hydroxy-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erwärmen von 7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ in Benzol (Miyasaka, J. pharm. Soc. Japan 59 [1939] 648, 653; engl. Ref. S. 278, 281; C.A. 1940 1012).

Prismen (aus Acn. + Hexan); F: 188°.

Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin entsteht 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthrol-(2). Beim Erhitzen mit Natrium und Isoamylalkohol sind zwei 1.2.3.4.4a.9.10.10a-Octahydro-phenanthrole (F: 177° bzw. F: 189°) erhalten worden.

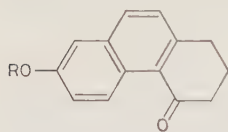
7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), 7-methoxy-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 4-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure mit P_2O_5 in Benzol (Miyasaka, J. pharm. Soc. Japan 59 [1939] 648, 653; engl. Ref. S. 278, 281; C.A. 1940 1012).

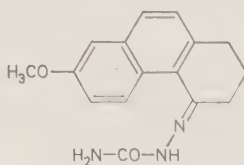
Tafeln (aus Acn. + Hexan); F: 56° (Mi.).

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit einer Lösung von 1 Mol Brom in Benzol unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl bei 15° bildet sich 3-Brom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren; beim Behandeln einer äther. Lösung mit einer Lösung von 2 Mol Brom in Benzol unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl entsteht 3.8-Dibrom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan 61 [1941] 502, 504, 505; engl. Ref. S. 159; C.A. 1950 9398). Beim Behandeln mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° sind 2-Methoxy-5-oxo-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren und geringere Mengen 2-Hydroxy-5-oxo-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren erhalten worden (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan 60 [1940] 328, 332; engl. Ref. S. 131, 132; C.A. 1940 7289).

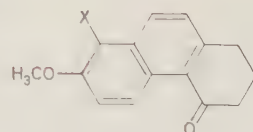
Semicarbazon s. S. 1335.



X



XI



XII

7-Acetoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Acetoxy-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), 7-acetoxy-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{16}H_{14}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 7-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid und Pyridin (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan 60 [1940] 328, 332; engl. Ref. S. 131, 134; C.A. 1940 7289).

Nadeln (aus Me.); F: 116°.

Beim Behandeln mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 140° wird 2-Hydroxy-5-oxo-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren erhalten.

7-Methoxy-4-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 7-methoxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel XI.

B. Aus 7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (Miyasaka, J. pharm. Soc. Japan **59** [1939] 648, 653; engl. Ref. S. 278, 281; C.A. **1940** 1012).

Krystalle (aus $CHCl_3 + Me.$); F: 235° [Zers.].

8-Chlor-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Chlor-7-methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 8-chloro-7-methoxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel XII (X = Cl).

B. Durch Erwärmen von 4-[5-Chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure mit wss. H_2SO_4 auf 100° (Robinson, Thompson, Soc. **1938** 2009, 2012).

Prismen (aus Me.); F: 169–170°.

(±)-3-Brom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-3-Brom-7-methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), (±)-3-bromo-7-methoxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel XIII (X = H).

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von 7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit einer Lösung von Brom (1 Mol) in Benzol unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 502, 504; engl. Ref. S. 159; C.A. **1950** 9398).

Nadeln (aus Me.); F: 79°.

8-Brom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Brom-7-methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 8-bromo-7-methoxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel XII (X = Br).

B. Durch Behandeln einer aus 8-Amino-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung mit CuBr (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 502, 506; engl. Ref. S. 159; C.A. **1950** 9398).

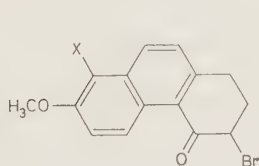
Nadeln (aus Me.); F: 156°.

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Benzol unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl entsteht 3.8-Dibrom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren.

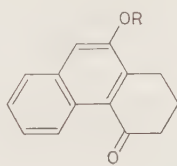
(±)-3.8-Dibrom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-3.8-Dibrom-7-methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), (±)-3,8-dibromo-7-methoxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{12}Br_2O_2$, Formel XIII (X = Br).

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren oder von 8-Brom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, jeweils in Äther, mit Brom (2 Mol bzw. 1 Mol) in Benzol unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl (Miyasaka, Nomura, J. pharm. Soc. Japan **61** [1941] 502, 505, 506; engl. Ref. S. 159; C.A. **1950** 9398).

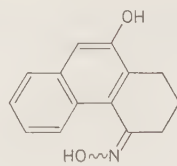
Nadeln (aus Ae.); F: 180° [Zers.].



XIII



XIV



XV

10-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 10-Hydroxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 10-hydroxy-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XIV (R = H).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 4-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-buttersäure in Benzol mit P_2O_5 (Haberland, Kleinert, Siegert, B. **71** [1938] 2623, 2625). Durch Erhitzen einer Lösung von 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren in Essigsäure mit wss. HBr (48 %ig) (Haberland, Kleinert, B. **71** [1938] 470, 473).

Blättchen (aus Me.); F: 226°. Bei 155–165°/1 Torr sublimierbar (*Ha.*, *Kl.*).
Oxim s. u.

10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 10-methoxy-1.2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIV ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 4-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure in Benzol mit P_2O_5 (*Haberland*, *Kleinert*, B. **71** [1938] 470, 473; s. a. *Wahl*, C.r. **206** [1938] 683).

Krystalle (aus Me.); F: 87° (*Ha.*, *Kl.*), 83° (*Wahl*).

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 170°): *Wahl*; 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 269°): *Ha.*, *Kl.*; Oxim und Semicarbazon s. u.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (*Ha.*, *Kl.*).

10-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 10-Hydroxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-oxim, 10-hydroxy-1.2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone oxime $C_{14}H_{13}NO_2$, Formel XV.

B. Aus 10-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Haberland*, *Kleinert*, B. **71** [1938] 470, 473).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 178°.

10-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-oxim, 10-methoxy-1.2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel I ($X = OH$).

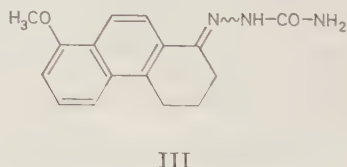
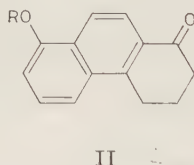
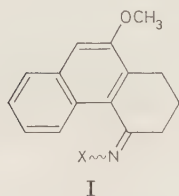
B. Aus 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Haberland*, *Kleinert*, B. **71** [1938] 470, 473; *Wahl*, C.r. **206** [1938] 683).

Nadeln (aus Me.) (*Ha.*, *Kl.*). F: 165° (*Wahl*), 160° (*Ha.*, *Kl.*).

10-Methoxy-4-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 10-Methoxy-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4)-semicarbazon, 10-methoxy-1.2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel I ($X = NH-CO-NH_2$).

B. Aus 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Haberland*, *Kleinert*, B. **71** [1938] 470, 473).

Nadeln (aus Me.); F: 196°.



8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Hydroxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 8-hydroxy-3.4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel II ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit wss. HBr (D: 1,45) und Essigsäure (*Kon*, *Ruzicka*, Soc. **1936** 187, 192).

Gelbliche Nadeln (aus Acn. + PAe.); F: 256°.

8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Methoxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 8-methoxy-3.4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

Eine von *Hill*, *Short*, *Stromberg* (Soc. **1937** 1619, 1621) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung vom F: 88–89° ist als 4-Methoxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin (S. 1339) erkannt worden (*Lockett*, *Short*, Soc. **1939** 787, 788; *Kon*, *Soper*, Soc. **1939** 790).

B. Neben 4-Methoxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin beim Erwärmen von 4-[5-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure mit $SnCl_4$ ohne Lösungsmittel oder

in Toluol auf 100° (*Kon, Ruzicka, Soc. 1936 187, 192; Kon, So.*).

Krystalle (aus wss. Me. oder Me.); F: 137° (*Kon, Ru.; Kon, So.*).

8-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Methoxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1)-semicarbazon, 8-methoxy-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel III.

B. Aus 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Kon, Ruzicka, Soc. 1936 187, 192*).

F: 272°.

7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 7-hydroxy-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erhitzen von 4-[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure mit wss. HI (D: 1,7) unter Kohlendioxyd (*Robinson, Walker, Soc. 1938 183, 185, 188*). Durch Erhitzen von 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit wss. HBr (D: 1,48) und Essigsäure (*Butenandt, Schramm, B. 68 [1935] 2083, 2090*).

Krystalle (aus wss. A. oder $CHCl_3$); F: 232° [unkorr.; Zers.] (*Bu., Sch.*), 232° (*Ro., Wa.*). Aus wss. Essigsäure werden Krystalle mit 1 Mol Essigsäure erhalten (*Ro., Wa.*). Bei 200°/0,001 Torr sublimierbar (*Bu., Sch.*).

7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 7-methoxy-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Aus 4-[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure durch Behandeln mit HF unter Kühlung (*Stork, Am. Soc. 69 [1947] 2936, 2938*), durch Erwärmen mit wss. H_2SO_4 (*Haberland, B. 69 [1936] 1380, 1385*), durch Erhitzen mit $SnCl_4$ auf 105° (*Butenandt, Schramm, B. 68 [1935] 2083, 2090; Hoch, Bl. [5] 5 [1938] 264, 274*) sowie durch Behandeln mit $SOCl_2$ in Äther unter Zusatz von Pyridin und Schütteln des Reaktionsprodukts mit $SnCl_4$ in Benzol (*Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 831*). Neben geringen Mengen 7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren beim Erwärmen von 4-[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure-äthylester mit 80%ig. wss. Schwefelsäure (*Cohen, Cook, Hewett, Soc. 1936 52*). Durch Hydrierung von 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren in Äther an Palladium oder in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat und Erwärmen des erhaltenen Gemisches von 7-Methoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octa-hydro-phenanthrolen-(1) (Krystalle [aus E.]; F: 108–111° [nach Sintern bei 106°]) mit $K_2Cr_2O_7$ und wss. H_2SO_4 (*Robinson, Walker, Soc. 1936 747, 750*).

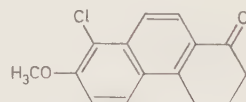
Krystalle (aus wss. Acn., Me., wss. Me. oder A.) (*Bu., Sch.; St.; Ba., Cole, Wi.; Ha.; Hoch*). F: 101–102° [korr.] (*Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. 69 [1947] 2942, 2950*), 101° [unkorr.] (*Bu., Sch.*), 101° (*Ha.; Hoch*), 99–100° (*St.*), 98–100° (*Ba., Cole, Wi.*). Bei 90°/0,001 Torr sublimierbar (*Bu., Sch.*).



IV



V



VI

7-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1)-semicarbazon, 7-methoxy-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel V.

B. Aus 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Haberland, B. 69 [1936] 1380, 1385*).

Nadeln (aus A.); F: 304–308° [Zers.; nach Sintern bei 293°].

8-Chlor-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 8-Chlor-7-methoxy-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), 8-chloro-7-methoxy-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 4-[5-Chlor-6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure mit wss.

H_2SO_4 auf 100° (Robinson, Thompson, Soc. 1938 2009, 2011).

Nadeln (aus E.); F: $219-220^\circ$.

6-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 6-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{14}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 6-methoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

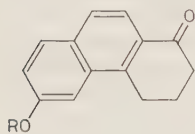
B. Aus 4-[7-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure durch Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol (Plimmer, Short, Hill, Soc. 1938 694, 697), durch Erwärmen mit Polyphosphorsäure (Bachmann, Horton, Am. Soc. 69 [1947] 58, 60), durch Erwärmen mit $ZnCl_2$, Essigsäure und Acetanhydrid (Ba., Ho.), durch Behandeln mit HF (Campbell, Todd, Am. Soc. 64 [1942] 928, 934) sowie durch Behandeln mit $SOCl_2$ in Äther unter Zusatz von Pyridin und Schütteln des Reaktionsprodukts mit $SnCl_4$ in Benzol, in diesem Fall neben geringeren Mengen einer bei $81-82,5^\circ$ schmelzenden Substanz (Ba., Ho.).

Krystalle (aus Me., wss. Me. oder Hexan); F: $102-103,5^\circ$ (Ba., Ho.), $99-102^\circ$ (Ca., Todd).

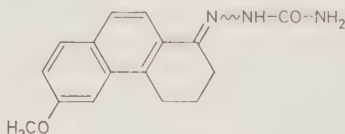
6-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 6-Methoxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1)-semicarbazon, 6-methoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel VIII.

B. Aus 6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (Bachmann, Horton, Am. Soc. 69 [1947] 58, 60).

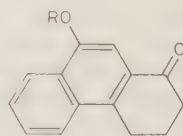
Krystalle (aus Eg. + Toluol); F: $267-279^\circ$ [Zers.; der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig].



VII



VIII



IX

9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 9-Hydroxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 9-hydroxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erhitzen von 9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit wss. HBr (D: 1,45) und Essigsäure (Kon, Ruzicka, Soc. 1936 187, 192).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 260° .

9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 9-Methoxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 9-methoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Aus 4-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure durch Erwärmen mit $SOCl_2$ in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts in Tetrachloräthan mit $AlCl_3$ unter Kühlung (Kon, Ruzicka, Soc. 1936 187, 192) sowie durch Behandeln mit $SOCl_2$ in Äther unter Zusatz von Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit $SnCl_4$ in Benzol unter Kühlung (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62 [1940] 2750, 2752).

Krystalle (aus wss. A. oder wss. Me.); F: $99-100^\circ$ (Ba., Ho.), 98° (Kon, Ru.).

9-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 9-Acetoxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 9-acetoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{16}H_{14}O_3$, Formel IX (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetanhydrid und Pyridin (Burger, Am. Soc. 60 [1938] 1533, 1534).

Nadeln (aus Butanol-(1)); F: $159-160^\circ$.

(±)-2-Brom-9-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-2-Brom-9-hydroxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), (±)-2-bromo-9-hydroxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{14}H_{11}BrO_2$, Formel X (R = H).

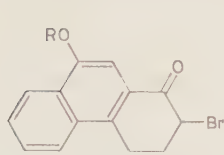
B. Durch Behandeln einer Lösung von 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren in Chloroform und Äther mit Brom (1,4 Mol) unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl (*Burger*, Am. Soc. **60** [1938] 1533, 1535).

Gelbe Blättchen (aus Me.), die sich bei 190° dunkel färben und bei 210° wieder hell werden, aber unterhalb 330° nicht schmelzen.

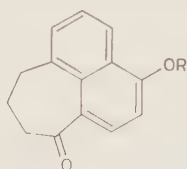
(±)-2-Brom-9-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-2-Brom-9-methoxy-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), (±)-2-bromo-9-methoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von 9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Brom (1,4 Mol) unter Zusatz geringer Mengen äther. HCl (*Burger*, Am. Soc. **60** [1938] 1533, 1534).

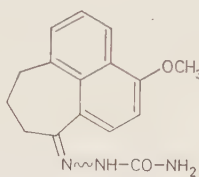
Gelbe Tafeln (aus Butanol-(1)); F: 174—175°.



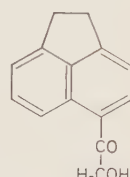
X



XI



XII



XIII

4-Hydroxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin, 4-Hydroxy-9.10-dihydro-8H-cyclohepta[de]naphthalinon-(7) $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XI (R = H).

4-Methoxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin, 4-Methoxy-9.10-dihydro-8H-cyclohepta[de]naphthalinon-(7), 4-methoxy-9,10-dihydrocyclohepta[de]naphthalen-7(8H)-one $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

Diese Verbindung hat auch in einem von *Hill, Short, Stromberg* (Soc. **1937** 1619, 1621) als 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren angesehenen Präparat vorgelegen (*Lockett, Short*, Soc. **1939** 787, 788; *Kon, Soper*, Soc. **1939** 790).

B. Aus 4-[5-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure durch Erwärmen mit P₂O₅ in Benzol (*Hill, Sh., St.*), durch Erwärmen mit SOCl₂ in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit AlCl₃ in Tetrachloräthan unter Kühlung (*Kon, Ruzicka*, Soc. **1936** 187, 191) sowie durch Erwärmen mit SnCl₄ auf 100°, in diesem Fall neben 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (*Kon, So.; Hill, Sh., St.*).

Tafeln (aus wss. Me. oder PAe.); F: 88—89° (*Kon, Ru.; Hill, Sh., St.*).

Beim Erhitzen mit wss. HBr (D: 1,45) und Essigsäure entsteht 4-[5-Hydroxy-naphthyl-(1)]-buttersäure (*Kon, Ru.; s. a. Hill, Sh., St.*). Beim Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit Na₂Cr₂O₇ ist 4-Methoxy-naphthalsäure-anhydrid erhalten worden (*Kon, So.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 250—251° [Zers.]): *Hill, Sh., St.*; Semicarbazon s. u.

4-Methoxy-7-semicarbazono-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin, 4-Methoxy-9.10-dihydro-8H-cyclohepta[de]naphthalinon-(7)-semicarbazon, 4-methoxy-9,10-dihydrocyclohepta[de]naphthalen-7(8H)-one semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 4-Methoxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin (*Lockett, Short*, Soc. **1939** 787, 790; *Hill, Short, Stromberg*, Soc. **1937** 1619, 1621).

F: 227—228° (*Lo., Sh.*), 221° [Zers.] (*Hill, Sh., St.*).

2-Hydroxy-1-oxo-1-[acenaphthenyl-(5)]-äthan, 5-Glykoloyl-acenaphthen, 2-Hydroxy-1-[acenaphthenyl-(5)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[acenaphthenyl-(5)]-keton, acenaphthen-5-yl hydroxymethyl ketone $C_{14}H_{12}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Erhitzen von 3-Oxo-3-[acenaphthenyl-(5)]-propionitril mit wss. NaOH (*I.G. Farbenind.*, D. R. P. 536652 [1929]; Frdl. **18** 612).

F: 217°.

[Flock]

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$

1-Oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I (E II 202).

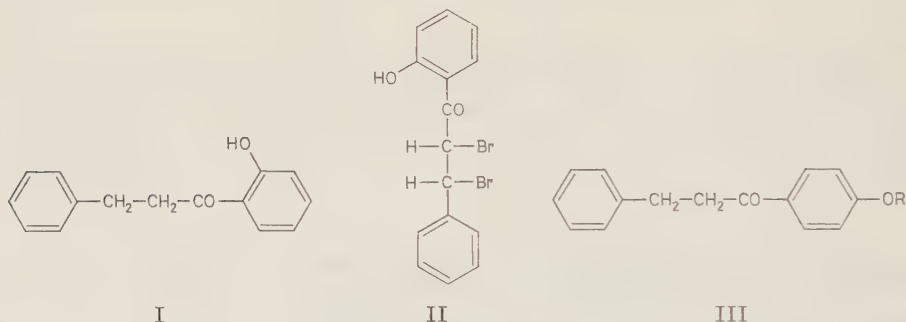
2,3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, 2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1), *2,3-dibromo-2'-hydroxy-3-phenylpropiophenone* $C_{15}H_{12}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{15}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 192°, wahrscheinlich (*2RS:3SR*)-**2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1)**, Formel II + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 2'-Hydroxy-trans-chalkon mit Brom in Schwefelkohlenstoff (Shenoi, Shah, Wheeler, Soc. 1940 247, 250).

Krystalle (aus CCl_4); F: 192°.

Beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Äthanol unter Zusatz von wss. Alkalilauge entsteht 5-Phenyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-isoxazol.



1-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1), *4'-hydroxy-3-phenylpropiophenone* $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = H) (E II 202).

B. Durch Behandeln von 3-Phenyl-propionsäure-phenylester mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol, zuletzt bei 70° (Wojahn, Ar. 271 [1933] 417, 427).

Krystalle (aus Bzl.), F: 72,5° (Kindler, Oelschläger, Henrich, Ar. 287 [1954] 210, 222); Krystalle (aus W. oder Bzn.), F: 65° (Wo.).

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), *4'-methoxy-3-phenylpropiophenone* $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH_3) (E I 574).

B. Durch Behandeln von 3-Phenyl-propionsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Winternitz, Mousseron, Bl. 1948 567, 569).

F: 97°.

Beim Erwärmen mit Cyclohexylmagnesiumchlorid in Benzol, Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts ($Kp_{0,05}$: 197°) mit $KHSO_4$ und Hydrieren des erhaltenen Dehydratisierungsprodukts an Palladium/Kohle ist 4-[1-Cyclohexyl-3-phenylpropyl]-anisol erhalten worden.

2,3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), *2,3-dibromo-4'-methoxy-3-phenylpropiophenone* $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{16}H_{14}Br_2O_2$ vom F: 162°, wahrscheinlich (*2RS:3SR*)-**2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)**, Formel IV (R = CH_3) + Spiegelbild (H 179; E II 203).

B. Aus 4'-Methoxy-trans-chalkon durch Behandeln mit Brom in Chloroform (v. Auwers, Seyfried, A. 484 [1930] 178, 206) sowie durch Behandeln einer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Brom in Tetrachlormethan (Barnes, Brandon, Am. Soc. 65 [1943] 1070; vgl. H 179).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 162° (Ba., Br.), 157–159° (v. Au., Sey.).

Beim Behandeln mit Äthanol. KOH und Ansäuern des Reaktionsgemisches entsteht 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1.3) (*Bickel*, Am. Soc. **67** [1945] 2045). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat (1 Mol) in Essigsäure oder in Äthanol bildet sich α -Brom-4'-methoxy-chalkon (K_{p13} : 250—253°) (*Ba.*, *Br.*; *v. Au.*, *Sey.*). Beim Behandeln mit methanol. Natriummethylat ist 2-Brom-3-methoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (F: 126°) als Hauptprodukt erhalten worden (*Kohler*, *Addinall*, Am. Soc. **52** [1930] 3728, 3735); 2-Brom-3-methoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) dürfte auch in dem von *Weygand* (A. **459** [1927] 99, 107; s. E II 203) beim Erwärmen mit methanol. KOH erhaltenen, als α -Brom-4'-methoxy-chalkon angesehenen Präparat vom F: 126° vorgelegen haben (*Ko.*, *Add.*).

2.3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propan, 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-4'-ethoxy-3-phenylpropio-phenone $C_{17}H_{16}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{17}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 152°, vermutlich (**2RS:3SR**)-**2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propanon-(1)**, Formel IV (R = C_2H_5) + Spiegelbild (H 180).

B. Durch Behandeln von 4'-Äthoxy-*trans*(?)-chalkon (F: 74—75°) mit Brom in Chloroform unter der Einwirkung von Sonnenlicht (*v. Auwers*, *Seyfried*, A. **484** [1930] 178, 211).

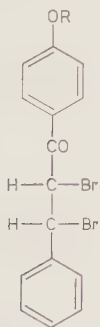
Krystalle (aus A.); F: 151—152°. In Aceton und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

2.3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propan, 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-3-phenyl-4'-propoxypropio-phenone $C_{18}H_{18}Br_2O_2$.

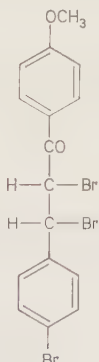
Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$ vom F: 149°, vermutlich (**2RS:3SR**)-**2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propanon-(1)**, Formel IV (R = $CH_2-C_2H_5$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 4'-Propyloxy-*trans*(?)-chalkon (F: 76°) mit Brom in Tetrachloräthan (*Lutz et al.*, J. org. Chem. **14** [1949] 982, 987, 993).

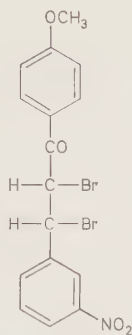
Krystalle (aus A.); F: 149° [korrr.].



IV



V



VI

2.3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propan, 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-4'-isopropoxy-3-phenylpropio-phenone $C_{18}H_{18}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$ vom F: 131°, vermutlich (**2RS:3SR**)-**2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propanon-(1)**, Formel IV (R = $CH(CH_3)_2$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 4'-Isopropyloxy-*trans*(?)-chalkon (F: 87°) mit Brom in Äther (*Lutz et al.*, J. org. Chem. **14** [1949] 982, 987, 993).

Krystalle (aus A.); F: 131° [korrr.].

2,3-Dibrom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propan, 2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-4'-butoxy-3-phenylpropioiphenone $C_{19}H_{20}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 154°, vermutlich (2*RS*:3*SR*)-2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propanon-(1), Formel IV ($R = [CH_2]_3-CH_3$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 4'-Butyloxy-*trans*(?)-chalkon (F: 67–68°) mit Brom in Tetraethylchlormethan (Lutz et al., J. org. Chem. **14** [1949] 982, 987, 993).

Krystalle (aus A.); F: 153–154° [korrigiert].

2,3-Dibrom-1-oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2,3-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-3-(p-bromophenyl)-4'-methoxypropioiphenone $C_{16}H_{13}Br_3O_2$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{16}H_{13}Br_3O_2$ vom F: 166°, wahrscheinlich (2*RS*:3*SR*)-2,3-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), Formel V + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 4-Brom-4'-methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Chloroform oder in Tetrachlormethan (Barnes, Goodwin, Cotten, Am. Soc. **69** [1947] 3135, 3136).

F: 164–166°.

Beim Erhitzen mit wss.-methanol. KOH bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{13}BrO_3$ vom F: 150°, für die Formulierungen als 4'-Brom-β-hydroxy-4-methoxy-chalkon und als 4-Brom-β-hydroxy-4'-methoxy-chalkon in Betracht kommen (Ba., Goo., Co.). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Äthanol und Behandeln der heißen Reaktionslösung mit wss. KOH ist eine vermutlich als 5-[4-Brom-phenyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol zu formulierende Verbindung $C_{16}H_{12}BrNO_2$ (F: 197–198°; von den Autoren als 3-[4-Brom-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol angesehen; vgl. aber z.B. die Formulierung des aus (2*RS*:3*SR*(?))-2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) [S. 1340] in analoger Weise hergestellten Isoxazols) erhalten worden (Ba., Goo., Co., l. c. S. 3137).

2,3-Dibrom-1-oxo-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2,3-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), 2,3-dibromo-4'-methoxy-3-(m-nitrophenyl)propioiphenone $C_{16}H_{13}Br_2NO_4$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)** $C_{16}H_{13}Br_2NO_4$ vom F: 166°, wahrscheinlich (2*RS*:3*SR*)-2,3-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), Formel VI + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-4'-methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Chloroform (Barnes, Snead, Am. Soc. **67** [1945] 138).

Krystalle (aus A.); F: 165–166°.

Beim Erwärmen mit methanol. KOH ist eine als 3'-Nitro-β-hydroxy-4-methoxy-chalkon formulierte Verbindung (F: 128–129°) erhalten worden. Beim Behandeln einer warmen äthanol. Lösung mit wss. Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zusatz von wss. KOH entsteht 5-[3-Nitro-phenyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol.

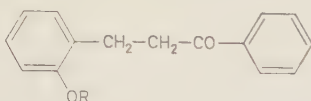
3-Oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(o-hydroxyphenyl)propioiphenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII ($R = H$), und (±)-2-Hydroxy-2-phenyl-chroman, (±)-2-Phenyl-chromanol-(2), (–)-2-phenylchroman-2-ol $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII (H 180; E I 574; E II 203).

B. Durch Hydrierung von 2-Hydroxy-*trans*-chalkon in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat (Aulin-Erdtman et al., Svensk Papperstidn. **50** [1947] Hägglund-Festschr. S. 81, 84) oder in einem Gemisch von Äthylacetat und Äthanol an Palladium/Bariumsulfat (Bhalla, Ray, Soc. **1933** 288).

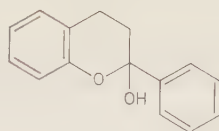
Krystalle (aus A.); F: 91° (Bh., Ray), 88–89° (Au.-Er. et al.).

3-Oxo-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(o-methoxyphenyl)propioiphenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$) (H 180).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Methoxy-*trans*-chalkon in Äthanol und Aceton mit Natrium-Amalgam und wss. Essigsäure (Dippy, Lewis, R. **56** [1937] 1000, 1005).

Kp₂₀: 227—230°.2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 104,5°): *Di.*, *Le.*

VII



VIII

3-Oxo-3-phenyl-1-[2-acetoxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(o-acetoxyphenyl)propiofenone C₁₇H₁₆O₃, Formel VII (R = CO-CH₃) (H 180).

B. Durch Erhitzen von 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) mit Acetanhydrid (*Harford, Hill*, Soc. **1937** 41; vgl. H 180).

Nadeln (aus A.); F: 65°.

1,2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propan, 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(o-methoxyphenyl)propiofenone C₁₆H₁₄Br₂O₂.

Opt.-inakt. **1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** C₁₆H₁₄Br₂O₂ vom F: 132°, wahrscheinlich (*1RS:2SR*)-**1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel IX (X = H) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Tetrachlormethan (*Lutz et al.*, J. org. Chem. **14** [1949] 982, 987, 993; v. *Auwers, Brink*, A. **493** [1932] 218, 232).

Blättchen (aus Bzn.), F: 132° (v. *Au.*, *Br.*); Krystalle (aus PAe. + CCl₄), F: 123—124° [korr.] (*Lutz et al.*). In Benzol leicht löslich, in Methanol und Äthanol mässig löslich (v. *Au.*, *Br.*).

Beim Erwärmen mit KI in wss. Aceton bildet sich 2-Methoxy-*trans*-chalkon (*Bhagwat, Wheeler*, Soc. **1939** 94). Bei kurzem Erhitzen (20 sec) mit Pyridin auf Siedetemperatur sowie beim Erwärmen mit Äthanol und Erhitzen des gebildeten 2-Brom-1-äthoxy-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanons-(3) unter 10 Torr auf 225° ist α-Brom-2-methoxy-chalkon (F: 106°) erhalten worden (*Bh.*, *Wh.*).

1,2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propan, 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(5-bromo-2-methoxyphenyl)propiofenone C₁₆H₁₃Br₃O₂.

Opt.-inakt. **1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** C₁₆H₁₃Br₃O₂ vom F: 158°, vermutlich (*1RS:2SR*)-**1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel IX (X = Br) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 5-Brom-2-methoxy-*trans*(?) -chalkon (F: 110°) mit Brom in Tetrachlormethan oder in Essigsäure sowie durch Erwärmen von 2-Methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Essigsäure (*Bhagwat, Wheeler*, Soc. **1939** 94).

Beim Erwärmen mit KI in wss. Aceton wird 5-Brom-2-methoxy-*trans*(?) -chalkon (F: 110°) erhalten. Beim Erwärmen mit methanol. Natriummethylat entsteht 5-Brom-2,β-dimethoxy-chalkon (F: 122°). Beim Erwärmen mit äthanol. Natriumäthylat bildet sich 5-Brom-2-methoxy-β-äthoxy-chalkon (F: 127°); nach dem Versetzen der Reaktionslösung mit Wasser und anschliessenden Erwärmen mit wss. HCl ist 3-Phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propandion-(1,3) erhalten worden. Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 5,α-Dibrom-2-methoxy-chalkon (F: 103—104°).

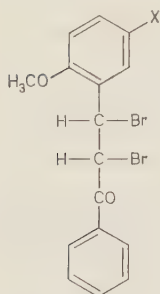
1,2-Dibrom-3-oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propan, 1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3,4'-tribromo-3-(5-bromo-2-methoxyphenyl)propiofenone C₁₆H₁₂Br₄O₂.

Opt.-inakt. **1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** C₁₆H₁₂Br₄O₂ vom F: 186°, vermutlich (*1RS:2SR*)-**1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel X (R = CH₃) + Spiegelbild.

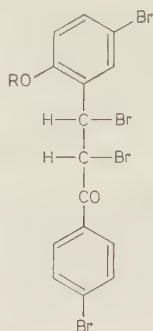
B. Durch Behandeln von 5,4'-Dibrom-2-methoxy-*trans*(?) -chalkon (F: 128°) mit Brom

in Chloroform (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 279).

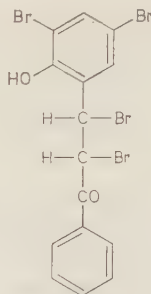
Nadeln (aus Eg.); F: 185–186°.



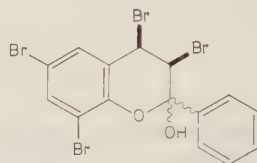
IX



X



XI



XII

1.2-Dibrom-3-oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon, 1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(2-acetoxy-5-bromo-phenyl)-2,3,4'-tribromopropiophenone $C_{17}H_{12}Br_4O_3$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{17}H_{12}Br_4O_3$ vom F: 181°, vermutlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel X ($R = CO-CH_3$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 5.4'-Dibrom-2-acetoxy-trans(?)-chalkon (F: 132°) mit Brom in Chloroform (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 280).

Nadeln (aus Eg.); F: 181°.

1.2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propanon, 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)propiophenone $C_{15}H_{10}Br_4O_2$ und Tautomeres (**3.4.6.8-Tetrabrom-2-phenyl-chromanol-(2)**).

In dem nachstehend beschriebenen Präparat hat wahrscheinlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3)** (Formel XI + Spiegelbild) oder das tautomere ($\pm$)-**3r.4c.6.8-Tetrabrom-2ξ-phenyl-chromanol-(2ξ)** (Formel XII + Spiegelbild) vorgelegen.

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-trans-chalkon mit Brom in Essigsäure (Mangini, G. 67 [1937] 39, 43).

Prismen (aus Bzn.); F: 155–156°.

Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und wss. KOH entsteht Benzoesäure; beim Behandeln mit $KMnO_4$ in Aceton wird 3.5-Dibrom-2-hydroxy-benzoesäure erhalten. Beim Erwärmen mit methanol. KOH bildet sich 5.7-Dibrom-2-benzoyl-benzofuran.

3-Oxo-3-phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propanon, 3-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIII (E II 203).

1.2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon, 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(m-methoxyphenyl)propiophenone $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{16}H_{14}Br_2O_2$ vom F: 122°, wahrscheinlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel XIV ($X = H$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-trans-chalkon mit Brom in Tetrachlormethan oder Essigsäure (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94).

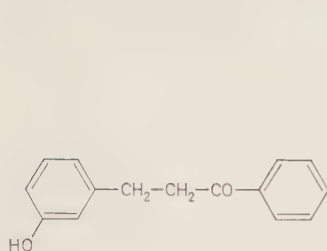
Krystalle (aus wss. Acn.); F: 122°.

Beim Erhitzen mit Pyridin ist α-Brom-3-methoxy-chalkon (F: 100–101°) erhalten worden.

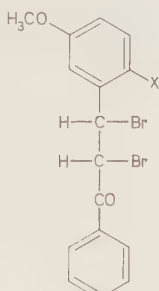
1.2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(2-bromo-5-methoxyphenyl)-propiophenone $C_{16}H_{13}Br_3O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{16}H_{13}Br_3O_2$ vom F: 140°, vermutlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel XIV (X = Br) + Spiegelbild (E I 574; dort auch als **6-Brom-3-methoxy-chalkon-dibromid** bezeichnet).

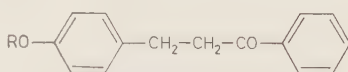
Beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf Siedetemperatur ist **6-Brom-3-β-dimethoxy-chalkon** (F: 93°), beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Äthanol auf Siedetemperatur ist **6-Brom-3-methoxy-β-äthoxy-chalkon** (F: 96°) erhalten worden (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94).



XIII



XIV



XV

3-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(p-hydroxyphenyl)propioophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XV (R = H).

B. Durch Hydrierung von **4-Hydroxy-trans-chalkon** in wss. NaOH (1 n) an Raney-Nickel (Sašořow, Metelkova, Milowanowa, Ž. obř. Chim. 26 [1956] 2499, 2500; J. gen. Chem. U.S.S.R. [Übers.] 26 [1956] 2791; s. a. Hughes, Parker, Barel-Festschr. [Basil 1946] S. 216, 224).

Krystalle (aus A.); F: 116—117° (Sa., Me., Mi.).

3-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(p-methoxyphenyl)propioophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XV (R = CH₃) (E I 574; E II 203).

B. Durch 15-stdg. Erhitzen eines Gemisches von α-Methoxy-styrol und 4-Methylanisol auf 200° und anschliessendes 3-stdg. Erhitzen auf 300° (Spielman, Mortenson, Am. Soc. 61 [1939] 666). Neben **1.6-Diphenyl-3.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexandion-(1.6)** (F: 232°) beim Behandeln einer Lösung von **4-Methoxy-trans-chalkon** in Äthanol und Aceton mit Natrium-Amalgam und wss. Essigsäure (Dippy, Lewis, R. 56 [1937] 1000, 1005).

Krystalle (aus A. oder PAe.) (Di., Le.; Sp., Mo.). F: 68° (Schiavello, Sebastiani, G. 79 [1949] 909, 911), 67—68° (Sp., Mo.), 65° (Di., Le.).

Beim Erhitzen mit SeO₂ in Amylalkohol ist **4-Methoxy-trans-chalkon** erhalten worden (Sch., Se.).

3-Semicarbazono-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)-semicarbazon, 3-(p-methoxyphenyl)propioophenone semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel I (E I 575; E II 204).

B. Aus **3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** (Spielman, Mortenson, Am. Soc. 61 [1939] 666).

F: 135—136°.

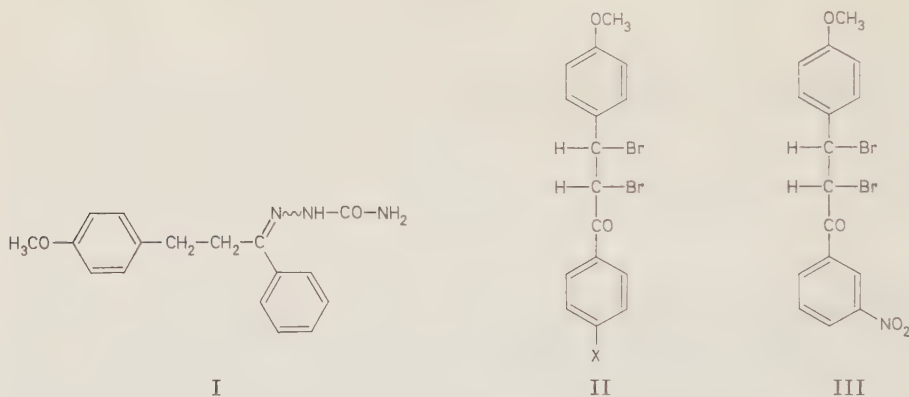
1.2-Dibrom-3-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(p-methoxyphenyl)propiofenone $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{16}H_{14}Br_2O_2$ vom F: 140°, wahrscheinlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel II (X = H) + Spiegelbild (H 181; dort auch als 4-Methoxy-chalkon-dibromid bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Chloroform (Bickel, Am. Soc. 69 [1947] 2134; vgl. H 181).

F: 140° (Bi.).

Abspaltung von Brom beim Behandeln mit NaI in Aceton: Davis, Heggie, J. org. Chem. 2 [1937] 470, 473. Beim Behandeln mit Methylamin in wss. Äthanol und Behandeln des Reaktionsprodukts in Äther mit äthanol. HCl ist 2-Chlor-1-methylamino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)-hydrochlorid (F: 170°) erhalten worden (Algar, Hickey, Sherry, Pr. Irish Acad. 49 B [1943/44] 109, 115).



1.2-Dibrom-3-oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3,4'-tribromo-3-(p-methoxyphenyl)propiofenone $C_{16}H_{13}Br_3O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{16}H_{13}Br_3O_2$ vom F: 159°, wahrscheinlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel II (X = Br) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 4'-Brom-4-methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Chloroform oder Tetrachlormethan (Barnes, Goodwin, Cotten, Am. Soc. 69 [1947] 3135, 3136).

F: 158–159°.

Beim Erwärmen mit methanol. KOH bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{13}BrO_3$ vom F: 150°, für die Formulierungen als 4'-Brom-β-hydroxy-4-methoxy-chalkon und als 4-Brom-β-hydroxy-4'-methoxy-chalkon in Betracht kommen. Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Äthanol und Behandeln der heissen Reaktionslösung mit wss. KOH ist eine vermutlich als 3-[4-Brom-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol zu formulierende Verbindung (F: 193–194°; von den Autoren als 5-[4-Brom-phenyl]-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol angesehen; s. dazu die Bemerkung im Artikel (2RS:3SR(?))-2.3-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) [S. 1342]) erhalten worden.

1.2-Dibrom-3-oxo-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(p-methoxyphenyl)-3'-nitropropiofenone $C_{16}H_{13}Br_2NO_4$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)** $C_{16}H_{13}Br_2NO_4$ vom F: 102°, wahrscheinlich (**1RS:2SR**)-**1.2-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)**, Formel III + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 3'-Nitro-4-methoxy-*trans*-chalkon mit Brom in Chloro-

form (Barnes, Snead, Am. Soc. **67** [1945] 138).

Krystalle (aus A.); F: 102°.

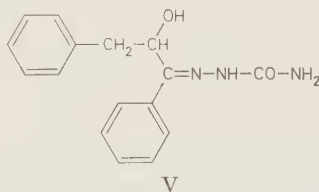
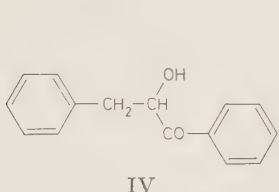
Beim Erwärmen mit methanol. KOH ist eine als 3'-Nitro- β -hydroxy-4-methoxy-chalkon formulierte Verbindung (F: 128–128,5°) erhalten worden. Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Äthanol und Behandeln der heissen Reaktionslösung mit wss. KOH entsteht 3-[3-Nitro-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol.

($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1),
($\pm$)-2-hydroxy-3-phenylpropioiphenone C₁₅H₁₄O₂, Formel IV (E I 575; dort als *dl*-Benzyl-benzoyl-carbinol bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Brom-1.3-diphenyl-propanon-(1) mit Kaliumformiat in Methanol (Julian et al., Am. Soc. **67** [1945] 1203, 1209). Beim Behandeln von ($\pm$)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton mit äthanol. KOH (Prévost, Sommière, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1159). Durch Behandeln von opt.-inakt. 4-Hydroxy-2-oxo-3.5-diphenyl-valeriansäure-lacton (F: 171°) mit KMnO₄ in wss. NaOH (Jarrousse, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 202).

Krystalle (aus PAe., aus Ae. + PAe., aus Bzl. + PAe. oder aus wss. A.); F: 66° (Kohler, Kimball, Am. Soc. **56** [1934] 729, 731; Ju. et al.), 65° (Ja.; Pr., So.).

Beim Erwärmen mit verdünnten Lösungen von NaOH oder KOH in Äthanol sowie von NaHCO₃ oder Na₂CO₃ in wss. Äthanol erfolgt partielle Isomerisierung zu 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton (Pr., So.; Ja., l. c. S. 204, 205; Ju. et al.). Beim Erwärmen mit Anilin unter Zusatz geringer Mengen wss. HCl entsteht 1-Anilino-1.3-diphenyl-aceton (Ju. et al.).



($\pm$)-2-Hydroxy-1-semicarbazono-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)-semicarbazon, ($\pm$)-2-hydroxy-3-phenylpropioiphenone semicarbazone
C₁₆H₁₇N₃O₂, Formel V.

B. Aus ($\pm$)-2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) (Jarrousse, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 204).

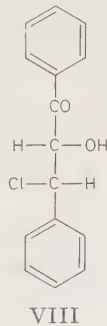
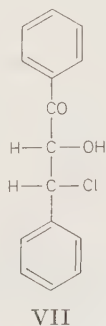
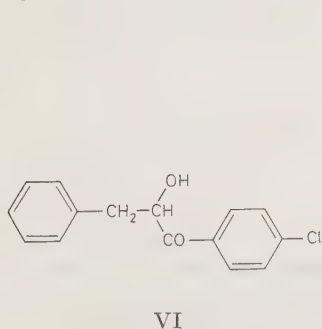
F: ca. 200° [Block].

($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propanon-(1), ($\pm$)-4'-chloro-2-hydroxy-3-phenylpropioiphenone
C₁₅H₁₃ClO₂, Formel VI.

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-2-Brom-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propanon-(1) mit NaHCO₃ und wss. Äthanol (Stevens, Am. Soc. **61** [1939] 1714).

Krystalle (aus CHCl₃ + Bzn.); F: 43–44°.

Beim Erwärmen mit Na₂CO₃ in Äthanol erfolgt partielle Isomerisierung zu 1-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-aceton.



3-Chlor-2-hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, 3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) $C_{15}H_{13}ClO_2$.

a) **(2RS:3SR)-3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)**, (·)-*erythro*-3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1), (2RS:3SR)-3-chloro-2-hydroxy-3-phenyl-*propio*phenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel VII + Spiegelbild.

Diese Verbindung hat in dem E I 575 als 2-Chlor-3-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) („ β -Chlor- γ -oxy- α -oxo- α , γ -diphenyl-propan““) beschriebenen Präparat vorgelegen (House, J. org. Chem. **21** [1956] 1306).

B. Durch Sättigen einer äthanol. Lösung von ($\pm$)-*trans*-2-Phenyl-3-benzoyl-oxiran mit HCl (House; vgl. E I 575).

Prismen (aus Hexan); F: 105–107°. IR-Absorption: House.

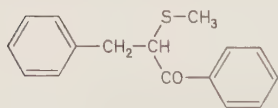
Beim Behandeln mit Natriummethylat (1 Mol) in Äthanol wird *trans*-2-Phenyl-3-benzoyl-oxiran erhalten (House; vgl. E I 575).

b) **(2RS:3RS)-3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)**, ($\pm$)-*threo*-3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1), (2RS:3RS)-3-chloro-2-hydroxy-3-phenyl-*propio*phenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel VIII + Spiegelbild.

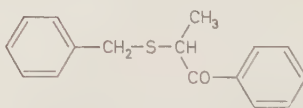
Über diese Verbindung (Prismen [aus Hexan]; F: 71–72°) s. House, J. org. Chem. **21** [1956] 1306.

($\pm$)-2-Methylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-2-Methylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) $C_{16}H_{16}OS$, Formel IX.

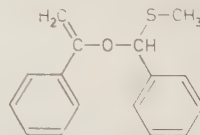
Eine von Böhme, Krause (B. **82** [1949] 426, 431, 432) unter dieser Konstitution beschriebene, beim Erhitzen von ($\pm$)-Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-bromid mit wss. KOH sowie beim Erwärmen von ($\pm$)-2-Brom-1-phenyl-propanon-(1) mit Benzylmercaptan und Natriummethylat in Methanol erhaltene Verbindung $C_{16}H_{16}OS$ (Kp_{0,4}: 152°) ist als ($\pm$)-2-Benzylmercapto-1-phenyl-propanon-(1) (Formel X) zu formulieren (Becerro Ruiz, Acta salmantic. **2** Nr. 7 [1958] S. 10, 11, 53). In einer von Thomson, Stevens (Soc. **1932** 69, 71) und von Krollpfeiffer, Hartmann (B. **83** [1950] 90, 97) ebenfalls als ($\pm$)-2-Methylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) beschriebenen, beim Erwärmen von ($\pm$)-Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-bromid mit methanol. Natriummethylat erhaltenen Verbindung $C_{16}H_{16}OS$ (Blättchen [aus wss. Me.]; F: 55–56°) hat wahrscheinlich ($\pm$)-[1-Phenyl-vinyl]-[α -methylmercapto-benzyl]-äther (Formel XI) vorgelegen (Be. Ruiz, l. c. S. 15, 22, 33).



IX



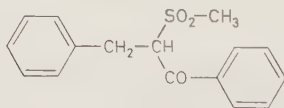
X



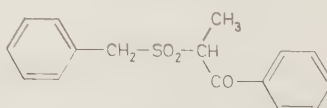
XI

($\pm$)-2-Methylsulfon-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-2-Methylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) $C_{16}H_{16}O_3S$, Formel XII, und Tautomeres (2-Methylsulfon-1.3-diphenyl-propan-(1)-ol-(1)).

Eine von Böhme, Krause (B. **82** [1949] 426, 432) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung $C_{16}H_{16}O_3S$ (Nadeln [aus W.]; F: 129°) ist als ($\pm$)-2-Benzylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) (Formel XIII) zu formulieren (Becerro Ruiz, Acta salmantic. **2** Nr. 7 [1958] S. 11, 53).



XII



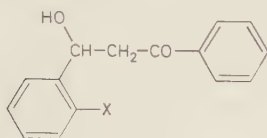
XIII

($\pm$)-3-Hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-3-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1), ($\pm$)-3-hydroxy-3-phenyl*propio*phenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIV (X = H).

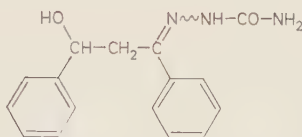
B. Durch 9-tägiges Behandeln von Benzaldehyd mit 3-Oxo-3-phenyl-propionsäure in

Phosphat-Pufferlösung (pH 7) unter Stickstoff (Schöpf, Thierfelder, A. **518** [1935] 127, 149).

Krystalle (aus PAe.); F: 53—54°.



XIV



XV

(±)-3-Hydroxy-1-semicarbazono-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)-semicarbazon, (±)-3-hydroxy-3-phenylpropioiphenone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel XV.

B. Aus (±)-3-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) (Schöpf, Thierfelder, A. **518** [1935] 127, 149).

Krystalle (aus A.); F: 180°.

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-(o-chlorophenyl)-3-hydroxypropioiphenone $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel XIV (X = Cl).

B. Durch Schütteln von Acetophenon mit 2-Chlor-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (Kohler, Bickel, Am. Soc. **57** [1935] 1099).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 80°.

Beim Schütteln mit wss. Methanol sowie beim Erhitzen bilden sich 2-Chlor-benzaldehyd und Acetophenon.

2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, 2-Chlor-3-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) $C_{15}H_{13}ClO_2$.

In dem E I 575 unter dieser Konstitution beschriebenen opt.-inakt. Präparat hat (2RS:3SR)-3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) (S. 1348) vorgelegen (House, J. org. Chem. **21** [1956] 1306).

2-Brom-3-methoxy-1-oxo-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propan, 2-Brom-3-methoxy-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propanon-(1), 2,4'-dibromo-3-methoxy-3-phenylpropioiphenone $C_{16}H_{14}Br_2O_2$, Formel I.

Ein opt.-inakt. Präparat (nicht destillierbares Öl) ist beim Behandeln einer Suspension von opt.-inakt. 3-Methoxy-2-acetoxymercuro-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propanon-(1) (F: 140°) in Methanol mit Brom bei 0° erhalten worden (Kohler, Addinall, Am. Soc. **52** [1930] 3728, 3732).

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-(o-nitrophenyl)propioiphenone $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel II (X = H).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Georgescu, Bl. **4** **51** [1932] 234, 238; Tanasescu, Baci, Bl. **5** **4** [1937] 1673, 1677).

Nadeln (aus Bzl. oder A.); F: 109° (Ta., Ba.), 108—109° (Ta., Ge.).

Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 2-Phenyl-chinolin; beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Zink-Pulver und Essigsäure bei 0° und anschliessend mit wss. $FeCl_3$ -Lösung sind geringe Mengen 3-Phenyl-1-[2-amino-phenyl]-propandion-(1.3) erhalten worden (Ta., Ge., l. c. S. 239).

Benzoyl-Derivat (F: 152°): Ta., Ge.

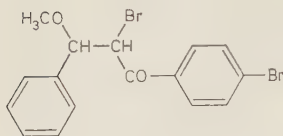
(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-[4-chlor-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-4'-chloro-3-hydroxy-3-(o-nitrophenyl)propioiphenone $C_{15}H_{12}ClNO_4$, Formel II (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in

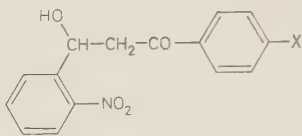
wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Baciú, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1677).

Nadeln (aus wss. A.); F: 97°.

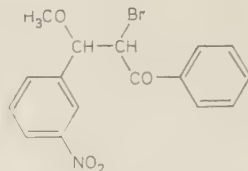
Benzoyl-Derivat (F: 179°): *Ta.*, *Ba.*



I



II



III

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-[4-brom-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3), (-)-4'-bromo-3-hydroxy-3-(o-nitro-phenyl)propio-phenone $C_{16}H_{12}BrNO_4$, Formel II (X = Br).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Baciú, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1678).

Nadeln (aus A.); F: 116°.

Benzoyl-Derivat (F: 174°): *Ta.*, *Ba.*

2-Brom-1-methoxy-3-oxo-3-phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propan, 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3), 2-bromo-3-methoxy-3-(m-nitrophenyl)propio-phenone $C_{16}H_{14}BrNO_4$, Formel III.

Opt.-inakt. 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3)

$C_{16}H_{14}BrNO_4$ vom F: 132°.

B. Durch Erwärmen von 3-Nitro-*trans*-chalkon mit Quecksilber(II)-acetat und Methanol und Behandeln einer Suspension des Reaktionsprodukts (Nadeln [aus Acn.]) in Methanol mit Brom bei Siedetemperatur (Kohler, Addinall, Am. Soc. 52 [1930] 3728, 3735).

Nadeln (aus Me.); F: 132°. In Aceton leicht löslich.

Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Essigsäure sind 3-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propandion-(1.3) und 2-Hydroxy-1-methoxy-3-phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3) (F: 110°) erhalten worden.

2-Brom-1-methoxy-3-oxo-3-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-propan, 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3), 2-bromo-3-methoxy-3-(p-nitrophenyl)propio-phenone $C_{16}H_{14}BrNO_4$, Formel IV.

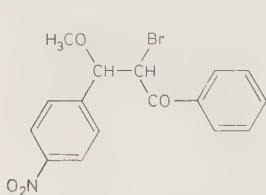
Opt.-inakt. 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3)

$C_{16}H_{14}BrNO_4$ vom F: 131°.

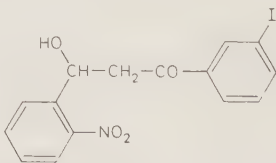
B. Aus 4-Nitro-*trans*-chalkon analog der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (Kohler, Addinall, Am. Soc. 52 [1930] 3728, 3734).

Tafeln (aus Acn. + Me.); F: 131°.

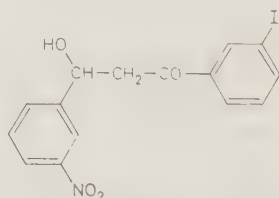
Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. Essigsäure wird 3-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-propandion-(1.3) erhalten.



IV



V



VI

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-[3-jod-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3), (+)-3-hydroxy-3'-iodo-3-(o-nitro-phenyl)propiofenone $C_{15}H_{12}INO_4$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[3-Jod-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH bei 0° (Kraszewski, Kotowiczowna, Roczniki Chem. **13** [1933] 601, 605; C. **1934** I 2422).

Nadeln (aus A.); F: 82°.

Beim Aufbewahren erfolgt allmählich Rotfärbung. Beim Behandeln mit wss. Alkalilaugen bilden sich 3-Jod-benzoesäure und Indigo.

Benzoyl-Derivat (F: 127°): *Kr.*, *Ko.*

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-[3-jod-phenyl]-1-[3-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-3'-iodo-3-(m-nitro-phenyl)propiofenone $C_{15}H_{12}INO_4$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von 1-[3-Jod-phenyl]-äthanon-(1) mit 3-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Kraszewski, Kotowiczowna, Roczniki Chem. **13** [1933] 601, 603; C. **1934** I 2422).

Nadeln (aus Me.); F: 92°.

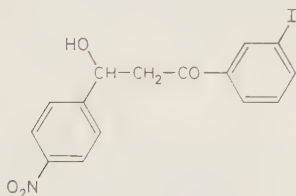
Benzoyl-Derivat (F: 158°): *Kr.*, *Ko.*

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-3-[3-jod⁴-phenyl]-1-[4-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-3'-iodo-3-(p-nitro-phenyl)propiofenone $C_{15}H_{12}INO_4$, Formel VII.

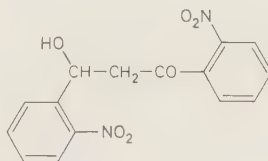
B. Durch Behandeln von 1-[3-Jod-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. K_2CO_3 (Kraszewski, Kotowiczowna, Roczniki Chem. **13** [1933] 601, 604; C. **1934** I 2422).

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: 108°. In Äthanol, Aceton, Benzol und Äthylacetat leicht löslich.

Benzoyl-Derivat (F: 168°): *Kr.*, *Ko.*



VII



VIII

(±)-3-Hydroxy-1-oxo-1.3-bis-[2-nitro-phenyl]-propan, (±)-3-Hydroxy-1.3-bis-[2-nitro-phenyl]-propanon-(1), (+)-3-hydroxy-2'-nitro-3-(o-nitrophenyl)propiofenone $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Nitro-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Baciu, Bl. [5] **4** [1937] 1673, 1680).

Nadeln (aus wss. A.); F: 139°.

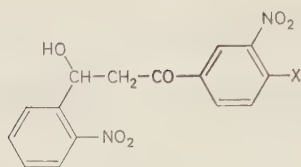
(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3), (+)-3-hydroxy-3'-nitro-3-(o-nitro-phenyl)propiofenone $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel IX (X = H).

B. Durch Behandeln von 1-[3-Nitro-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (Tanasescu, Tanasescu, Bl. [5] **3** [1936] 865, 868, 869).

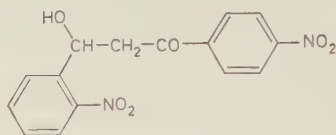
Krystalle (aus A. oder Bzn.); F: 124°.

Bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine Lösung in Chloroform ist eine Verbindung $C_{15}H_{10}N_2O_5$ (F: ca. 300°; in wss. Alkalilaugen und in wss. NH_3 löslich; aus den Lösungen mit wss. HCl fällbar) erhalten worden (Ta., Ta., l. c. S. 870). Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. NaOH und anschließenden Ansäuern mit wss. HCl bildet sich Indigo (Ta., Ta., l. c. S. 866, 869).

Benzoyl-Derivat (F: 142°): *Ta.*, *Ta.*



IX



X

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-4'-nitro-3-(o-nitro-phenyl)propiophenone $C_{15}H_{12}N_2O_6$, Formel X.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Nitro-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Baciú, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1680).

Nadeln (aus Bzn.); F: 127°.

Benzoyl-Derivat (F: 155°): *Ta.*, *Ba.*

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-brom-3-nitro-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-brom-3-nitro-phenyl]-propanon-(3), (±)-4'-bromo-3-hydroxy-3'-nitro-3-(o-nitrophenyl)propiophenone $C_{15}H_{11}BrN_2O_6$, Formel IX (X = Br).

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Brom-3-nitro-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 (Tanasescu, Baciú, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1681).

Nadeln (aus A.); F: 152°.

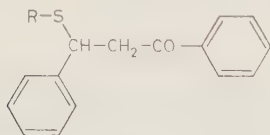
Benzoyl-Derivat (F: 205–207°): *Ta.*, *Ba.*

(±)-3-Mercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Mercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-mercapto-3-phenylpropiophenone $C_{15}H_{14}OS$, Formel XI (R = H).

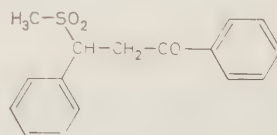
Diese Konstitution kommt dem E I 7/8 264 als 3-Mercapto-1.3-diphenyl-propen-(1)-ol-(3) („ γ -Oxy- γ -mercapto- α,γ -diphenyl- α -propylen“) beschriebenen Benzalacetophenonhydrosulfid zu (Nicolet, Am. Soc. 54 [1932] 1998; s. a. Tanaka, Yokoyama, Chem. pharm. Bl. 8 [1960] 275, 276).

Tafeln (aus A. + $CHCl_3$); F: 102–103° (*Ta.*, *Yo.*).

Bildung von Sulfid beim Behandeln mit Blei(II)-acetat-Lösung: *Ni.*



XI



XII

(±)-3-Methylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Methylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(methylthio)-3-phenylpropiophenone $C_{16}H_{16}OS$, Formel XI (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von *trans*-Chalkon mit Methanthiol in Benzol unter Zusatz von äthanol. Natriumäthylat (Kipnis, Ornfelt, Am. Soc. 71 [1949] 3554).

Krystalle (aus A. + W.); F: 47–48°.

(±)-3-Methylsulfon-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Methylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(methylsulfonyl)-3-phenylpropiophenone $C_{16}H_{16}O_3S$, Formel XII.

B. Aus *trans*-Chalkon und Methansulfonsäure (Martin, Iowa Coll. J. 21 [1946] 38). F: 149°.

(±)-3-Äthylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Äthylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(ethylthio)-3-phenylpropiophenone $C_{17}H_{18}OS$, Formel XI (R = C_2H_5).

B. Durch Behandeln von *trans*-Chalkon mit Äthanthiol in Benzol unter Zusatz von äthanol. Natriumäthylat (Kipnis, Ornfelt, Am. Soc. 71 [1949] 3554).

Krystalle (aus Hexan); F: 66–67°.

(±)-3-Octylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Octylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(octylthio)-3-phenylpropioiphenone $C_{23}H_{30}OS$, Formel XI ($R = [CH_2]_7-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von *trans*-Chalkon mit Octanthiol-(1) in Äthanol (Frank, Smith, Am. Soc. **68** [1946] 2103).

Nadeln (aus A.); F: 47,5–48°.

(±)-3-Dodecylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Dodecylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(dodecylthio)-3-phenylpropioiphenone $C_{27}H_{38}OS$, Formel XI ($R = [CH_2]_{11}-CH_3$).

B. Aus *trans*-Chalkon und Dodecanthiol-(1) durch Erwärmen in Äthanol (Frank et al., J. Polymer Sci. **3** [1948] 50, 54) sowie durch Behandeln einer Lösung in Benzol mit äthanol. Natriumäthylat (Kipnis, Ornfeldt, Am. Soc. **71** [1949] 3554).

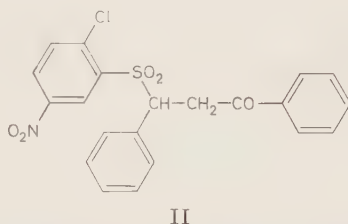
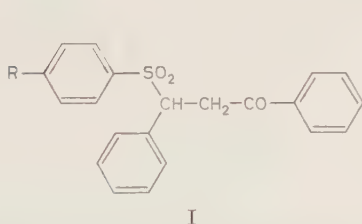
Krystalle (aus Dibutyläther oder Me.); F: 53–54° (Fr. et al.), 52° (Ki., Or.).

(±)-3-Phenylsulfon-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-phenyl-3-(phenylsulfonyl)propioiphenone $C_{21}H_{18}O_3S$, Formel I ($R = H$) (H 182; E II 205).

B. Aus *trans*-Chalkon und Benzolsulfinsäure ohne Lösungsmittel (Martin, Iowa Coll. J. **21** [1946] 38) oder in Äthanol (Kohler, Larsen, Am. Soc. **58** [1936] 1518, 1520; vgl. E II 205).

Krystalle (aus A.) (Ko., La.). F: 159° (Ko., La.), 153,5–154,5° (Ma.).

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform sind 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) vom F: 189° und geringe Mengen 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) vom F: 209° erhalten worden (Ko., La.).



(±)-3-[6-Chlor-3-nitro-phenylsulfon]-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-[6-Chlor-3-nitro-phenylsulfon]-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(2-chloro-5-nitrophenylsulfonyl)-3-phenylpropioiphenone $C_{21}H_{16}ClNO_5S$, Formel II.

B. Aus *trans*-Chalkon und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (Martin, Iowa Coll. J. **21** [1946] 38).

F: 135,6–136,4° [Zers.].

(±)-3-*p*-Tolylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-*p*-Tolylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-phenyl-3-(*p*-tolylthio)propioiphenone $C_{22}H_{20}OS$, Formel III (E II 205).

B. Aus *trans*-Chalkon und Thio-*p*-kresol durch Erwärmen (Nicolet, Am. Soc. **57** [1935] 1098; vgl. E II 205) sowie durch Behandeln einer Lösung in Benzol mit äthanol. Natriumäthylat (Nicolet, Am. Soc. **53** [1931] 3066, 3071).

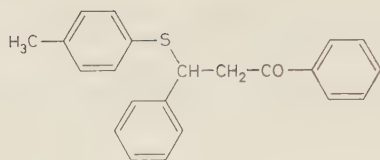
Krystalle (aus $CHCl_3 + A.$); F: 113° (Ni., Am. Soc. **53** 3071). In kaltem Äthanol schwer löslich, in Wasser fast unlöslich (Ni., Am. Soc. **53** 3071).

Beim Behandeln mit Blei(II)-acetat und wss.-äthanol. Alkalilauge wird Blei(II)-thio-*p*-kresolat erhalten (Ni., Am. Soc. **53** 3071). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure bildet sich 1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin (Ni., Am. Soc. **53** 3071).

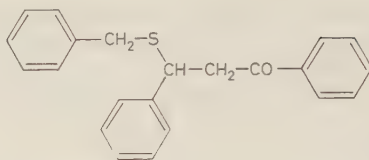
(±)-3-*p*-Tolylsulfon-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-*p*-Tolylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-phenyl-3-(*p*-tolylsulfonyl)propioiphenone $C_{22}H_{20}O_3S$, Formel I ($R = CH_3$) (H 182; E II 205).

B. Aus *trans*-Chalkon und Toluol-sulfinsäure-(4) (Martin, Iowa Coll. J. **21** [1946] 38; vgl. H 182).

F: 169–169,5°.



III



IV

(±)-3-Benzylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-Benzylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(benzylthio)-3-phenylpropioiphenone $C_{22}H_{20}OS$, Formel IV.

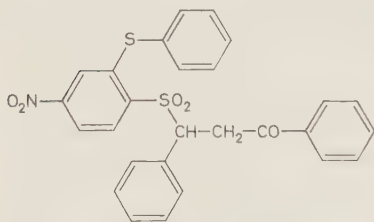
B. Durch Erwärmen von *trans*-Chalkon mit Benzylmercaptan (Nicolet, Am. Soc. 57 [1935] 1098).

Krystalle (aus A.); F: 71°.

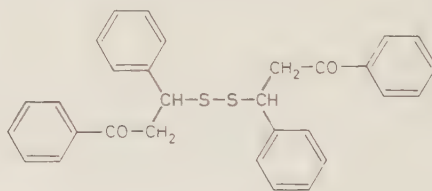
(±)-3-[4-Nitro-2-phenylmercapto-phenylsulfon]-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-3-[4-Nitro-2-phenylmercapto-phenylsulfon]-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-[4-nitro-2-(phenylthio)phenylsulfonyl]-3-phenylpropioiphenone $C_{27}H_{21}NO_5S_2$, Formel V.

B. Aus *trans*-Chalkon und 4-Nitro-2-phenylmercapto-benzol-sulfinssäure-(1) (Martin, Iowa Coll. J. 21 [1946] 38).

F: 134,5–136° [Zers.].



V



VI

Opt.-inakt. Bis-[3-oxo-1.3-diphenyl-propyl]-disulfid, 3,3''-dithiobis(3-phenylpropioiphenone) $C_{30}H_{26}O_2S_2$, Formel VI.

Diese Konstitution kommt der E I 7/8 265 als Bis-[1-hydroxy-1.3-diphenyl-allyl]-disulfid („Bis-[α-oxy-α.γ-diphenyl-allyl]-disulfid“) beschriebenen Verbindung zu (Tanaka, Yokoyama, Chem. pharm. Bl. 8 [1960] 275, 276; vgl. Nicolet, Am. Soc. 54 [1932] 1998).

Nadeln (aus $CHCl_3$ + A.); F: 156° (Ta., Yo., l. c. S. 278).

(±)-3-Acetylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-Thioessigsäure-S-[3-oxo-1.3-diphenyl-propylester], (±)-3-Acetylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1), (±)-3-(acetylthio)-3-phenylpropioiphenone $C_{17}H_{16}O_2S$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von *trans*-Chalkon mit Thioessigsäure in Äthanol unter Zusatz von Äthanol. Natriumäthylat (Nicolet, Am. Soc. 54 [1932] 1998, 2000).

Gelbliche Krystalle (aus wss. A.); F: 75–77°.

(±)-3-Carboxymethylmercapto-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-[3-Oxo-1.3-diphenyl-propylmercapto]-essigsäure, (±)-3-(3-oxo-1.3-diphenylpropylthio)acetic acid $C_{17}H_{16}O_3S$, Formel VII (R = CH₂-COOH).

B. Durch Behandeln von (±)-3-Chlor-1.3-diphenyl-propanon-(1) oder von nicht näher bezeichnetem opt.-inakt. 2.3-Dibrom-1.3-diphenyl-propanon-(1) mit einer neutralen Lösung des Natrium-Salzes der Mercaptoessigsäure in wss. Aceton (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1278). Aus *trans*-Chalkon und Mercaptoessigsäure durch Verschmelzen, durch Erwärmen in Äthanol sowie durch Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit HCl (Be., Ratz).

Krystalle (aus A.); F: 129–130° (Be., Ratz), 129° (Nicolet, Am. Soc. 53 [1931] 3066, 3070).

Beim Behandeln mit wss. NaOH oder wss. Na_2CO_3 werden *trans*-Chalkon und Mercaptoessigsäure erhalten (*Ni.*; *Be.*, *Ratz*).

($\pm$)-3-[2-Diäthylamino-äthylmercapto]-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-3-[2-Diäthylamino-äthylmercapto]-1.3-diphenyl-propanon-(1), ($\pm$)-3-[2-(diethylamino)ethylthio]-3-phenylpropio-phenone $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NOS}$, Formel VII ($\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

B. Aus *trans*-Chalkon und 2-Diäthylamino-äthanthiol-(1) (*Fullhart*, Iowa Coll. J. **22** [1947] 27).

Hydrochlorid $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NOS}\cdot\text{HCl}$. F: 113–115°.

($\pm$)-3-[Methyl-diäthyl-ammonio]-1-[3-oxo-1.3-diphenyl-propylmercapto]-propan, ($\pm$)-Methyl-diäthyl-[3-(3-oxo-1.3-diphenyl-propylmercapto)-propyl]-ammonium, ($\pm$)-diäthylmethyl[3-(3-oxo-1.3-diphenylpropylthio)propyl]ammonium $[\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{NOS}]^{\oplus}$, Formel VII ($\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_3$).

Jodid $[\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{NOS}] \text{I}$. B. Aus *trans*-Chalkon, 3-Diäthylamino-propanthiol-(1) und Methyljodid (*Fullhart*, Iowa Coll. J. **22** [1947] 27). — F: 112–113°.

2-Brom-3-phenylsulfon-1-oxo-1.3-diphenyl-propan, 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1), 2-bromo-3-phenyl-3-(phenylsulfonyl)propio-phenone $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$, Formel VIII.

a) Opt.-inakt. 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ vom F: 209°.

B. Durch mehrtägiges Behandeln von α -Brom-*trans*-chalkon mit Benzolsulfinsäure in Äthanol (*Kohler, Larsen*, Am. Soc. **58** [1936] 1518, 1520).

Nadeln (aus Me.); F: 209°.

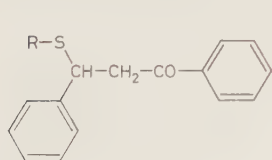
Bei 3-tägigem Erhitzen mit Kaliumacetat in Methanol oder Essigsäure wird β -Phenylsulfon-chalkon (F: 151°) erhalten.

b) Opt.-inakt. 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ vom F: 189°.

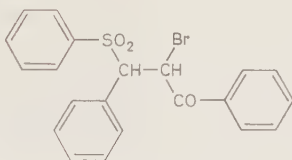
B. Neben geringen Mengen des unter a) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln von ($\pm$)-3-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) mit Brom in Chloroform (*Kohler, Larsen*, Am. Soc. **58** [1936] 1518, 1520).

Nadeln (aus Me.); F: 189°.

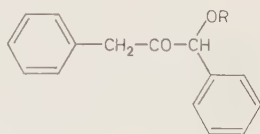
Bei 18-stdg. Erhitzen mit Kaliumacetat in Methanol oder in Essigsäure wird β -Phenylsulfon-chalkon (F: 151°) erhalten.



VII



VIII



IX

($\pm$)-1-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-propan, ($\pm$)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton, ($\pm$)-1-hydroxy-1,3-diphenylpropan-2-one $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IX ($\text{R} = \text{H}$) (E II 205).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-1-Chlor-1.3-diphenyl-aceton mit Na_2CO_3 in Wasser unter Zusatz von Na_2SO_4 (*Prévost, Sommière*, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1160). Durch Erhitzen von ($\pm$)-1-Brom-1.3-diphenyl-aceton mit Wasser (*Kohler, Kimball*, Am. Soc. **56** [1934] 729, 731). Neben 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) beim Erhitzen von ($\pm$)-2-Brom-1.3-diphenyl-propanon-(1) mit NaHCO_3 in wss. Äthanol (*Julian et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 1203, 1209). Durch Hydrierung von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.2) oder von α -Hydroxy-chalkon (F: 89–90°) in Äther an Raney-Nickel (*Ruggli, Lutz*, Helv. **30** [1947] 1070). Durch Behandeln von opt.-inakt. 3-Hydroxy-4-oxo-2.4-diphenyl-buttersäure (F: 132°) (*Ko., Ki.*) oder von (+)-2-Hydroxy-3-oxo-3-phenyl-2-benzyl-propionsäure (*Jarrousse*, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 202) mit wss. NaOH oder mit wss. Na_2CO_3 .

Krystalle (aus A., aus Ae., aus Ae. + PAe. oder aus Bzl.) (*Burton, Shoppee*, Soc. **1937** 546, 548; *Jarrousse*, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 198; *Ruggli, Lutz*, Helv. **30** [1947]

1070; Kohler, Kimball, Am. Soc. **56** [1934] 729, 731; Prévost, Sommière, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1159). F: 116° (Bu., Sh.; Julian et al., Am. Soc. **67** [1945] 1203, 1209; Pr., So.), 115° (Ko., Ki.; Ja.), 114° (Ru., Lutz). In Chloroform leicht löslich, in Wasser fast unlöslich (Ja., l. c. S. 198).

Beim Behandeln mit Äthanol. KOH erfolgt partielle Isomerisierung zu 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) (Prévost, Sommière, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1159). Beim Behandeln einer methanol. Lösung mit Nessler's Reagens entsteht α -Hydroxy-chalkon (F: 86°) (Jarrousse, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 199; s. a. Burton, Shoppee, Soc. **1937** 546, 548). Beim Erwärmen mit SO_2Cl_2 (1 Mol) in Tetrachlormethan bildet sich 3-Chlor-1-hydroxy-1.3-diphenyl-aceton (F: 95°) (Pr., So., l. c. S. 1160). Die Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel führt zu (1*RS*:2*RS*)-1.3-Diphenyl-propandiol-(1.2) (Ruggli, Lutz, Helv. **30** [1947] 1070). Beim Behandeln einer Äthanol. Lösung mit Natrium-Amalgam und Essigsäure ist 1.3-Diphenyl-propandiol-(1.2) (F: 80°) von zweifelhafter konfigurativer Einheitlichkeit erhalten worden (Ja., l. c. S. 196, 200).

Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 2-Anilino-1.3-diphenyl-propanon-(1); beim Erwärmen mit Anilin unter Zusatz von wss. HCl bildet sich ausserdem 1-Anilino-1.3-diphenyl-aceton (Julian et al., Am. Soc. **67** [1945] 1203, 1209). Beim Behandeln mit Aceton unter Zusatz von Nessler's Reagens wird 2-Methyl-3.5-diphenyl-penten-(2)-dion-(4.5) erhalten (Bu., Sh.). Beim Behandeln mit Cyanwasserstoff (Überschuss) in Äthanol entsteht 2.3-Dihydroxy-3-phenyl-2-benzyl-propionitril (F: 129°) (Pr., So., l. c. S. 1164).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 164–164,5°): Burton, Shoppee, Soc. **1937** 546, 548; Semicarbazon s. u.

(±)-1-Phenoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-1-Phenoxy-1.3-diphenyl-aceton, (±)-1-phenoxy-1,3-diphenylpropan-2-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel X.

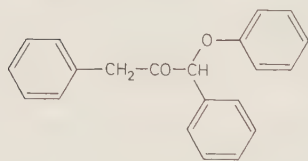
B. Durch Erwärmen von (±)-1-Chlor-1.3-diphenyl-aceton mit Natrium-phenolat in Phenol (Prévost, Sommière, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1160).

Krystalle (aus Me.); F: 68°. In Äther und Benzol leicht löslich, in kaltem Äthanol schwer löslich.

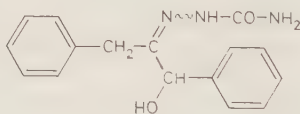
(±)-1-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-propan, (±)-1-Acetoxy-1.3-diphenyl-aceton, (±)-1-acetoxy-1,3-diphenylpropan-2-one $C_{17}H_{16}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-1-Chlor-1.3-diphenyl-aceton mit Natriumacetat und Essigsäure (Prévost, Sommière, Bl. [5] **2** [1935] 1151, 1158).

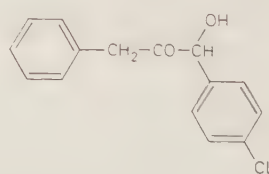
K_{P13}: 197°. D₁₈: 1,1293. n_D¹⁸: 1,5526.



X



XI



XII

(±)-1-Hydroxy-2-semicarbazono-1.3-diphenyl-propan, (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton-semicarbazon, (±)-1-hydroxy-1,3-diphenylpropan-2-one semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel XI (E II 206).

B. Aus (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton (Burton, Shoppee, Soc. **1937** 546, 548; Jarrousse, A. ch. [11] **9** [1938] 157, 198; Ruggli, Lutz, Helv. **30** [1947] 1070).

Krystalle (aus A.) (Bu., Sh.; Ja.), F: ca. 195° [Zers.] (Ja.), 191–192° [Zers.] (Bu., Sh.), 190–191° (Ru., Lutz).

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-aceton, (±)-1-(p-chlorophenyl)-1-hydroxy-3-phenylpropan-2-one $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel XII.

B. Aus (±)-Hydroxy-[4-chlor-phenyl]-acetonitril und Benzylmagnesiumchlorid sowie

aus opt.-inakt. 3-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-buttersäure (F: 105°) (Stevens, Am. Soc. 61 [1939] 1714). Beim Erwärmen einer Lösung von (±)-2-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propanon-(1) in Äthanol mit Na_2CO_3 (St.).

Nadeln (aus A.); F: 125,5—126°.

Beim Erhitzen mit Na_2CO_3 in wss. Äthanol erfolgt partielle Isomerisierung zu 2-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propanon-(1). Beim Behandeln mit Alkalilauge bilden sich 4-Chlor-benzoesäure und 2-Hydroxy-3-phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-propionsäure.

3-Chlor-1-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-propan, 3-Chlor-1-hydroxy-1.3-diphenyl-aceton, 1-chloro-3-hydroxy-1,3-diphenylpropan-2-one $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$, Formel I.

Opt.-inakt. 3-Chlor-1-hydroxy-1.3-diphenyl-aceton $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ vom F: 95°.

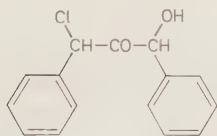
B. Durch Erwärmen von (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton mit SO_2Cl_2 in Tetrahydrochlormethan (Prévost, Sommière, Bl. [5] 2 [1935] 1151, 1160).

F: 95°.

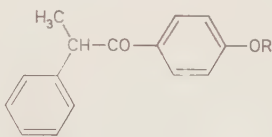
(±)-4'-Hydroxy-α'-oxo-α-methyl-bibenzyl, (±)-1-Oxo-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, (±)-2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1), (+)-4-Hydroxy-α-methyl-desoxybenzoin, (±)-4'-hydroxy-2-phenylpropiophenone $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel II (R = H).

B. In geringer Menge neben 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) beim Erwärmen von (±)-2-Phenyl-propionsäure-chlorid mit Anisol und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 318, 323).

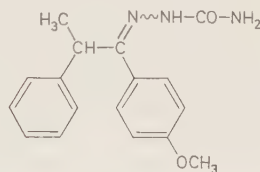
Kristalle (aus Bzl.); F: 134—135°. In Äthanol und Äther leicht löslich.



I



II



III

4'-Methoxy-α'-oxo-α-methyl-bibenzyl, 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), 4-Methoxy-α-methyl-desoxybenzoin, 4'-methoxy-2-phenylpropiophenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel II (R = CH_3) (H 183).

a) (+)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Gewinnung aus (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) durch mechanische Trennung der bei langsamer Krystallisation aus Äthanol erhaltenen Krystalle der opt. Antipoden: Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 320.

Prismen (aus A.); F: 80° (Tiffeneau, Lévy, Ditz, Bl. [5] 2 [1935] 1871, 1876), 78—80° (Br.). $[\alpha]_{578}^{18}$: +145°; $[\alpha]_{546}^{16}$: +170°; $[\alpha]_{435,8}^{16}$: +357° [Lösungsmittel nicht angegeben] (Br.).

b) (-)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Gewinnung aus (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) durch mechanische Trennung der bei langsamer Krystallisation aus Äthanol erhaltenen Krystalle der opt. Antipoden: Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 320.

Prismen (aus A.); F: 80° (Tiffeneau, Lévy, Ditz, Bl. [5] 2 [1935] 1871, 1876), 78—80° (Br.). $[\alpha]_{578}^{18}$: -145°; $[\alpha]_{546}^{16}$: -170°; $[\alpha]_{435,8}^{16}$: -357° [Lösungsmittel nicht angegeben] (Br.).

c) (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

B. Neben geringen Mengen 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) beim Erwärmen von (±)-2-Phenyl-propionsäure-chlorid mit Anisol und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 318). Durch Erwärmen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit NaNH_2 in Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Methyljodid (Tiffeneau, Lévy, Ditz, Bl. [5] 2 [1935] 1871, 1875). Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Amino-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanol-(1) (F: 77°) in Essigsäure mit wss. NaNO_2 (Ti., Lévy, Ditz, l. c. S. 1874).

Krystalle (aus A. oder aus Bzl. + PAe.); F: 58–60° (Br., l. c. S. 319), 55° (Ti., Lévy, Ditz). UV-Spektren (Hexan und A.): Br., l. c. S. 331.

Zerlegung in die opt. Antipoden durch fraktionierte Krystallisation aus Äthanol: Br., l. c. S. 320.

(±)-4'-Methoxy-α'-semicarbazono-α-methyl-bibenzyl, (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-semicarbazon, (+)-4-Methoxy-α-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon, (±)-4'-methoxy-2-phenylpropioiphenone semicarbazone C₁₇H₁₉N₃O₂. Formel III.

B. Aus (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (Ramart-Lucas, Bruzau, Bl. [5] 1 [1934] 119, 133; Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 323).

Krystalle (aus A.); F: 125–126° (Br.; Ra.-Lu., Br.). UV-Spektrum (A.): Ra.-Lu., Br., l. c. S. 128, 130; Br., l. c. S. 331.

α-Hydroxy-α'-oxo-α-methyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-propan, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), α-Methyl-benzoin C₁₅H₁₄O₂.

a) (S)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), (S)-2-hydroxy-2-phenylpropioiphenone C₁₅H₁₄O₂, Formel IV.

Konfiguration: Cram, Kopecky, Am. Soc. 81 [1959] 2748, 2749.

B. Durch Erwärmen von (+)-Atrolactinsäure ((S)-2-Hydroxy-2-phenyl-propionsäure) mit Phenyllithium in Äther unter Stickstoff (Cram, Ko., l. c. S. 2753). Durch 14-stdg. Erwärmen von (S)-2-Hydroxy-2-phenyl-propionsäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und 3-tägiges Aufbewahren der wss. Schicht (McKenzie, Ritchie, B. 70 [1937] 23, 30).

Krystalle (aus CHCl₃ oder Me. bei –15°) (Cram, Ko.). $[\alpha]_D^{24}$: –171° [A.; c = 5,4] (Cram, Ko.); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: –176,6° [A.; c = 2,5]; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: –260,1° [Acn.; c = 3] (McK., Ri.).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin ist 1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) ($[\alpha]_D^{16}$: –33° [A.]; konfiguratativ nicht einheitlich) erhalten worden (McK., Ri., l. c. S. 35; s. a. Cram et al., Am. Soc. 81 [1959] 5754, 5755). Beim Behandeln mit NaBH₄ in Äthanol bildet sich (1S:2S)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) (Cram et al., l. c. S. 5758). Bei 11-stdg. Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid (4 Mol) in Äther entsteht (S)-1.1.2-Triphenyl-propandiol-(1.2) (McK., Ri., l. c. S. 31).

b) (±)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), (±)-2-hydroxy-2-phenylpropioiphenone C₁₅H₁₄O₂, Formel IV + Spiegelbild (E II 206).

Diese Verbindung hat auch in einem von Bachmann (Am. Soc. 56 [1934] 963) als α,α'-Dimethoxy-stilben angesehenen Präparat vorgelegen (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2722512 [1952]).

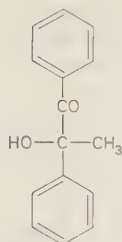
B. Durch 14-stdg. Erwärmen von (±)-2-Hydroxy-2-phenyl-propionsäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und 3-tägiges Aufbewahren der wss. Schicht (McKenzie, Ritchie, B. 70 [1937] 23, 29). Durch Schütteln von Benzil mit Natrium-Amalgam in Äther und Benzol unter Stickstoff und anschliessendes Behandeln mit Methyljodid (Bachmann, Am. Soc. 56 [1934] 963). Neben meso-2.3-Diphenyl-butandiol-(2.3) beim Erwärmen von Benzil mit Methylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol (Salkind, Mošunow, Ž. obšč. Chim. 10 [1940] 517, 519; C. 1940 II 1863; s. a. Cameron, Trans. roy. Soc. Canada [3] 23 III [1929] 53, 59; vgl. E II 206).

Nadeln (aus Bzl. + Bzn., aus Bzn. oder aus CCl₄ + PAe.) (Bachmann, Am. Soc. 56 [1934] 963; McKenzie, Ritchie, B. 70 [1937] 23, 29; Salkind, Mošunow, Ž. obšč. Chim. 10 [1940] 517, 519). F: 68° (Cameron, Trans. roy. Soc. Canada [3] 23 III [1929] 53, 59), 66–67° (Ba.), 65–67° (Sa., Mo.), 65–66° (McK., Ri.). In Benzol leicht löslich, in Äthanol löslich, in Benzin schwer löslich (Ba.).

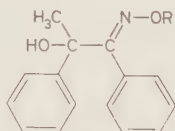
Beim Erwärmen mit SOCl₂ (Überschuss) in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin entsteht 3-Anilino-1.2-diphenyl-propanon-(1) (Cameron, Trans. roy. Soc. Canada [3] 23 III [1929] 53, 59; s. a. Matti, Reynaud, C. r. 236 [1953] 2253). Bildung von (1RS:2RS)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) bei der Hydrierung an Platin: McKenzie, Ritchie, B. 70 [1937] 23, 35. Beim Behandeln mit Natrium-Amalgam, Äthanol und Essigsäure sowie beim Behandeln mit Zink-Pulver und wss. NaOH bilden sich (1RS:2RS)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2) und (1RS:2SR)-1.2-Diphenyl-propandiol-(1.2)

(McK., Ri.). Beim Behandeln mit Essigsäure, wss. HI und rotem Phosphor entsteht 1.2-Diphenyl-propanon-(1) (Roger, McGregor, Soc. 1934 442, 444). Beim Erwärmen mit Äthanol. KOH sind Benzoesäure, 1-Phenyl-äthanol-(1) und geringe Mengen Benzhydrol erhalten worden (Ro., McG.; s. a. Sharp, Miller, Am. Soc. 74 [1952] 5643, 5645). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid (1,5 Mol) in wss. Äthanol bilden sich Acetophenon und 1.2.4-Triphenyl-butandion-(1.4) (Blatt, Barnes, Am. Soc. 56 [1934] 1148, 1150).

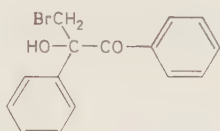
Acetyl-Derivat s. S. 1366 im Artikel 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton.



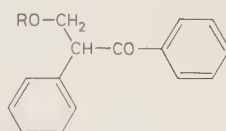
IV



V



VI



VII

α -Hydroxy- α' -hydroxyimino- α -methyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-oxim, α -Methyl-benzoin-oxim $C_{15}H_{15}NO_2$.

($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-seqtrans-oxim, ($\pm$)-2-hydroxy-2-phenyl=propio-phenone seqtrans-oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel V (R = H) (E II 206).

Bezüglich der Konfiguration vgl. Barnes, Blatt, Am. Soc. 57 [1935] 1330.

B. Durch Behandeln von Benzil-mono-seqcis-oxim oder von Benzil-mono-seqtrans-oxim mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Taylor, Soc. 1931 2018, 2023). Aus ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) (Blatt, Barnes, Am. Soc. 56 [1934] 1148, 1150).

Kristalle (aus A. oder Bzl.); F: 125° (Bl., Ba.), 124° (Tay.).

Beim Behandeln mit Benzolsulfonsäure-chlorid und Pyridin bilden sich Acetophenon und Benzonitril (Bl., Ba.).

α -Hydroxy- α' -acetoxyimino- α -methyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-oxim], α -Methyl-benzoin-[O-acetyl-oxim] $C_{17}H_{17}NO_3$.

($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-seqtrans-oxim], ($\pm$)-2-hydroxy-2-phenylpropio-phenone O-acetyl-seqtrans-oxime $C_{17}H_{17}NO_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-seqtrans-oxim mit Acetanhydrid (Barnes, Blatt, Am. Soc. 57 [1935] 1330).

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 73–74°.

Beim Behandeln mit wss. NaOH (5%ig) bilden sich Acetophenon, Benzonitril und Essigsäure.

($\pm$)- α -Hydroxy- α' -oxo- α -brommethyl-bibenzyl, ($\pm$)-3-Brom-2-hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), ($\pm$)- α -Brommethyl-benzoin, ($\pm$)-3-bromo-2-hydroxy-2-phenylpropio-phenone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 3-Brom-1-phenyl-propandion-(1.2) mit Benzol und AlCl₃ (Wegmann, Dahn, Helv. 29 [1946] 1247, 1249).

Kristalle (aus Bzl. + PAe.); F: 93–94°.

Beim Erwärmen mit CrO₃ in Essigsäure werden 2-Brom-1-phenyl-äthanon-(1) und Benzoesäure erhalten.

($\pm$)- α' -Oxo- α -hydroxymethyl-bibenzyl, ($\pm$)-3-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-propan, ($\pm$)-3-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), ($\pm$)- α -Hydroxymethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-3-hydroxy-2-phenylpropio-phenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII (R = H).

B. Durch 10-tägiges Schütteln von Desoxybenzoin mit Paraformaldehyd und K₂CO₃ in Methanol (Plattner, Sandrin, Wyss, Helv. 29 [1946] 1604, 1606).

Kp_{0,1}: 123°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Phenyl-indanon-(1).

($\pm$)- α' -Oxo- α -methoxymethyl-bibenzyl, ($\pm$)-3-Methoxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), ($\pm$)- α -Methoxymethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-3-methoxy-2-phenylpropiofenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-3-Methoxy-2-phenyl-propionsäure-chlorid mit Benzol und AlCl₃ (v. Braun, Anton, Weissbach, B. 63 [1930] 2847, 2860).

Kp_{0,2}: 139–141°.

Beim Erwärmen mit konz. wss. Salzsäure wird 3-Chlor-1.2-diphenyl-propanon-(1) erhalten.

4-Hydroxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy-2-methyl-desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H) (H 183; E II 206).

4-Methoxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Methoxy-2-methyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-2-methyldeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von Phenylacetylchlorid mit 3-Methyl-anisol und SnCl₄ in Benzol (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1125). Durch Behandeln von Phenylacetylchlorid mit 3-Methyl-anisol und AlCl₃ in Nitrobenzol (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1274).

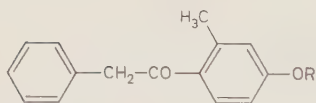
Nadeln (aus Me., PAe. oder A.) (Hill, Sh.; Be., Ratz). F: 76,5° (Hill, Sh.), 76° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1251), 75–76° (Be., Ratz). Kp₁₅: 220–225° (de Clercq, Buu-Hoi).

Beim Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure werden *m*-Kresol und Phenylessigsäure erhalten (Hill, Sh.). Beim Erhitzen mit konz. wss. Kalilauge entsteht 4-Methoxy-2-methylbenzoesäure (Hill, Sh.).

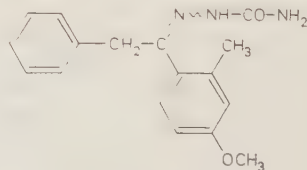
Semicarbazon s. u.

4-Propyloxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-propyloxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Propyloxy-2-methyl-desoxybenzoin, 2-methyl-4-propoxydeoxybenzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VIII (R = CH₂-C₂H₅).

Kp₂₀: 254–260° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1251).



VIII



IX

4-Butyloxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-butyloxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Butyloxy-2-methyl-desoxybenzoin, 4-butyloxy-2-methyldeoxybenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = [CH₂]₃-CH₃).

Kp₂₅: 280–285° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1251).

4-Isobutyloxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-isobutyloxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Isobutyloxy-2-methyl-desoxybenzoin, 4-isobutyloxy-2-methyldeoxybenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = CH₂-CH(CH₃)₂).

Kp₁₃: 246–256° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1251).

4-Methoxy- α -semicarbazono-2-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Methoxy-2-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-methoxy-2-methyldeoxybenzoin semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus 1-Phenyl-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2) (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1125; Miquel, Buu-Hoi, Royer, Soc. 1955 3417, 3418).

Prismen (aus A. + W.) (Mi., Buu-Hoi, Royer). F: 165–165,5° (Hill, Sh.), 165° (Mi., Buu-Hoi, Royer), 146° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1251).

4'-Nitro-4-hydroxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-[4-Nitro-phenyl]-2-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Nitro-4-hydroxy-2-methyl-desoxybenzoin, 4-hydroxy-2-methyl-4'-nitrodesoxybenzoin $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel X ($R = H$).

B. s. im folgenden Artikel.

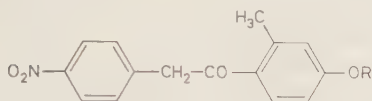
Nadeln (aus Bzn.); F: 128° (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1126).

4'-Nitro-4-methoxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-[4-Nitro-phenyl]-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4'-Nitro-4-methoxy-2-methyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-2-methyl-4'-nitrodesoxybenzoin $C_{16}H_{15}NO_4$, Formel X ($R = CH_3$).

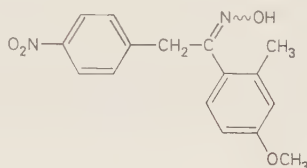
B. Neben 1-[4-Nitro-phenyl]-2-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2) beim Behandeln von [4-Nitro-phenyl]-essigsäure-chlorid mit 3-Methyl-anisol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, zuletzt bei 75° (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1126).

Tafeln (aus Bzn.); F: $92-93^\circ$. In wss. NaOH mit roter Farbe löslich.

Beim Behandeln mit wss. HNO_3 (20 %ig) werden 4-Nitro-benzoesäure und 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure erhalten.



X



XI

4'-Nitro-4-methoxy- α -hydroxyimino-2-methyl-bibenzyl, 1-[4-Nitro-phenyl]-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 4'-Nitro-4-methoxy-2-methyl-desoxybenzoin-oxim, 4-methoxy-2-methyl-4'-nitrodesoxybenzoin oxime $C_{16}H_{16}N_2O_4$, Formel XI.

B. Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-2-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2) (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1126).

Nadeln (aus PAe. + $CHCl_3$); F: $164,5-165^\circ$.

α' -Hydroxy- α -oxo-2-methyl-bibenzyl, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-*o*-tolyl-äthanon-(2), 2-Methyl-benzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII, **α -Hydroxy- α' -oxo-2-methyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-*o*-tolyl-äthanon-(1), 2'-Methyl-benzoin** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIII, und **α,α' -Di- α -hydroxy-2-methyl-stilben, 2-Methyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIV.

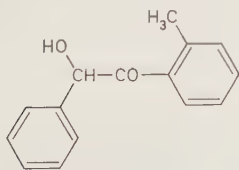
a) ($\pm$)-2-Methyl-benzoin, ($\pm$)-2-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII.

Die E I 575 unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: $108-109^\circ$) ist als ($\pm$)-4-Methyl-benzoin erkannt worden (Weissberger, Soc. 1935 223).

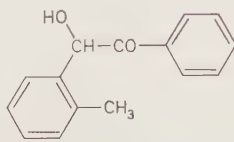
B. In geringer Menge beim Behandeln von ($\pm$)-Mandelsäure-nitril mit *o*-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl (Wei., l. c. S. 225).

Krystalle (aus Bzn.); F: $74-75^\circ$ (Wei.). Elektrolytische Dissoziation in 90 %ig. wss. Äthanol: Wei.; Weissberger, Bach, Soc. 1935 226.

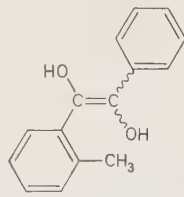
Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20° : Wei., l. c. S. 224.



XII



XIII



XIV

b) ($\pm$)-2'-Methyl-benzoin, ($\pm$)-2'-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von 2-Methyl-benzaldehyd mit Kaliumcyanid unter Zusatz von NH_4Cl in Äther, anschliessendes Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und

Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. HCl (Weissberger *et al.*, A. **478** [1930] 112, 128).

Nadeln (aus wss. A.) (Wei. *et al.*). F: 68,5—69,5° (Weissberger, Soc. **1935** 223). Elektrolytische Dissoziation in 90%ig. wss. Äthanol: Wei., Soc. **1935** 223; Weissberger, Bach, Soc. **1935** 226.

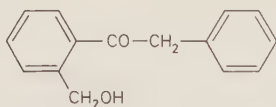
Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei. *et al.*, l. c. S. 119; Weissberger, B. **65** [1932] 1815, 1817. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit Fehling-Lösung bei 40°: Weissberger, Schwarze, Mainz, A. **481** [1930] 68, 79.

α -Oxo-2-hydroxymethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[2-hydroxymethyl-phenyl]-äthanon-(2), 2-Hydroxymethyl-desoxybenzoin, 2-(hydroxymethyl)desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I. und ($\pm$)-1-Hydroxy-1-benzyl-phthalan, ($\pm$)-1-Benzyl-phthalanol-(1), ($\pm$)-1-Benzyl-phthalan-1-ol $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II.

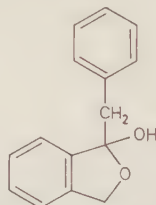
B. Durch Behandeln von Phthalid mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (Natelson, Pear, Am. Soc. **58** [1936] 2448).

Nadeln (aus A. oder CS_2); F: 137°. In Petroläther fast unlöslich.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 40° sowie beim Erhitzen mit Selen auf 140° entsteht 1-Benzyliden-phthalan (F: 94°).



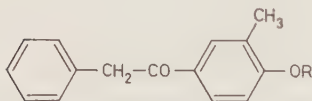
I



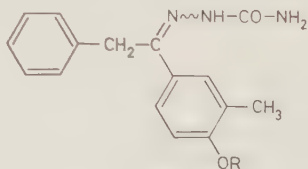
II

4-Hydroxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin, 4-hydroxy-3-methyldeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = H) (H 183).

UV-Spektrum (A.): Szegő, Ostinelli, G. **60** [1930] 677, 680, 685, 687.



III



IV

4-Methoxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-3-methyldeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch eintägiges Behandeln von 2-Methyl-anisol mit Phenylacetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Behaghel, Ratz, B. **72** [1939] 1257, 1274).

Kristalle (aus Eg.); F: 69—70° (Be., Ratz). K_{P45} : 270° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. **227** [1948] 1251).

Semicarbazon s. S. 1363.

4-Äthoxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin, 4-ethoxy-3-methyldeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel III (R = C_2H_5).

K_{P15} : 240° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. **227** [1948] 1251).

Semicarbazon s. S. 1363.

4-Butyloxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-butyloxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Butyloxy-3-methyl-desoxybenzoin, 4-butoxy-3-methyldeoxybenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel III ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

K_{P13}: 245° (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1251).

Semicarbazon s. u.

4-Isopentyloxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-isopentyloxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Isopentyloxy-3-methyl-desoxybenzoin, 4-(isopentyloxy)-3-methyldeoxybenzoin $C_{20}H_{24}O_2$, Formel III ($R = CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

K_{P15}: 255-260° (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1251).

4-Methoxy- α -semicarbazono-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-methoxy-3-methyldeoxybenzoin semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Aus 1-Phenyl-2-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1251).

F: 191°.

4-Äthoxy- α -semicarbazono-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-ethoxy-3-methyldeoxybenzoin semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel IV ($R = C_2H_5$).

B. Aus 1-Phenyl-2-[4-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1251).

F: 100°.

4-Butyloxy- α -semicarbazono-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-butyloxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Butyloxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 4-butoxy-3-methyldeoxybenzoin semicarbazone $C_{20}H_{25}N_3O_2$, Formel IV ($R = [CH_2]_3-CH_3$).

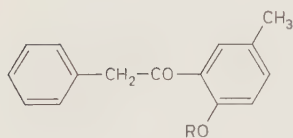
B. Aus 1-Phenyl-2-[4-butyloxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1251).

F: 186°.

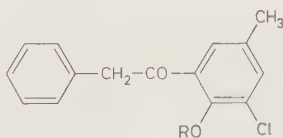
6-Hydroxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin, 2-hydroxy-5-methyldeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel V ($R = H$) (E II 206).

B. Durch Erhitzen von Phenylessigsäure-*p*-tolylester mit $AlCl_3$ auf 130° (*Chakravarti, Bera*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 44; s. a. *Shriner, Moffett*, Am. Soc. **63** [1941] 1694, 1696).

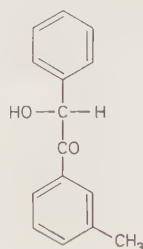
F: 63,5—65° (*Sh., Mo.*), 63° (*Ch., Bera*). K_{P6}: 195—199° (*Ch., Bera*).



V



VI



VII

6-Methoxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin, 2-methoxy-5-methyldeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel V ($R = CH_3$) (E II 206).

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) mit äthanol. Natriumäthylat und mit Methyljodid (*Chakravarti, Bera*, J. Indian chem. Soc. **21** [1944] 44; vgl. E II 206).

K_{P2}: 193°.

6-Äthoxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin, 2-ethoxy-5-methyldeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel V ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) mit äthanol. Natriumäthylat und mit Äthyljodid (*Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc.* **21** [1944] 44).

KP₅: 200–201°.

5-Chlor-6-hydroxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[5-chlor-6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin, 3-chloro-2-hydroxy-5-methyldeoxybenzoin $C_{15}H_{13}ClO_2$, Formel VI ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von Phenylelessigsäure-[2-chlor-4-methyl-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 130° (*Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc.* **21** [1944] 44).

Hellgelbe Kristalle; F: 110°.

5-Chlor-6-methoxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[5-chlor-6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2), 5-Chlor-6-methoxy-3-methyl-desoxybenzoin, 3-chloro-2-methoxy-5-methyldeoxybenzoin $C_{16}H_{15}ClO_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-2-[5-chlor-6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-äthanon-(2) mit äthanol. Natriumäthylat und mit Methyljodid (*Chakravarti, Bera, J. Indian chem. Soc.* **21** [1944] 44).

Hellgelbes Öl; KP_{3,5}: 195–200°.

α' -Hydroxy- α -oxo-3-methyl-bibenzyl, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-*m*-tolyl-äthanon-(2), 3-Methyl-benzoin $C_{15}H_{14}O_2$ und Tautomere.

a) (*R*)-3-Methyl-benzoin, (*R*)-3-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von (*R*)-Mandelsäure-nitril mit *m*-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl (*McKenzie, Kelman, Soc.* **1934** 412, 415).

Nadeln (aus PAe. + A.); F: 73–73,5°. $[\alpha]_{546,1}^{25}$: –122,3° [Ae.; c = 1]; $[\alpha]_{546,1}^{25}$: –151° [A.; c = 1].

Beim Versetzen einer äthanol. Lösung mit geringen Mengen äthanol. KOH erfolgt Racemisierung. Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bildet sich (1*S*:2*R*)-1.2-Diphenyl-1-*m*-tolyl-äthandiol-(1.2) (E III 6 5803).

b) ($\pm$)-3-Methyl-benzoin, ($\pm$)-3-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII + Spiegelbild.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-Mandelsäure-nitril mit *m*-Tolylmagnesiumbromid in Äther, anschließendes Behandeln mit wss. HCl und Behandeln des Reaktionsprodukts mit äthanol. HCl (*McKenzie, Kelman, Soc.* **1934** 412, 415).

Prismen (aus PAe.); F: 69,5–70°.

Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther entsteht (1*R**S*:2*S**R*)-1.2-Diphenyl-1-*m*-tolyl-äthandiol-(1.2) (E III 6 5803).

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine olivgrüne Färbung auf.

4'-Hydroxy- α -oxo-4-methyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(2), 4'-Hydroxy-4-methyl-desoxybenzoin, 4'-hydroxy-4-methyldeoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Nitro-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(2) mit Zinn und wss.-äthanol. HCl und Erwärmen einer aus dem erhaltenen 1-[4-Amino-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(2) in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Szegö, Osti-nelli, G.* **60** [1930] 677, 684).

Kristalle (aus W.); F: 146°. UV-Spektrum (A.): Sz., Os., l. c. S. 680, 685, 687.

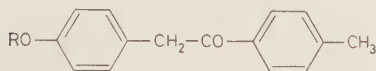
4'-Methoxy- α -oxo-4-methyl-bibenzyl, 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(2), 4'-Methoxy-4-methyl-desoxybenzoin, 4'-methoxy-4-methyldeoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Hydroxy-3-[4-methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-propionsäure

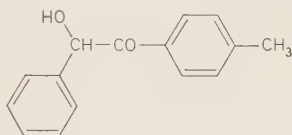
mit $K_2Cr_2O_7$ (oder K_2CrO_4) und wasserhaltiger Essigsäure (*Hutchins et al.*, Soc. **1938** 1882, 1884).

Krystalle (aus A. + Ae.); F: 101–103°.

Beim Behandeln mit 4-Methoxy-*trans*-chalkon und Natriumäthylat in Äthanol ist 5-Phenyl-2.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-pentandion-(1.5) (F: 146–147°) erhalten worden.



VIII



IX

α' -Hydroxy- α -oxo-4-methyl-bibenzyl, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthanon-(2), 4-Methyl-benzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IX. **α -Hydroxy- α' -oxo-4-methyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), 4'-Methyl-benzoin** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel X, und **α,α' -Dihydroxy-4-methyl-stilben, 4-Methyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XI.

a) (*R*)-4-Methyl-benzoin, (*R*)-4-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII.

B. Durch Erwärmen von (*R*)-Mandelsäure-nitril mit *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl (*McKenzie, Kelman*, Soc. **1934** 412, 414).

Nadeln (aus A. + PAe.); F: 102–103°. $[\alpha]_D^{17}$: –86,5° [Acn.; c = 1]; $[\alpha]_{546,1}^{25}$: –103,6° [Acn.; c = 1]; $[\alpha]_{546,1}^{25}$: –120° [A.; c = 1].

Beim Behandeln von Lösungen in Äthanol oder Aceton mit geringen Mengen äthanol. KOH bilden sich ($\pm$)-4-Methyl-benzoin und ($\pm$)-4'-Methyl-benzoin. Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht (1*S*:2*R*)-1.2-Diphenyl-1-*p*-tolyl-äthandiol-(1.2) (E III 6 5804).

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbgrüne Färbung auf.

b) ($\pm$)-4-Methyl-benzoin, ($\pm$)-4-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII + Spiegelbild (E I 575).

Diese Verbindung hat auch in dem E I 575 als 2-Methyl-benzoin beschriebenen Präparat vorgelegen (*Weissberger*, Soc. **1935** 223).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-Mandelsäure-nitril mit *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl (*Weissberger et al.*, A. **478** [1930] 112, 127). Durch Behandeln von *p*-Tolylglyoxal mit Benzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Arnold, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1295). Durch Behandeln von ($\pm$)-1-Brom-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthanon-(2) mit Natriummethylat in Methanol unter Kühlung (*Hatt, Pilgrim, Hurran*, Soc. **1936** 93, 95).

Krystalle (aus wss. Me. oder wss. A.) (*Hatt, Pi., Hu.; Wei. et al.*). F: 110–111° (*Wei.*, Soc. **1935** 224; *Hatt, Pi., Hu.*), 110° (*Ar., Fu.*). Elektrolytische Dissoziation in 90 %ig. wss. Äthanol: *Wei.*, Soc. **1935** 224; *Weissberger, Bach*, Soc. **1935** 226.

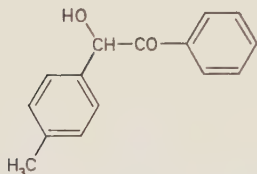
Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: *Weissberger*, Soc. **1935** 224; B. **65** [1932] 1815, 1817; *Wei. et al.*, l. c. S. 115, 119. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit Fehling-Lösung bei 40°: *Weissberger, Schwarze, Mainz*, A. **481** [1930] 68, 79. Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. Perjodsäure und Schwefelsäure werden Benzaldehyd und 4-Methyl-benzoessäure erhalten (*Clutterbuck, Reuter*, Soc. **1935** 1467, 1469). Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther bildet sich (1*RS*:2*SR*)-1.2-Diphenyl-1-*p*-tolyl-äthandiol-(1.2) [E III 6 5804] (*McKenzie, Kelman*, Soc. **1934** 412, 415).

c) ($\pm$)-4'-Methyl-benzoin, ($\pm$)-4'-methylbenzoin $C_{15}H_{14}O_2$, Formel X.

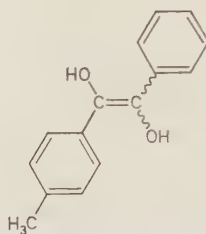
B. Durch Behandeln von 4-Methyl-benzaldehyd mit Kaliumcyanid und NH_4Cl in Äther, anschliessendes Erwärmen mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung und Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis und wss. HCl (*Weissberger et al.*, A. **478** [1930] 112, 127). Durch Behandeln von Phenylglyoxal mit Toluol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Arnold, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1295).

Krystalle (aus wss. A.) (*Wei. et al.*). F: 118–119° (*Weissberger*, Soc. **1935** 223), 116° (*Ar., Fu.*). Elektrolytische Dissoziation in 90 %ig. wss. Äthanol: *Wei.*, Soc. **1935** 224; *Weissberger, Bach*, Soc. **1935** 226.

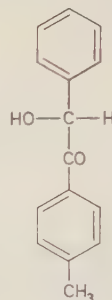
Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: *Weissberger*, Soc. **1935** 224; B. **65** [1932] 1815, 1817; *Wei. et al.*, l. c. S. 115, 125. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit Fehling-Lösung bei 40°: *Weissberger*, *Schwarze*, *Mainz*, A. **481** [1930] 68, 79.



X



XI



XII

(±)-α'-Carboxymethylmercapto-α-oxo-4-methyl-bibenzyl, (±)-[2-Oxo-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthylmercapto]-essigsäure, (+)-(2-oxo-1-phenyl-2-*p*-tolylethylthio)acetic acid C₁₇H₁₆O₃S, Formel XIII.

B. Durch Erhitzen von (±)-1-Brom-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthanon-(2) mit Mercaptoessigsäure und Na₂CO₃ in wss. Äthanol (*Behaghel*, *Ratz*, B. **72** [1939] 1257, 1270).

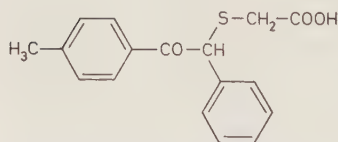
Krystalle (aus Toluol); F: 116°.

Beim Behandeln mit wss. NaOH (2n) wird 4-Methyl-desoxybenzoin erhalten.

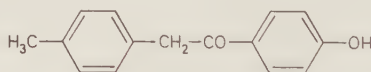
4'-Hydroxy-α'-oxo-4-methyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), 4-Hydroxy-4'-methyl-desoxybenzoin, 4-hydroxy-4'-methyldeoxybenzoin C₁₅H₁₄O₂, Formel XIV.

B. Durch 1/2-stdg. Erhitzen von *p*-Tolylessigsäure mit Phenol und ZnCl₂ auf 200° (*Szegö*, *Ostinelli*, G. **60** [1930] 677, 684).

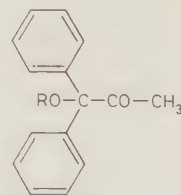
Krystalle (aus wss. A.); F: 162° (*Sz.*, *Os.*, l. c. S. 684). UV-Spektrum (A.): *Sz.*, *Os.*, l. c. S. 680, 685, 687.



XIII



XIV



XV

1-Hydroxy-2-oxo-1,1-diphenyl-propan, 1-Hydroxy-1,1-diphenyl-aceton, 1-hydroxy-1,1-di-*z*-phenylpropan-2-one C₁₅H₁₄O₂, Formel XV (R = H).

B. Durch Erwärmen von 1-Brom-1,1-diphenyl-aceton mit Wasser und BaCO₃ (*Temnikowa*, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 514, 519; C. A. **1946** 4695).

Krystalle (aus Bzn.); F: 65–66°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit wss. Alkalihypobromit-Lösung bilden sich Benzilsäure und Bromoform. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid in Benzol sind 1-Acetoxy-1,1-di-*z*-phenyl-aceton C₁₇H₁₆O₃ (Formel XII [R = CO-CH₃]; F: 42–65° [nicht rein]) und geringe Mengen (±)-2-Acetoxy-1,2-diphenyl-propanon-(1) ((±)-α-Acetoxy-α-methyl-desoxybenzoin) C₁₇H₁₆O₃ (nicht näher beschrieben) erhalten worden (*Te.*, l. c. S. 521).

Phenylhydrazon (F: 140–141°): *Te.*; Oxim und Semicarbazon s. S. 1367.

1-Äthoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-propan, 1-Äthoxy-1.1-diphenyl-aceton, 1-ethoxy-1,1-diphenylpropan-2-one $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XV ($R = C_2H_5$).

B. Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton mit Äthanol unter Zusatz von Schwefelsäure auf 120° (Temnikowa, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 514, 520; C. A. **1946** 4695).

Kp₅: $158-162^\circ$.

1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.1-diphenyl-propan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton-oxim, 1-hydroxy-1,1-diphenylpropan-2-one oxime $C_{16}H_{15}NO_2$, Formel I ($X = OH$).

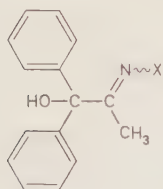
B. Aus 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton (Temnikowa, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 514, 520; C. A. **1946** 4695).

Nadeln (aus A.); F: $159-160^\circ$.

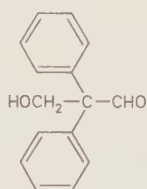
1-Hydroxy-2-semicarbazono-1.1-diphenyl-propan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton-semicarbazon, 1-hydroxy-1,1-diphenylpropan-2-one semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel I ($X = NH-CO-NH_2$).

B. Aus 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton (Temnikowa, Ž. obšč. Chim. **15** [1945] 514, 520; C. A. **1946** 4695).

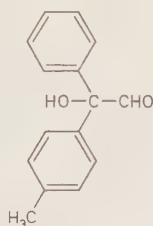
Krystalle (aus A.); F: $176-177^\circ$ [Zers.].



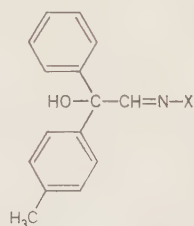
I



II



III



IV

3-Hydroxy-1-oxo-2.2-diphenyl-propan, 3-Hydroxy-2.2-diphenyl-propionaldehyd, 3-hydroxy-2,2-diphenylpropionaldehyde $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von Diphenylacetaldehyd mit wss. Formaldehyd und wss. K_2CO_3 , anfangs bei 0° , zuletzt bei 50° (Barnett et al., Soc. **1944** 94).

Krystalle (aus A.); F: $137-139^\circ$ [unkorr.].

Bei mehrtägigem Schütteln einer Suspension in Äther mit Cyanwasserstoff und wenig Piperidin und 8-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. wss. Salzsäure sind zwei als 2.4-Dihydroxy-3.3-diphenyl-buttersäure-1 $\rightarrow$ 4-lacton angesehene, nicht ineinander überführbare Substanzen vom F: $175-176^\circ$ bzw. F: 141° erhalten worden.

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-1-p-tolyl-äthan, (±)-Hydroxy-phenyl-p-tolyl-acetaldehyd, (±)-C-Phenyl-C-p-tolyl-glykolaldehyd, (±)-hydroxyphenyl-p-tolylacetaldehyde $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von (±)-Hydroxy-phenyl-p-tolyl-acetaldehyd-oxim (Rohprodukt) mit wss. Formaldehyd und wss. HCl (Fréon, A. ch. [11] **11** [1939] 453, 509).

Kp₄: $172-175^\circ$.

(±)-1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1-phenyl-1-p-tolyl-äthan, (±)-Hydroxy-phenyl-p-tolyl-acetaldehyd-oxim, (±)-hydroxyphenyl-p-tolylacetaldehyde oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel IV ($X = OH$).

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxyimino-1-phenyl-äthanon-(1) mit p-Tolylmagnesiumumbromid in Äther (Fréon, A. ch. [11] **11** [1939] 453, 508).

Kp₅: $208-210^\circ$ [geringfügige Zers.].

(±)-1-Hydroxy-2-semicarbazono-1-phenyl-1-p-tolyl-äthan, (±)-Hydroxy-phenyl-p-tolyl-acetaldehyd-semicarbazon, (±)-hydroxyphenyl-p-tolylacetaldehyde semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel IV ($X = NH-CO-NH_2$).

B. Aus (±)-Hydroxy-phenyl-p-tolyl-acetaldehyd (Fréon, A. ch. [11] **11** [1939] 453, 510).

Krystalle (aus A.); F: $232-233^\circ$ [geringfügige Zers.].

6-Hydroxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol, 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1),
 6-Hydroxy-3-benzyl-acetophenon, *5'-benzyl-2'-hydroxyacetophenone* $C_{15}H_{14}O_2$,
 Formel V (R = H).

B. Durch Erhitzen von 4-Acetoxy-1-benzyl-benzol mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 425).

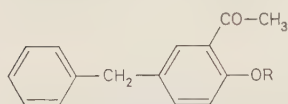
Krystalle (aus wss. A.); F: 56°. In Äthanol, Äther, Essigsäure, Benzol und Benzin leicht löslich, in Wasser sowie in wss. NaOH schwer löslich.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine violette Färbung auf.

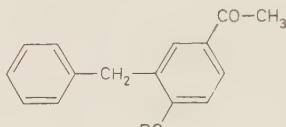
6-Methoxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol, 1-[6-Methoxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1),
 6-Methoxy-3-benzyl-acetophenon, *5'-benzyl-2'-methoxyacetophenone* $C_{16}H_{16}O_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfat und wss.-äthanol. NaOH (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 426).

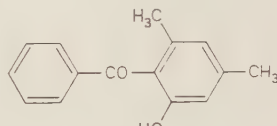
Kp₂₃: 223°.



V



VI



VII

4-Hydroxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1),
 4-Hydroxy-3-benzyl-acetophenon, *3'-benzyl-4'-hydroxyacetophenone* $C_{15}H_{14}O_2$,
 Formel VI (R = H).

B. Durch Erwärmen von 2-Acetoxy-1-benzyl-benzol mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 423).

Krystalle (aus W.); F: 137—138°. In Äthanol, Äther und Äthylacetat leicht löslich, in Benzin löslich.

Phenylhydrazon (F: 122—124°): *Wo*.

4-Methoxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol, 1-[4-Methoxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1),
 4-Methoxy-3-benzyl-acetophenon, *3'-benzyl-4'-methoxyacetophenone* $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

Nadeln (aus A.); F: 101—102°.

5-Hydroxy-1,3-dimethyl-4-benzoyl-benzol, 6-Hydroxy-2,4-dimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-4,6-dimethylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen von Benzoesäure-[3,5-dimethyl-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 120° bis 150° (*Wittig, Oppermann, Faber*, J. pr. [2] **158** [1941] 61, 66; *Baddeley*, Soc. **1943** 273).

Krystalle (aus A. oder Bzl.); F: 143° (*Ba.*), 139—140° (*Wi., Opp., Fa.*).

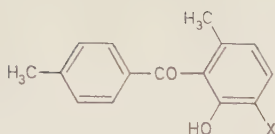
Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ (3 Mol) auf 140—180° erfolgt Isomerisierung zu 6-Hydroxy-3,4-dimethyl-benzophenon (*Ba.*). Beim Erhitzen mit Phenyllessigsäure-anhydrid und Natrium-phenylacetat auf 210° entsteht 5,7-Dimethyl-3,4-diphenyl-cumarin (*Wi., Opp., Fa.*, l.c. S. 63, 66).

Oxo-[6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-p-tolyl-methan, 6-Hydroxy-2,4'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII (X = H).

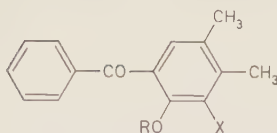
Oxo-[5-nitro-6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-p-tolyl-methan, 5-Nitro-6-hydroxy-2,4'-dimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-4',6-dimethyl-3-nitrobenzophenone $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel VIII (X = NO_2).

B. In geringer Menge neben 4-Nitro-1,6-dimethyl-fluoren-(9) beim Erwärmen einer aus 5-Nitro-6-amino-2,4'-dimethyl-benzophenon in 80%ig. wss. Schwefelsäure bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Chardonnens, Lienert*, Helv. **32** [1949] 2340, 2348).

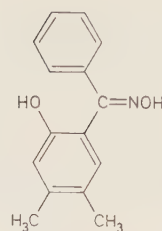
Blättchen (aus Bzl.); F: 208—209°.



VIII



IX



X

5-Hydroxy-1.2-dimethyl-4-benzoyl-benzol, 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-4,5-dimethylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel IX (R = X = H).

Diese Konstitution kommt auch der H 183 als x-Benzoyl-*asymm.-o*-xylanol bezeichneten Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ (F: 110–111°) zu (Royer *et al.*, Bl. **1957** 1379, 1381).

B. Durch Erhitzen von Benzoesäure-[3.5-dimethyl-phenylester] mit $AlCl_3$ (> 2 Mol) auf 120–150° oder von 6-Hydroxy-2.4-dimethyl-benzophenon mit $AlCl_3$ (3 Mol) auf 140–180° (Baddley, Soc. **1943** 273).

Gelbliche Krystalle (aus A. oder PAe.); F: 111° (Ba.), 110° (Royer *et al.*).

5-Methoxy-1.2-dimethyl-4-benzoyl-benzol, 6-Methoxy-3.4-dimethyl-benzophenon, 2-methoxy-4,5-dimethylbenzophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IX (R = CH_3 , X = H).

Diese Konstitution kommt der H 184 als „Methyläther des x-Benzoyl-*asymm.-o*-xylanols“ bezeichneten Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (F: 82,5–83°) zu (Royer *et al.*, Bl. **1957** 1379, 1381).

Prismen (aus PAe.); F: 85,5° (Royer *et al.*, l.c. S. 1385).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt gelbe Halochromie auf.

5-Acetoxy-1.2-dimethyl-4-benzoyl-benzol, 6-Acetoxy-3.4-dimethyl-benzophenon, 2-acetoxy-4,5-dimethylbenzophenone $C_{17}H_{16}O_3$, Formel IX (R = $CO-CH_3$, X = H).

Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der H 184 als „Acetat des x-Benzoyl-*asymm.-o*-xylanols“ bezeichneten Verbindung $C_{17}H_{16}O_3$ (F: 74–74,5°) zu (vgl. die entsprechenden Angaben im Artikel 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon [s. o.]).

5-Hydroxy-1.2-dimethyl-4-benzohydroximoyl-benzol, 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon-oxim, 2-hydroxy-4,5-dimethylbenzophenone oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel X.

Diese Konstitution kommt wahrscheinlich den beiden H 184 als „Oxime des x-Benzoyl-*asymm.-o*-xylanols“ bezeichneten Verbindungen $C_{15}H_{15}NO_2$ (F: 140,5° bis 141,5° bzw. F: 165–166°) zu (vgl. die entsprechenden Angaben im Artikel 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon [s. o.]).

6-Brom-5-hydroxy-1.2-dimethyl-4-benzoyl-benzol, 5-Brom-6-hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon, 3-bromo-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzophenone $C_{15}H_{13}BrO_2$, Formel IX (R = H, X = Br).

Diese Konstitution kommt vermutlich der H 184 als „x-Brom-x-benzoyl-*asymm.-o*-xylanol“ bezeichneten Verbindung $C_{15}H_{13}BrO_2$ (F: 134–135°) zu (vgl. die entsprechenden Angaben im Artikel 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon).

2-Hydroxy-1.3-dimethyl-5-benzoyl-benzol, 4-Hydroxy-3.5-dimethyl-benzophenon, 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen von Benzoesäure-[2.6-dimethyl-phenylester] mit $AlCl_3$ auf 130° bis 140° (v. Auwers, Janssen, A. **483** [1930] 44, 55).

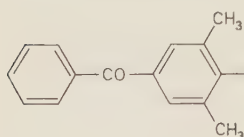
Nadeln (aus Bzn.); F: 142–142,5°. In wss. Alkaliläugen mit grüngelber Farbe löslich.

Oxo-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-methan, 6-Hydroxy-3.4'-dimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-4',5-dimethylbenzophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII.

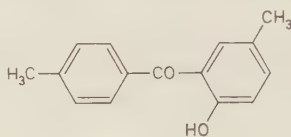
B. Durch Erwärmen von 4-Methyl-benzoesäure-p-tolyester mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 120° (Shriner, Moffett, Am. Soc. **63** [1941] 1694, 1697).

Krystalle (aus Me.); F: 89,5–90°.

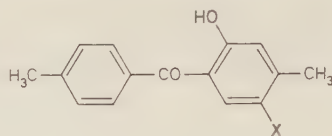
Beim Erhitzen mit Phenylessigsäure-anhydrid und Natrium-phenylacetat auf 180° bis 200° entsteht 6-Methyl-3-phenyl-4-*p*-tolyl-cumarin.



XI



XII



XIII

Oxo-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 2-Hydroxy-4,4'-dimethyl-benzo-phenon, 2-hydroxy-4,4'-dimethylbenzophenone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XIII (X = H).

B. In geringer Menge neben 3,6-Dimethyl-fluoren-9) beim Erwärmen einer aus 2-Amino-4,4'-dimethyl-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Chardonnens, Würmli, Helv. **29** [1946] 922, 925).

Gelbe Blättchen (aus Bzn.); F: 73–74°.

Das Natrium-Salz und das Kalium-Salz sind in Wasser schwer löslich.

Oxo-[5-nitro-2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-*p*-tolyl-methan, 5-Nitro-2-hydroxy-4,4'-dimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-4,4'-dimethyl-5-nitrobenzophenone $C_{15}H_{13}NO_4$, Formel XIII (X = NO_2).

B. Neben 2-Nitro-3,6-dimethyl-fluoren-9) beim Behandeln von 5-Nitro-2-amino-4,4'-dimethyl-benzophenon in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure bei 0° und Erwärmen der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung (Chardonnens, Würmli, Helv. **29** [1946] 922, 928).

Nadeln (aus Hexan); F: 144° [korrig.].

5-Hydroxy-2-propionyl-biphenyl, 1-[5-Hydroxy-biphenyl-(2)]-propanon-(1), 4-Hydroxy-2-phenyl-propiophenon $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

5-Methoxy-2-propionyl-biphenyl, 1-[5-Methoxy-biphenyl-(2)]-propanon-(1), 4-Methoxy-2-phenyl-propiophenon, 4'-methoxy-2'-phenylpropiophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 3-Methoxy-biphenyl mit Propionsäure-anhydrid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Squibb & Sons, U.S.P. 2073683 [1933]; Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 534, 535).

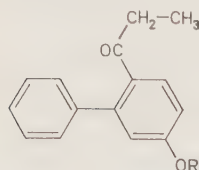
Krystalle (aus PAe.) (Squibb & Sons). F: 72° (Squibb & Sons; Ha., Ch.).

2-Hydroxy-3-propionyl-biphenyl, 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1), 2-Hydroxy-3-phenyl-propiophenon, 2'-hydroxy-3'-phenylpropiophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II.

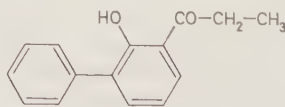
B. Neben grösseren Mengen 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) beim Erhitzen von 2-Propionyloxy-biphenyl mit $AlCl_3$ auf 160° (Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 533).

Kp_{3,5}: 183–185°.

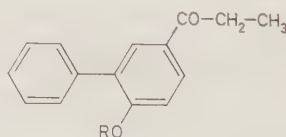
Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine rote Färbung auf.



I



II



III

6-Hydroxy-3-propionyl-biphenyl, 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1), 4-Hydroxy-3-phenyl-propiophenon, 4'-hydroxy-3'-phenylpropiophenone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = H) (E II 209).

B. Durch Behandeln von 2-Propionyloxy-biphenyl mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol, zuletzt

bei 50° (*Niederl, Silverstein*, Am. Soc. **70** [1948] 619). Neben geringeren Mengen 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) beim Erhitzen von 2-Propionyloxy-biphenyl mit AlCl_3 auf 160° (*Harris, Christiansen*, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 533; *Harris, Pierce*, Am. Soc. **62** [1940] 2223; vgl. E II 209).

Krystalle (aus Ae. + PAe.) (*Ha., Ch.*). F: 151—152° (*Ha., Ch.*), 147,5—148° [unkorr.] (*Ha., Pie.*).

6-Methoxy-3-propionyl-biphenyl, 1-[6-Methoxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1), 4-Methoxy-3-phenyl-propio-phenon, 4'-methoxy-3'-phenylpropio-phenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-biphenyl mit Propionsäure-anhydrid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Squibb & Sons*, U.S.P. 2073683 [1933]; *Harris, Christiansen*, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 534, 535).

Krystalle (aus PAe.) (*Squibb & Sons*). F: 93—94° (*Squibb & Sons; Ha., Ch.*).

6-Propionyloxy-3-propionyl-biphenyl, 1-[6-Propionyloxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1), 4-Propionyloxy-3-phenyl-propio-phenon, 3'-phenyl-4'-(propionyloxy)propio-phenone $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Formel III (R = $\text{CO-C}_2\text{H}_5$).

B. Durch Behandeln von 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) mit Propionsäure-anhydrid (*Niederl, Silverstein*, Am. Soc. **70** [1948] 619).

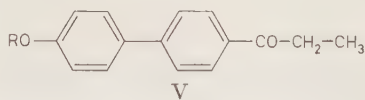
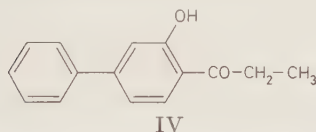
Krystalle; F: 46°. Kp₃: 190—192°.

Beim Erwärmen mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts (3,4-Bis-[6-propionyloxy-biphenyl-(3)]-hexandiol-(3,4)) mit Acetanhydrid und Acetylchlorid ist 3,4-Bis-[6-propionyloxy-biphenyl-(3)]-hexadien-(2,4) (F: 125—126°) erhalten worden.

3-Hydroxy-4-propionyl-biphenyl, 1-[3-Hydroxy-biphenyl-(4)]-propanon-(1), 2-Hydroxy-4-phenyl-propio-phenon, 2'-hydroxy-4'-phenylpropio-phenone $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 3-Propionyloxy-biphenyl mit AlCl_3 auf 160° (*Squibb & Sons*, U.S.P. 2073683 [1933]; *Harris, Christiansen*, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 533, 534).

Krystalle (aus PAe.) (*Squibb & Sons*). F: 109° (*Squibb & Sons; Ha., Ch.*).



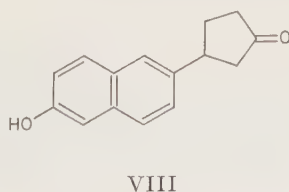
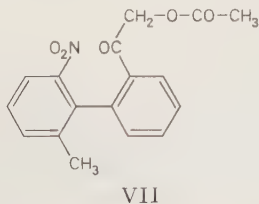
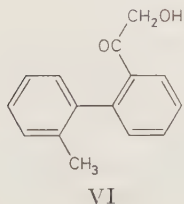
4'-Hydroxy-4-propionyl-biphenyl, 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-(4)]-propanon-(1), 4-[4-Hydroxy-phenyl]-propio-phenon $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel V (R = H).

4'-Methoxy-4-propionyl-biphenyl, 1-[4'-Methoxy-biphenyl-(4)]-propanon-(1), 4-[4-Methoxy-phenyl]-propio-phenon, 4'-(p-methoxyphenyl)propio-phenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Propionsäure-anhydrid und AlCl_3 in Tetrachloräthan (*Campbell, Chattaway*, Pr. roy. Soc. [B] **130** [1942] 435, 442).

Krystalle (aus Cyclohexan); F: 143°.

Beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äther sind die beiden 3,4-Bis-[4'-methoxy-biphenyl-(4)]-hexandiole-(3,4) (F: 264° bzw. F: 178°) erhalten worden.



2-Methyl-2'-glykolyyl-biphenyl, 2-Hydroxy-1-[2'-methyl-biphenyl-(2)]-äthanon-(1), ω -Hydroxy-2-*o*-tolyl-acetophenon $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VI.

($\pm$)-6-Nitro-2-methyl-2'-acetoxyacetyl-biphenyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1-[6'-nitro-2'-methyl-biphenyl-(2)]-äthanon-(1), ($\pm$)- ω -Acetoxy-2-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-acetophenon, ($\pm$)-2-acetoxy-2'-(6-nitro-*o*-tolyl)acetophenone $C_{17}H_{16}NO_6$, Formel VII.

B. Durch $1/2$ -stdg. Erwärmen von ($\pm$)-2-Diazo-1-[6'-nitro-2'-methyl-biphenyl-(2)]-äthanon-(1) mit Essigsäure auf 80° (Lane, Wallis, J. org. Chem. **6** [1941] 443, 447).

Krystalle (aus wss. A.); F: 125°.

($\pm$)-6-Hydroxy-2-[3-oxo-cyclopentyl]-naphthalin, ($\pm$)-1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3), ($\pm$)-3-(6-hydroxy-2-naphthyl)cyclopentanone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel VIII.

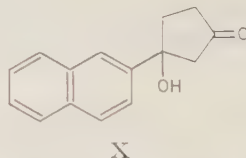
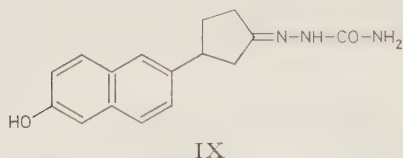
B. Durch Hydrierung von 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) in Essigsäure an Palladium/Kohle (Bachmann, Morin, Am. Soc. **66** [1944] 553, 556).

Prismen (aus Me.); F: 176—176,5°.

($\pm$)-6-Hydroxy-2-[3-semicarbazono-cyclopentyl]-naphthalin, ($\pm$)-1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3)-semicarbazon, ($\pm$)-3-(6-hydroxy-2-naphthyl)cyclopentanone semicarbazone $C_{16}H_{17}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus ($\pm$)-1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3) (Bachmann, Morin, Am. Soc. **66** [1944] 553, 556).

Cremerfarbene Krystalle; F: 212—213°.



($\pm$)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[naphthyl-(2)]-cyclopentan, ($\pm$)-1-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3), ($\pm$)-3-hydroxy-3-(2-naphthyl)cyclopentanone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel X.

B. Neben 1-[Naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) beim Erwärmen von 2-[2-Oxo-2-(naphthyl-(2))-äthyl]-acetessigsäure-äthylester mit wss. NaOH (2%ig) bis auf Siedetemperatur (Weidlich, Daniels, B. **72** [1939] 1590, 1597).

Krystalle; F: 83—84°.

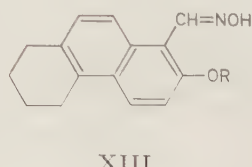
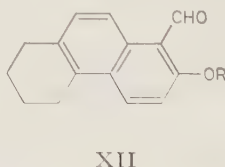
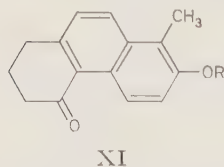
2-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-8-methyl-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI (R = H).

2-Methoxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-8-methyl-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), 7-methoxy-8-methyl-1,2-dihydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von 4-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-buttersäure mit SnCl₄ auf 110° (Hill, Short, Higginbottom, Soc. **1936** 317, **1938** 2192).

Tafeln (aus A.); F: 107°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 281°): Hill, Sh., Hi.



2-Hydroxy-1-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1), 2-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthrene-1-carbaldehyde $C_{15}H_{14}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Einleiten von HCl in eine Suspension von 5.6.7.8-Tetrahydro-phenanthrol-(2), Zinkcyanid und KCl in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches

mit wss. Äthanol (*Griffing, Elderfield, J. org. Chem.* **11** [1946] 123, 131).

Hellgelbe Nadeln (aus A.); F: 116,5—117,5° [korr.].

Oxim s. u.

2-Methoxy-1-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1), 2-methoxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthrene-1-carbaldehyde $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes des 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyds-(1) mit Dimethylsulfat in Toluol (*Griffing, Elderfield, J. org. Chem.* **11** [1946] 123, 131).

Hellgelbe Prismen (aus Acn.); F: 142,5—143,5° [korr.].

Oxim s. u.

2-Hydroxy-1-formohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-oxim, 2-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthrene-1-carbaldehyde oxime $C_{15}H_{15}NO_2$, Formel XIII (R = H).

B. Aus 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) (*Griffing, Elderfield, J. org. Chem.* **11** [1946] 123, 131).

Krystalle; F: 221—222° [korr.].

2-Methoxy-1-formohydroximoyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-oxim, 2-methoxy-5.6.7.8-tetrahydrophenanthrene-1-carbaldehyde oxime $C_{16}H_{17}NO_2$, Formel XIII (R = CH_3).

B. Aus 2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) (*Griffing, Elderfield, J. org. Chem.* **11** [1946] 123, 132).

Nadeln (aus A.); F: 198—199° [korr.].

(±)-7-Hydroxy-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-7-Hydroxy-1-methyl-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), (±)-7-hydroxy-1-methyl-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von (±)-7-Methoxy-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit $AlCl_3$ in Benzol (*Miyasaka, J. pharm. Soc. Japan* **60** [1940] 321, 327; engl. Ref. S. 128, 131; C.A. **1940** 7288).

Prismen (aus Acn. + Bzn.); F: 123°.

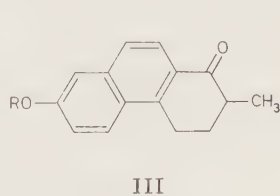
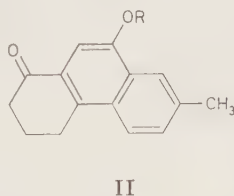
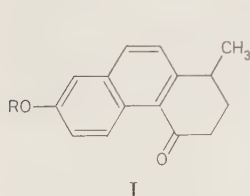
Beim Erhitzen einer Lösung in Dioxan mit wss. NH_3 und wss. $NaHSO_3$ auf 200° entsteht 7-Amino-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren.

(±)-7-Methoxy-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-1-methyl-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), (±)-7-methoxy-1-methyl-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-4-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-valeriansäure mit P_2O_5 in Benzol (*Short, Stromberg, Wiles, Soc.* **1936** 319, 321).

Kp_{0,8}: 195°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 241° [Zers.]): *Sh., St., Wi.*



10-Hydroxy-8-oxo-2-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 9-Hydroxy-7-methyl-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II (R = H).

10-Methoxy-8-oxo-2-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 9-Methoxy-7-methyl-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 9-methoxy-7-methyl-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen einer Suspension von 4-[4-Methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-

buttersäure in Hexan mit $SOCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (Ruzicka, Waldmann, Helv. **15** [1932] 907, 912).

Krystalle (aus Hexan); F: 118–119°.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Selen auf 300° entsteht 9-Methoxy-1.7-dimethyl-phenanthren.

(±)-7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (+)-7-Hydroxy-2-methyl-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), (±)-7-hydroxy-2-methyl-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{14}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit wss. HBr (48%ig) und Essigsäure (Haberland, Blanke, B. **70** [1937] 169) oder mit wss. HBr (42%ig) (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 832), jeweils auf Siedetemperatur.

Krystalle (aus Me.); F: 197–197,5° [evakuierte Kapillare] (Ba., Cole, Wi.). In wss. NaOH mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich (Ha., Bl.).

(±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-7-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), (±)-7-methoxy-2-methyl-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Aus (±)-2-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure durch Behandeln mit HF bei 0° (Wilds, Close, Am. Soc. **69** [1947] 3079, 3081), durch Behandeln mit wss. H_2SO_4 (Haberland, Blanke, B. **70** [1937] 169) sowie durch Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol (Burnop, Elliott, Linstead, Soc. **1940** 727, 731). Durch Erhitzen von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester mit wss.-methanol. KOH (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 832).

Krystalle (aus Me. + Acn. oder aus Bzn.); F: 109–110° [korr.] (Wi., Cl., l. c. S. 3081), 108° (Ha., Bl.). UV-Spektrum (A.): Wilds et al., Am. Soc. **69** [1947] 1985, 1992, 1994.

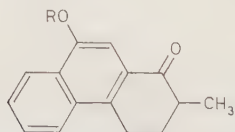
Beim Erwärmen mit $NaNH_2$ in Toluol unter Stickstoff und anschliessend mit Bromessigsäure-methylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH wird [7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-essigsäure erhalten (Wi., Cl., l. c. S. 3081). Beim Erhitzen mit 3-Brom-propionsäureester und Magnesium in Toluol, Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. KOH bildet sich eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_3$ vom F: 194° (Haberland, Heinrich, B. **72** [1939] 1222, 1225), die als 3-[7-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-2*H*-phenanthryliden-(1)]-propionsäure angesehen wird (Haberland, B. **76** [1943] 621, 622).

9-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 9-Hydroxy-2-methyl-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IV (R = H).

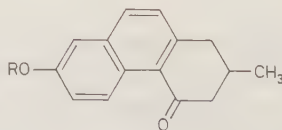
(±)-9-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (±)-9-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-2*H*-phenanthrenon-(1), (±)-9-methoxy-2-methyl-3,4-dihydro-1(2*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Erhitzen von (±)-9-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester mit wss.-methanol. KOH (Bachmann, Holmes, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2752).

Prismen (aus Bzl.); F: 82–83° [durch Chromatographie an Aluminiumoxyd gereinigtes Präparat]. Bei 200°/0,4 Torr sublimierbar.



IV



V

7-Hydroxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-2-methyl-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4) $C_{15}H_{14}O_2$, Formel V (R = H).

(±)-7-Methoxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, (·)-7-Methoxy-2-methyl-1.2-dihydro-3*H*-phenanthrenon-(4), (±)-7-methoxy-2-methyl-1,2-di-hydro-4(3*H*)-phenanthrone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-3-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure mit PCl_5 in Benzol und anschliessendes Behandeln mit $SnCl_4$ in Benzol (Baxter, Norris, Morris, Soc. 1949 95, 98).

Tafeln (aus Me.); F: 111° [unkorr.]. Bei 100°/0,001 Torr sublimierbar.

[Vincke]

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$

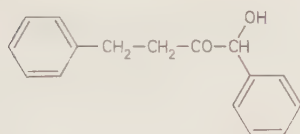
(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.4-diphenyl-butan, (±)-1-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2), (±)-1-hydroxy-1,4-diphenylbutan-2-one $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI.

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen Verbindung zugeordnet (Ruggli, Weis, Rupe, Helv. 29 [1946] 1788, 1792).

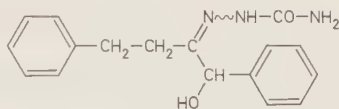
B. Durch partielle Hydrierung von 1.4-Diphenyl-butandion-(1.2) in mit Essigsäure versetztem Äther an Raney-Nickel (Ru., Weis, Rupe, l.c. S. 1797).

Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 60—61°. In Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Äther und Petroläther schwer löslich.

Phenylhydrazon (F: 122—123° [unkorr.]): Ru., Weis, Rupe; Semicarbazon s. u.



VI



VII

(±)-1-Hydroxy-2-semicarbazono-1.4-diphenyl-butan, (±)-1-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2)-semicarbazon, (±)-1-hydroxy-1,4-diphenylbutan-2-one semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel VII.

B. Aus (±)-1-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2) (Ruggli, Weis, Rupe, Helv. 29 [1946] 1788, 1797).

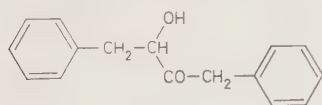
Blättchen (aus wss. Me.); F: 122—123° [unkorr.].

(±)-3-Hydroxy-2-oxo-1.4-diphenyl-butan, (±)-3-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2), (±)-3-hydroxy-1,4-diphenylbutan-2-one $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII (E II 209; dort auch als α,α'-Diphenyl-acetoin bezeichnet).

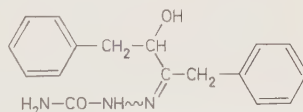
B. Durch Behandeln von Phenylessigsäure-äthylester mit Natrium in Äther (Ruggli, Hegedüs, Helv. 25 [1942] 1285, 1295; vgl. E II 209). Durch Erwärmen von (±)-2-Hydroxy-3-phenyl-propionitril mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und anschliessendes Behandeln mit wss. HCl unter Kühlung (Ru., He., l.c. S. 1292; Ruggli, Zeller, Helv. 28 [1945] 741, 744).

Krystalle (aus PAe.); F: 59—60° (Ru., Ze., l.c. S. 744).

4-Brom-phenylhydrazon (F: 138,5°) und 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 121—122°): Ruggli, Zeller, Helv. 28 [1945] 747, 750; Semicarbazon s. u.



VIII



IX

(±)-3-Hydroxy-2-semicarbazono-1.4-diphenyl-butan, (±)-3-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2)-semicarbazon, (±)-3-hydroxy-1,4-diphenylbutan-2-one semicarbazone $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Formel IX.

B. Aus (±)-3-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2) (Ruggli, Hegedüs, Helv. 25 [1942]

1285, 1293).

Nadeln (aus Me.); F: 167–169° [nach Sintern bei 164°].

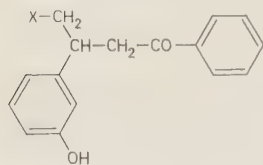
4-Oxo-4-phenyl-2-[3-hydroxy-phenyl]-butan, 4-Phenyl-2-[3-hydroxy-phenyl]-butanon-(4) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel X (X = H).

(±)-1-Nitro-4-oxo-4-phenyl-2-[3-hydroxy-phenyl]-butan, (±)-1-Nitro-4-phenyl-2-[3-hydroxy-phenyl]-butanon-(4), (±)-3-(m-hydroxyphenyl)-4-nitrobutyrophenone $C_{16}H_{15}NO_4$, Formel X (X = NO₂).

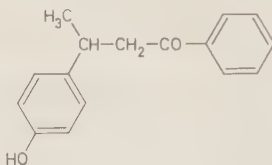
B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-trans-chalkon mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol (Rogers, Soc. 1943 590, 593).

Gelbbraune Prismen (aus Bzl.); F: 96–98°.

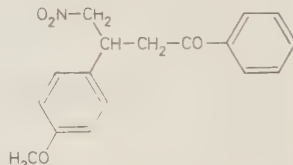
Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 160° entsteht [5-Phenyl-3-(3-hydroxy-phenyl)-pyrrolyl-(2)]-[5-phenyl-3-(3-hydroxy-phenyl)-pyrrolyliden-(2)]-amin.



X



XI



XII

4-Oxo-4-phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 4-Phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(4) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XI.

(±)-1-Nitro-4-oxo-4-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1-Nitro-4-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(4), (±)-3-(p-methoxyphenyl)-4-nitrobutyrophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel XII.

B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-chalkon (nicht näher bezeichnet) mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol (Rogers, Soc. 1943 590, 593; s. a. Worrall, Bradway, Am. Soc. 58 [1936] 1607).

Krystalle (aus Bzl.); F: 66° [nach Sintern] (Ro.).

Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 160° bilden sich [5-Phenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrrolyl-(2)]-[5-phenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-pyrrolyliden-(2)]-amin und geringe Mengen 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol (Ro.). Beim Behandeln mit trans-Chalkon und äthanol. NH₃ ist 4-Nitro-1.5.7-triphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-heptandion-(1.7) (F: 205–206°) erhalten worden (Wo., Br.).

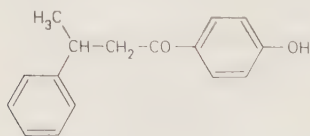
1-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I.

(±)-4-Nitro-1-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-4-Nitro-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), (±)-4'-methoxy-4-nitro-3-phenylbutyrophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel II.

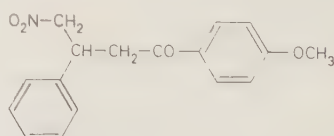
B. Durch Erwärmen von 4'-Methoxy-trans-chalkon mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol auf 50° (Rogers, Soc. 1943 590, 593).

Krystalle (aus A.); F: 92–93°.

Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 160° entsteht [3-Phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-pyrrolyl-(2)]-[3-phenyl-5-(4-methoxy-phenyl)-pyrrolyliden-(2)]-amin.



I



II

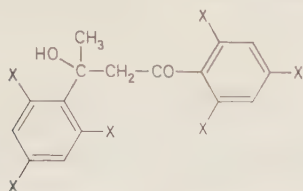
(±)-3-Hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-butan, (±)-3-Hydroxy-1.3-diphenyl-butanon-(1), (±)-3-hydroxy-3-phenylbutyrophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (X = H).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit Magnesiumbromid-[N-methyl-anilid] in

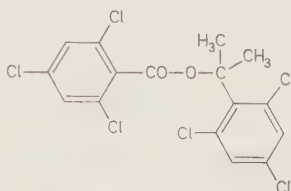
Äther und Benzol (*Colonge*, Bl. [5] **1** [1934] 1101, 1110).

Krystalle (aus PAe.); F: 63°.

Beim Erhitzen unter 2 Torr bildet sich Acetophenon.



III



IV

(±)-3-Hydroxy-1-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-butan, (±)-3-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-butanon-(1), (±)-2',4',6'-trichloro-3-hydroxy-3-(2,4,6-trichloro-phenyl)butyrophenone $C_{16}H_{10}Cl_6O_2$, Formel III (X = Cl).

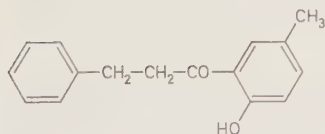
Eine Verbindung (gelbe Nadeln [aus A.]; F: 192°), für die diese Konstitution und auch die des 2.4.6-Trichlor-benzoesäure-[1-methyl-1-(2.4.6-trichlor-phenyl)-äthylesters] (2-[2.4.6-Trichlor-benzoyloxy]-2-[2.4.6-trichlor-phenyl]-propans [Formel IV]) in Betracht gezogen werden, ist neben 1-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-äthanon-(1) beim Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-benzoesäure-chlorid mit Methylmagnesiumjodid (Überschuss) in Äther erhalten worden (*Baker, Tweed*, Soc. **1941** 796, 800).

3-Oxo-1-phenyl-3-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-propan, 1-Phenyl-3-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-propanon-(3), 2'-hydroxy-5'-methyl-3-phenylpropio-phenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel V.

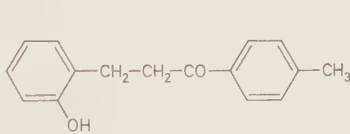
B. Durch Erwärmen von 3-Phenyl-propionsäure-chlorid mit 4-Methyl-anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Ziegler, Lüttringhaus*, A. **504** [1933] 189, 203).

Krystalle (aus Me.); F: 62—63°.

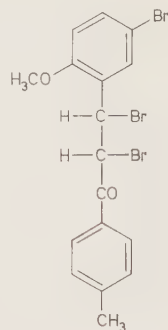
Beim Erhitzen mit Benzoessäure-anhydrid und Blei(II)-benzoat auf 180° entsteht 4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-3-benzyl-4*H*-chromen.



V



VI



VII

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-p-tolyl-propan, 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-p-tolyl-propanon-(3) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI.

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propan, 1.2-Dibrom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(5-bromo-2-methoxy-phenyl)-4'-methylpropio-phenone $C_{17}H_{15}Br_3O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propanon-(3)** $C_{17}H_{15}Br_3O_2$ vom F: 160°, vermutlich (1*RS*:2*SR*)-1.2-Dibrom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propanon-(3), Formel VII + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 2-Methoxy-benzaldehyd und äthanol. Alkalilauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts (1*t*(?)-[2-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3)) mit Brom (2 Mol) in Essigsäure (*Bhagwat, Wheeler*, Soc. **1939** 94).

Krystalle (aus Bzl.); F: 159—160°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 127°). Beim Erwärmen mit methanol. Natriummethylat bzw. mit Äthanol. Natriumäthylat (jeweils 2,5 Mol) ist 1-Methoxy-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 96°) bzw. 1-Äthoxy-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 113°) erhalten worden.

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII.

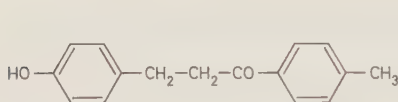
1.2-Dichlor-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dichlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 2,3-dichloro-3-(*p*-methoxyphenyl)-4'-methylpropio-phenone $C_{17}H_{16}Cl_2O_2$, Formel IX (X = H).

Opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{17}H_{16}Cl_2O_2$ vom F: 142°.

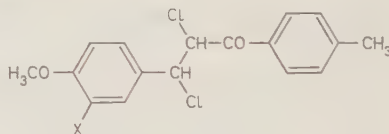
B. Durch Einleiten von Chlor (1 Mol) in eine Lösung von 1t(?)-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 97—98°) in Essigsäure (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 142°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sowie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 98°); beim Erwärmen mit Methanol bildet sich 2-Chlor-1-methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 107°) (Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802, 1803).



VIII



IX

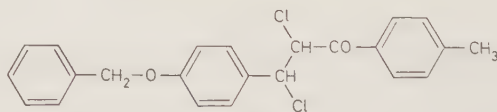
1.2-Dichlor-3-oxo-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dichlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-[*p*-(benzyloxy)phenyl]-2,3-dichloro-4'-methylpropio-phenone $C_{23}H_{20}Cl_2O_2$, Formel X.

Opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{23}H_{20}Cl_2O_2$ vom F: 174°.

B. Durch Behandeln von 1t(?)-[4-Benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 111°) mit Chlor in Essigsäure oder Chloroform (Rao, Wheeler, Soc. 1939 1004).

Krystalle (aus Bzl.); F: 174°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Chlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 116°). Beim Erwärmen mit Methanol und Benzol bildet sich 2-Chlor-1-methoxy-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 119°); beim Erwärmen mit Äthanol und Benzol wird 2-Chlor-1-äthoxy-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 140°) erhalten.



X

1.2-Dichlor-3-oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 2,3-dichloro-3-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-4'-methylpropio-phenone $C_{17}H_{15}Cl_3O_2$, Formel IX (X = Cl).

Opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{17}H_{15}Cl_3O_2$ vom F: 125°.

B. Durch Einleiten von Chlor (2 Mol) in eine Lösung von 1t(?)-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 97—98°) in Essigsäure (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 125°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol, beim Erhitzen mit Pyridin sowie beim Schütteln mit Kaliumcyanid in Äthanol wird 2-Chlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 115°) erhalten (*Na., Wa., Wh.*, l. c. S. 1802, 1803). Beim Behandeln mit Natriummethylat (Überschuss) in Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. wss. Salzsäure entsteht 1-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propandion-(1.3). Beim Erwärmen mit KI (2 Mol) in Aceton bildet sich 1(*t*?)-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 114°). Beim Erwärmen mit Methanol wird 2-Chlor-1-methoxy-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 108°), beim Erwärmen mit Äthanol wird 2-Chlor-1-äthoxy-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 128°) erhalten.

2-Chlor-1-brom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 2-Chlor-1-brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-bromo-2-chloro-3-(*p*-methoxyphenyl)-4'-methylpropiophenone C₁₇H₁₆BrClO₂, Formel XI (X = H).

Opt.-inakt. 2-Chlor-1-brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) C₁₇H₁₆BrClO₂ vom F: 154°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Chlor-1-äthoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 103°) mit konz. wss. Bromwasserstoffsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1802).

Krystalle (aus Bzl.); F: 154°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 98°).

1.2-Dichlor-3-oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dichlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-(3-bromo-4-methoxyphenyl)-2,3-dichloro-4'-methylpropiophenone C₁₇H₁₅BrCl₂O₂, Formel IX (X = Br).

Opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) C₁₇H₁₅BrCl₂O₂ vom F: 126°.

B. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1(*t*?)-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 122°) in Essigsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1801).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 126°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sowie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Chlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 107°); beim Erwärmen mit Äthanol wird 2-Chlor-1-äthoxy-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 128°) erhalten (*Na., Wa., Wh.*, l. c. S. 1802, 1803).

2-Chlor-1-brom-3-oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 2-Chlor-1-brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-bromo-2-chloro-3-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-4'-methylpropiophenone C₁₇H₁₆BrCl₂O₂, Formel XI (X = Cl).

Opt.-inakt. 2-Chlor-1-brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) C₁₇H₁₅BrCl₂O₂ vom F: 157°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Chlor-1-methoxy-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 108°) mit konz. wss. Bromwasserstoffsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1802).

Krystalle (aus Bzl.); F: 157°.

Beim Erhitzen mit Pyridin wird 2-Chlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 115°) erhalten (*Na., Wa., Wh.*, l. c. S. 1803).

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(*p*-methoxyphenyl)-4'-methylpropiophenone C₁₇H₁₆Br₂O₂.

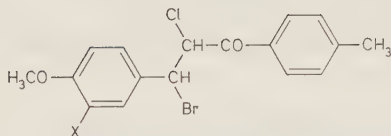
Opt.-inakt. 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) C₁₇H₁₆Br₂O₂ vom F: 172°, vermutlich (1*RS*:2*SR*)-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), Formel XII (X = H) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1(*t*?)-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 97°

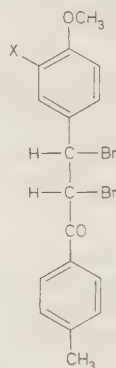
bis 98°) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801*).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 172°.

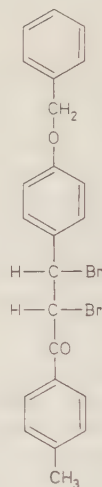
Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sowie bei kurzem Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 102°) (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1803*). Beim Erwärmen mit Äthanol wird 2-Brom-1-äthoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 105°) erhalten (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802*). Beim Behandeln mit Kaliumcyanid in kaltem Äthanol oder in siedendem wss. Äthanol bildet sich 4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-butyronitril (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802, 1803*).



XI



XII



XIII

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dibrom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-[p-(benzyloxy)phenyl]-2,3-dibromo-4'-methylpropio-*phenone* $C_{23}H_{20}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3)** $C_{23}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 160°, vermutlich (*IRS:2SR*)-1.2-Dibrom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), Formel XIII + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1t(?)-[4-Benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 111°) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure oder Chloroform (*Rao, Wheeler, Soc. 1939 1004*).

Krystalle (aus Bzl.); F: 160°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 126°). Beim Erhitzen mit wss. Aceton bildet sich 2-Brom-1-hydroxy-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 125°). Beim Erwärmen mit Methanol und Benzol wird 2-Brom-1-methoxy-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 125°), beim Erwärmen mit Äthanol und Benzol wird 2-Brom-1-äthoxy-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 145°) erhalten.

2-Chlor-1-brom-3-oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 2-Chlor-1-brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 3-bromo-3-(3-bromo-4-methoxy-phenyl)-2-chloro-4'-methylpropio-*phenone* $C_{17}H_{15}Br_2ClO_2$, Formel XI (X = Br).

Opt.-inakt. **2-Chlor-1-brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3)** $C_{17}H_{15}Br_2ClO_2$ vom F: 161°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Chlor-1-äthoxy-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 128°) mit konz. wss. Bromwasserstoffsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1802*).

Krystalle (aus CCl_4); F: 161°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Chlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 107°) (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1803*).

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dibrom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(3-chloro-4-methoxy-phenyl)-4'-methylpropioiphenone $C_{17}H_{15}Br_2ClO_2$.

Opt.-inakt. 1.2-Dibrom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{17}H_{15}Br_2ClO_2$ vom F: 176°, vermutlich (**1RS:2SR**)-1.2-Dibrom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), Formel XII (X = Cl) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1*t*(?)-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 114°) mit Brom (1 Mol) in Essigsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801*).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 176°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sowie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 117°); beim Erwärmen mit Methanol ist 2-Brom-1-methoxy-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 126°) erhalten worden (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802, 1803*).

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1.2-Dibrom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(3-bromo-4-methoxy-phenyl)-4'-methylpropioiphenone $C_{17}H_{15}Br_3O_2$.

Opt.-inakt. 1.2-Dibrom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{17}H_{15}Br_3O_2$ vom F: 176°, vermutlich (**1RS:2SR**)-1.2-Dibrom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), Formel XII (X = Br) + Spiegelbild.

B. Durch Erwärmen von 1*t*(?)-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 97° bis 98°) mit Brom (2 Mol) in Essigsäure (*Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801*).

Krystalle (aus Eg. oder Bzl.); F: 176°.

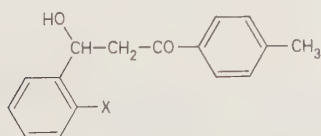
Beim Erwärmen mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sowie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 114°) (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1803*). Beim Erwärmen mit Natriummethylat (Überschuss) in Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. wss. Salzsäure bildet sich 1-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propandion-(1.3) (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1803*). Beim Erwärmen mit KI (2 Mol) in Aceton sowie beim Schütteln mit Kaliumcyanid in Äthanol wird 1*t*(?)-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 122°) erhalten (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1801, 1802*). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in wss. Äthanol entsteht 4-Oxo-2-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-butyronitril (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802*). Beim Erwärmen mit Methanol bzw. mit Äthanol bildet sich 2-Brom-1-methoxy-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 101°) bzw. 2-Brom-1-äthoxy-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 103°) (*Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802*).

1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propan, 1-Hydroxy-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propanon-(3) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XIV (X = H).

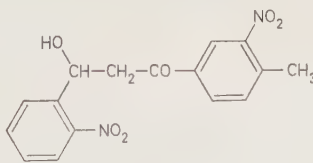
(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, (±)-1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-4'-methyl-3-(o-nitrophenyl)propioiphenone $C_{16}H_{15}NO_4$, Formel XIV (X = NO₂).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na₃PO₄-Lösung (*Tanasescu, Baci, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1678*).

Gelbliche Nadeln (aus wss. A.); F: 82°.



XIV



XV

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-propan,
 (±)-1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-propanon-(3),
 (±)-3-hydroxy-4'-methyl-3'-nitro-3-(o-nitrophenyl)propio-phenone $C_{16}H_{14}N_2O_6$, Formel XV.

B. Durch Behandeln von 1-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 -Lösung (Tanasescu, Baciú, Bl. [5] 4 [1937] 1673, 1682).

Nadeln (aus wss. A.); F: 131°.

1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I.

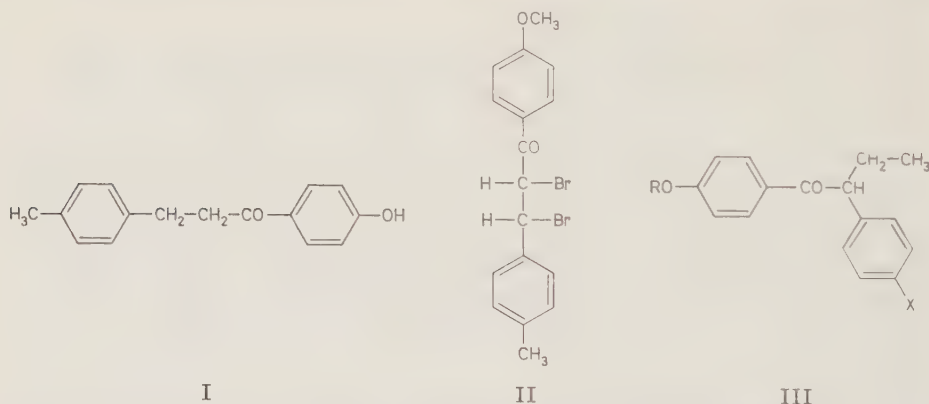
2,3-Dibrom-1-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propan, 2,3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1), 2,3-dibromo-4'-methoxy-3-*p*-tolylpropio-phenone
 $C_{17}H_{16}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **2,3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1)** $C_{17}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 169°, vermutlich (2*RS*:3*SR*)-2,3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1), Formel II + Spiegelbild.

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Methoxy-phenyl]-3*l*(?)-*p*-tolyl-propen-(2)-on-(1) (F: 126°) mit Brom in Essigsäure (Shenoi, Shah, Wheeler, Soc. 1940 247, 250).

Nadeln (aus Eg.); F: 169°.

Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(2)-on-(1) (F: 129°). Beim Erwärmen mit Natriummethylat (> 2 Mol) in Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl wird 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1,3) erhalten. Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wss. Alkalilauge bildet sich 3-[4-Methoxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-isoxazol.



4'-Hydroxy-α'-oxo-α-äthyl-bibenzyl, 1-Oxo-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1), 4-Hydroxy-α-äthyl-desoxybenzoin
 $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (R = H, X = H).

(±)-4-Brom-4'-methoxy-α'-oxo-α-äthyl-bibenzyl, (±)-2-[4-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), (±)-4'-Brom-4-methoxy-α-äthyl-desoxybenzoin,
 (±)-2-(*p*-bromophenyl)-4'-methoxybutyrophenone $C_{17}H_{17}BrO_2$, Formel III (R = CH₃, X = Br).

B. Durch Erwärmen von (±)-2-[4-Brom-phenyl]-buttersäure mit $SOCl_2$ in Benzol und Erwärmen des erhaltenen Säurechlorids mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (I.G. Farbenind., D.R.P. 708 202 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 758).

Kp_{0,8}: 190°.

(±)-4-Nitro-4'-methoxy-α'-oxo-α-äthyl-bibenzyl, (±)-2-[4-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), (±)-4'-Nitro-4-methoxy-α-äthyl-desoxybenzoin,
 (±)-4'-methoxy-2-(*p*-nitrophenyl)butyrophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel III (R = CH₃, X = NO₂).

B. Durch Erwärmen des aus (±)-2-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure mit Hilfe von $SOCl_2$

hergestellten Säurechlorids mit Anisol und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Rubin, Wishinsky, Am. Soc. 66* [1944] 1948). Durch Erwärmen von 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit äthanol. Natriumäthylat und Äthyljodid (*Ru., Wi.*).

$\text{Kp}_{0,8}$: 210—215°.

α -Hydroxy- α' -oxo- α -äthyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-butan, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1), α -Äthyl-benzoin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

a) (*R*)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1), (*R*)-2-hydroxy-2-phenylbutyrophenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von L-1cat_F·2t_F-Diphenyl-butandiol-(1_F·2c_F) [E III 6 5472] (*Roger, Soc. 1937* 1048, 1050) oder von D-1cat_F·2c_F-Diphenyl-butandiol-(1_F·2t_F) [E III 6 5472] (*Roger, Soc. 1939* 108, 110) mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und anschliessend mit Benzaldehyd in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur.

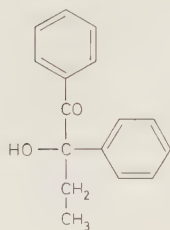
Nadeln (aus PAe. + A.); F: 71—72° (*Ro., Soc. 1939* 111), 71° (*Ro., Soc. 1937* 1050). $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +254° [A.; c = 2] (*Ro., Soc. 1939* 111); $[\alpha]_{579,1}^{20}$: −155,5° [CS₂; c = 2]; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: −182,4° [CS₂; c = 2]; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: −252,7° [A.; c = 2] (*Ro., Soc. 1937* 1051).

b) (*S*)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1), (*S*)-2-hydroxy-2-phenylbutyrophenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel V.

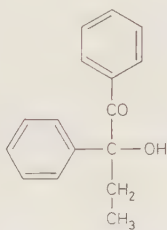
B. In geringerer Menge neben 1.1-Diphenyl-propanol-(1) beim Erwärmen von (*S*)-2-Hydroxy-2-phenyl-buttersäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessenden Behandeln mit Eis und wss. HCl (*McKenzie, Ritchie, B. 70* [1937] 23, 34).

Nadeln (aus PAe. + Bzl.); F: 69—70°. $[\alpha]_D^{17}$: +145,8°; $[\alpha]_{579,1}^{17}$: +154,3°; $[\alpha]_{546,1}^{17}$: +180,5° [jeweils in CS₂; c = 2]; $[\alpha]_D^{17}$: −191,3°; $[\alpha]_{579,1}^{17}$: −201,5°; $[\alpha]_{546,1}^{17}$: −241,4° [jeweils in Acn.; c = 2]; $[\alpha]_D^{17}$: −199,3°; $[\alpha]_{579,1}^{17}$: −210,9°; $[\alpha]_{546,1}^{17}$: −250,8° [jeweils in A.; c = 2].

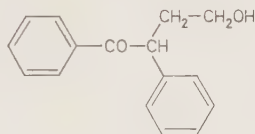
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten.



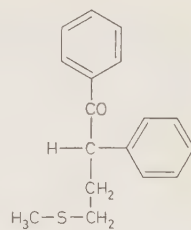
IV



V



VI



VII

c) ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1), ($\pm$)-2-hydroxy-2-phenylbutyrophenone $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IV + V.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-2-phenyl-buttersäure-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessenden Behandeln mit Eis und wss. HCl (*McKenzie, Ritchie, B. 70* [1937] 23, 32). Durch Erwärmen von Benzil mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (*McK., Ri.*).

Prismen (aus PAe.); F: 68—69°.

α' -Oxo- α -[2-hydroxy-äthyl]-bibenzyl, 4-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-butan, 4-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1), α -[2-Hydroxy-äthyl]-desoxybenzoin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel VI.

α' -Oxo- α -[2-methylmercapto-äthyl]-bibenzyl, 4-Methylmercapto-1.2-diphenyl-butanon-(1), α -[2-Methylmercapto-äthyl]-desoxybenzoin, 4-(methylthio)-2-phenylbutyrophenone $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$, Formel VII und Spiegelbild.

(+)-4-Methylmercapto-1.2-diphenyl-butanon-(1) $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$.

Diese Verbindung ist im Hinblick auf das analog hergestellte (*S*)-1.2.3-Triphenylpropanon-(1) [E III 7 2758] wahrscheinlich als (*S*)-4-Methylmercapto-1.2-diphenylbutanon-(1) (Formel VII) zu formulieren.

B. Durch Behandeln einer Lösung von (*S*)-2-Amino-4-methylmercapto-1.1-diphenylbutanol-(1) in Essigsäure mit wss. NaNO_2 (*Kanao, Kagami, J. pharm. Soc. Japan 64* [1944] Nr. 3, S. 144; C. A. 1951 5137).

Gelbe Flüssigkeit; Kp_4 : 171–172°. $[\alpha]_D^{25.5}$: +83,3° [A.; $p = 2$].

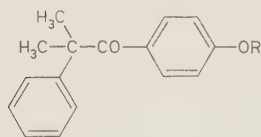
Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther ist 4-Methylmercapto-1.1.2-tri-phenyl-butanol-(1) ohne erkennbares opt. Drehungsvermögen erhalten worden.

4'-Hydroxy- α' -oxo- α,α -dimethyl-bibenzyl, 1-Oxo-2-methyl-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan-(1), 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1), 4-Hydroxy- α,α -dimethyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = H).

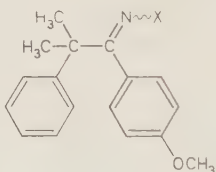
4'-Methoxy- α' -oxo- α,α -dimethyl-bibenzyl, 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), 4-Methoxy- α,α -dimethyl-desoxybenzoin, 4'-methoxy-2-methyl-2-phenylpropiophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Methyl-2-phenyl-propionsäure-chlorid mit Anisol und AlCl₃ in Benzin (Rothstein, Saville, Soc. 1949 1950, 1954). Durch Erwärmen von 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-imin-hydrobromid mit wss. HCl (Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 309, 339).

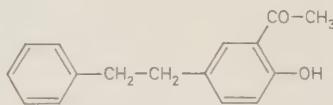
Krystalle (aus A. oder aus PAe.). F: 100–101° (Br.), 99° (Ro., Sa.). UV-Spektren (A. und Hexan): Br., l. c. S. 340.



VIII



IX



X

4'-Methoxy- α' -imino- α,α -dimethyl-bibenzyl, 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-imin, 4-Methoxy- α,α -dimethyl-desoxybenzoin-imin, [I-(p-methoxyphenyl)-2-methyl-2-phenylpropylidene]amine $C_{17}H_{18}NO$, Formel IX (X = H).

Hydrobromid $C_{17}H_{18}NO \cdot HBr$. B. Durch Erhitzen von 2-Methyl-2-phenyl-propionsäure-amid oder von 2-Methyl-2-phenyl-propionitril mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther und Xylol, Behandeln der Reaktionsgemische mit wss. HCl und Einleiten von HBr in Lösungen der Reaktionsprodukte in Xylol und Äther (Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 309, 339). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ae.); F: 205–206°. In Äthanol und Chloroform löslich, in Äther fast unlöslich.

4'-Methoxy- α' -hydroxyimino- α,α -dimethyl-bibenzyl, 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-oxim, 4-Methoxy- α,α -dimethyl-desoxybenzoin-oxim, 4'-methoxy-2-methyl-2-phenylpropiophenone oxime $C_{17}H_{19}NO_2$, Formel IX (X = OH).

B. Durch Behandeln von 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-imin-hydrobromid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wss. Äthanol (Ramart-Lucas, Bruzau, Bl. [5] 1 [1934] 119, 127; Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 339).

Nadeln (aus A.); F: 193–194° (Ra.-Lu., Br.; Br.). UV-Spektrum (A.): Ra.-Lu., Br., l. c. S. 123; Br., l. c. S. 340.

4'-Methoxy- α' -semicarbazono- α,α -dimethyl-bibenzyl, 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-semicarbazon, 4-Methoxy- α,α -dimethyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 4'-methoxy-2-methyl-2-phenylpropiophenone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel IX (X = NH-CO-NH₂).

B. Durch Erhitzen von 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-imin-hydrobromid mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in wss. Äthanol (Ramart-Lucas, Bruzau, Bl. [5] 1 [1934] 119, 134; Bruzau, A. ch. [11] 1 [1934] 257, 340).

Krystalle (aus A.); F: 210–211° (Ra.-Lu., Br.; Br.). UV-Spektrum (A.): Ra.-Lu., Br., l. c. S. 128; Br., l. c. S. 340.

4-Hydroxy-3-acetyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-bibenzyl-(3)]-äthanon-(1), 6-Hydroxy-3-phenäthyl-acetophenon, 2'-hydroxy-5'-phenethylacetophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel X.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 4-Acetoxy-bibenzyl in Chlorbenzol mit AlCl₃

(*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 427).

Krystalle (aus wss. A.); F: 52°.

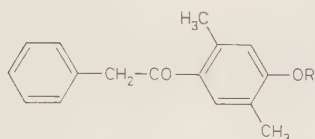
Beim Behandeln mit FeCl₃-Lösung tritt eine violette Färbung auf.

4-Hydroxy- α -oxo-2.5-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin C₁₆H₁₆O₂, Formel XI (R = H).

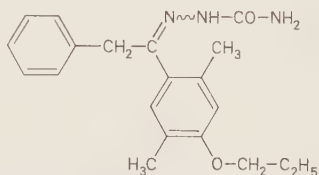
4-Propyloxy- α -oxo-2.5-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-propyloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Propyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin, 2,5-dimethyl-4-propoxydesoxybenzoin C₁₉H₂₂O₂, Formel XI (R = CH₂-C₂H₅).

Kp₁₃: 264° (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1377).

Semicarbazon s. u.



XI



XII

4-Butyloxy- α -oxo-2.5-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-butyloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Butyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin, 4-butoxy-2,5-dimethyl-desoxybenzoin C₂₀H₂₄O₂, Formel XI (R = [CH₂]₃-CH₃).

Kp₁₃: 270° (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1377).

4-Propyloxy- α -semicarbazono-2.5-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-propyloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 4-Propyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 2,5-dimethyl-4-propoxydesoxybenzoin semicarbazone C₂₀H₂₅N₃O₂, Formel XII.

B. Aus 1-Phenyl-2-[4-propyloxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2) (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1377).

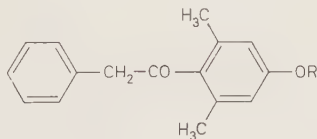
F: 159°.

4-Hydroxy- α -oxo-2.6-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-2.6-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy-2.6-dimethyl-desoxybenzoin C₁₆H₁₆O₂, Formel I (R = H).

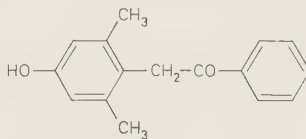
4-Methoxy- α -oxo-2.6-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-2.6-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 4-Methoxy-2.6-dimethyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-2,6-dimethyl-desoxybenzoin C₁₇H₁₈O₂, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von Phenylacetylchlorid mit 4-Methoxy-2.6-dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther (*Fuson, Hoch*, Am. Soc. **71** [1949] 1585).

Kp₂₀: 217–220° (*de Clercq, Buu-Hoi*, C. r. **227** [1948] 1377); Kp₂: 178–180° (*Fu., Hoch*).



I



II

4-Hydroxy- α' -oxo-2.6-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-2.6-dimethyl-phenyl]-äthanon-(1), 4'-Hydroxy-2'.6'-dimethyl-desoxybenzoin, 4'-hydroxy-2',6'-dimethyl-desoxybenzoin C₁₆H₁₆O₂, Formel II.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 4-Methoxy-2.6-dimethyl-benzil in Essigsäure mit wss. HI (D: 1,5) (*Fuson, Hoch*, Am. Soc. **71** [1949] 1585).

Krystalle (aus A.); F: 178–180° [kor.]

4-Hydroxy- α -oxo-2,2'-dimethyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-2-*o*-tolyl-äthanon-(1), 4-Hydroxy-2,2'-dimethyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III (R = H).

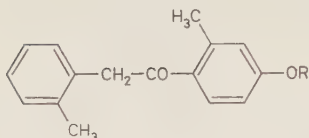
4-Methoxy- α -oxo-2,2'-dimethyl-bibenzyl, 1-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-2-*o*-tolyl-äthanon-(1), 4-Methoxy-2,2'-dimethyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-2,2'-dimethyldeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von *o*-Tolyllessigsäure-chlorid mit 3-Methyl-anisol und SnCl₄ in Benzol (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1125).

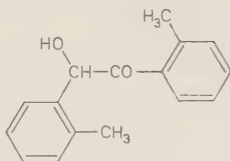
Prismen (aus Me.); F: 97–98°.

Beim Erhitzen mit wss. HBr (D: 1,5) und Essigsäure wird *o*-Tolyl-essigsäure erhalten. Beim Erhitzen mit konz. wss. Kalilauge entsteht 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure.

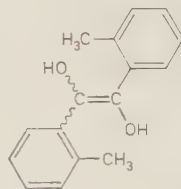
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 188–189°): Hill, Sh.



III



IV



V

α '-Hydroxy- α -oxo-2,2'-dimethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1,2-di-*o*-tolyl-äthanon-(1), 2,2'-Dimethyl-benzoin, *o*-Toluoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IV, und **α,α' -Dihydroxy-2,2'-dimethylstilben, 2,2'-Dimethyl-stilbendiol-(α,α'), 1,2-Di-*o*-tolyl-äthendiol-(1,2)** $C_{16}H_{16}O_2$, Formel V.

($\pm$)-2,2'-Dimethyl-benzoin, ($\pm$)-2,2'-dimethylbenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IV (H 186).

Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol bei 20°: Weissberger, Soc. 1935 223; Weissberger, Bach, Soc. 1935 226.

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: Wei.

4-Hydroxy- α -oxo-2,4'-dimethyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), 4-Hydroxy-2,4'-dimethyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI (R = H).

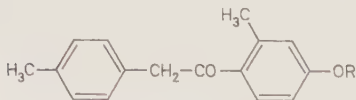
4-Methoxy- α -oxo-2,4'-dimethyl-bibenzyl, 1-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), 4-Methoxy-2,4'-dimethyl-desoxybenzoin, 4-methoxy-2,4'-dimethyldeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von *p*-Tolyl-essigsäure-chlorid mit 3-Methyl-anisol und SnCl₄ in Benzol (Hill, Short, Soc. 1935 1123, 1125).

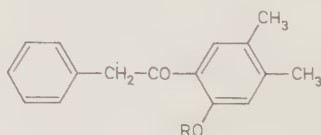
Prismen (aus Me. oder PAe.); F: 65–66°.

Beim Erhitzen mit wss. HBr (D: 1,5) und Essigsäure wird *p*-Tolyl-essigsäure erhalten. Beim Behandeln mit konz. wss. Kalilauge entsteht 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 154,5–155,5°): Hill, Sh.



VI



VII

6-Hydroxy- α -oxo-3,4-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3,4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Hydroxy-3,4-dimethyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VII (R = H).

6-Methoxy- α -oxo-3,4-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-methoxy-3,4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Methoxy-3,4-dimethyl-desoxybenzoin, 2-methoxy-4,5-dimethyldeoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

KP₂₀: 238° (de Clercq, Buu-Hoi, C. r. 227 [1948] 1377).

6-Isopentyloxy- α -oxo-3.4-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-isopentyloxy-3.4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Isopentyloxy-3.4-dimethyl-desoxybenzoin, 2-(isopentyloxy)-4,5-dimethyldeoxybenzoin $C_{21}H_{26}O_2$, Formel VII ($R = CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

Kp₁₃: 240—245° (*de Clercq, Buu-Hoi, C. r.* **227** [1948] 1377).

6-Isopentyloxy- α -semicarbazono-3.4-dimethyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-isopentyloxy-3.4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon, 6-Isopentyloxy-3.4-dimethyl-desoxybenzoin-semicarbazon, 2-(isopentyloxy)-4,5-dimethyldeoxybenzoin semicarbazone $C_{22}H_{29}N_3O_2$, Formel VIII ($R = CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Aus 1-Phenyl-2-[6-isopentyloxy-3.4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2) (*de Clercq, Buu-Hoi, C. r.* **227** [1948] 1377).

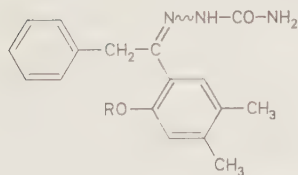
F: 199°.

α' -Hydroxy- α -oxo-4.4'-dimethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-di-*p*-tolyl-äthanon-(1), 4.4'-Dimethyl-benzoin, *p*-Toluoïn $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IX, und **α,α' -Dihydroxy-4.4'-dimethylstilben, 4.4'-Dimethyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{16}H_{16}O_2$, Formel X.

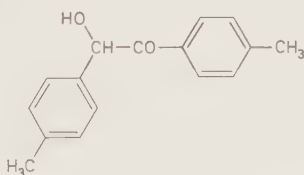
($\pm$)-4.4'-Dimethyl-benzoin, ($\pm$)-4.4'-dimethylbenzoin $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IX (H 186; E I 576; E II 210).

Krystalle (aus wss. A.); F: 87—88° (*Backer, Stevens, R.* **59** [1940] 899, 904). Kp₁: 210 (*Shankland, Gomberg, Am. Soc.* **52** [1930] 4973, 4976). Elektrolytische Dissoziation in wss. Äthanol: *Weissberger, Soc.* **1935** 223; *Weissberger, Bach, Soc.* **1935** 226.

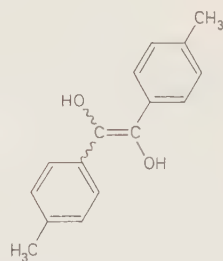
Beim Erhitzen mit 60%ig. wss. Phosphorsäure unter Zusatz von Silicagel auf 250° entsteht Di-*p*-tolyl-essigsäure (*James, Lyons, J. org. Chem.* **3** [1938] 273, 277). Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: *Weissberger et al., A.* **478** [1930] 112, 115, 126; *Weissberger, B.* **65** [1932] 1815, 1817; *Soc.* **1935** 224. Geschwindigkeit der Oxydation beim Behandeln mit Fehling-Lösung bei 40°: *Weissberger, Schwarze, Mainz, A.* **481** [1930] 68, 79. Beim Erwärmen einer äthanol. Lösung mit wss. Hydrazin-hydrochlorid sind Bis-[2-oxo-1.2-di-*p*-tolyl-äthyliden]-hydrazin und geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz (F: >250°) erhalten worden (*Schapiro, B.* **66** [1933] 1103, 1105). Beim Erhitzen mit Hydrochinon (1 Mol) und wss. H_2SO_4 auf 150° bilden sich 2.3.6.7-Tetra-*p*-tolyl-benzo[1.2-*b*:4.5-*b'*]difuran und 1.2.7.8-Tetra-*p*-tolyl-benzo[1.2-*b*:4.3-*b'*]difuran (*Pummerer et al., B.* **75** [1942] 1976, 1984).



VIII



IX



X

2-Oxo-1-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 1-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(2) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XI ($R = H$).

($\pm$)-2-Oxo-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, ($\pm$)-1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(2), ($\pm$)-1-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenylbutan-2-one $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 4-[1-Phenyl-buten-(1)-yl]-anisol (Kp₃₀: 220—222°) mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 320° (*Weill, Bl.* **[4]** **49** [1931] 1811, 1822). Aus opt.-inakt. 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) (F: 94) oder aus opt.-inakt. 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(1.2) (F: 113°) beim Erhitzen ohne Zusatz auf Siedetemperatur, beim Erhitzen mit 50%ig. wss. Schwefelsäure auf Siedetemperatur sowie beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei -5° (*Weill, l. c. S.* 1816).

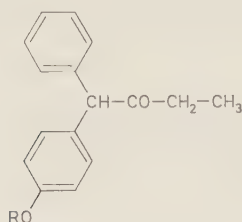
Kp: 320°.

Überführung in 4-Benzyl-anisol durch Erwärmen mit äthanol. KOH: *Weill*.

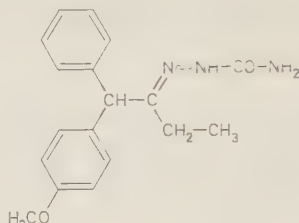
(±)-2-Semicarbazono-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(2)-semicarbazon, (·)-1-(p-methoxyphenyl)-1-phenylbutan-2-one semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus (±)-1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(2) (*Weill*, Bl. [4] 49 [1931] 1811, 1817, 1822).

F: 189°.



XI



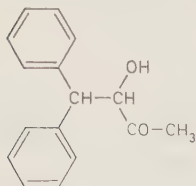
XII

2-Hydroxy-3-oxo-1.1-diphenyl-butan, 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-butanon-(3) $C_{16}H_{16}O_2$.
Formel XIII.

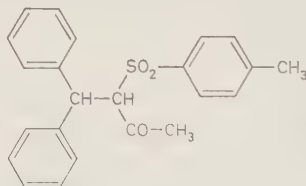
(±)-2-p-Tolylsulfon-3-oxo-1.1-diphenyl-butan, (±)-2-p-Tolylsulfon-1.1-diphenyl-butanon-(3), (±)-4,4-diphenyl-3-(p-tolylsulfon)butan-2-one $C_{23}H_{22}O_3S$, Formel XIV, und Tautomeres (2-p-Tolylsulfon-1.1-diphenyl-butan-(2)-ol-(3)).

B. Durch Erwärmen von [2.2-Diphenyl-äthyl]-p-tolyl-sulfon mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschließendes Behandeln mit Acetylchlorid (*Kohler, Potter*, Am. Soc. 57 [1935] 1316, 1319).

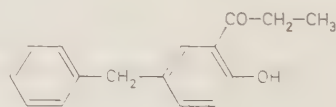
Krystalle; F: 205°.



XIII



XIV



XV

6-Hydroxy-3-benzyl-1-propionyl-benzol, 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1), 6-Hydroxy-3-benzyl-propiofenon, 5'-benzyl-2'-hydroxypropiofenon $C_{16}H_{16}O_2$, Formel XV.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von Propionsäure-[4-benzyl-phenylester] in Chlorbenzol mit $AlCl_3$ (*Wojahn*, Ar. 271 [1933] 417, 426).

F: 75–76°.

4-Hydroxy-3-benzyl-1-propionyl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Hydroxy-3-benzyl-propiofenon, 3'-benzyl-4'-hydroxypropiofenon $C_{16}H_{16}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Behandeln einer Lösung von Propionsäure-[2-benzyl-phenylester] in Nitrobenzol mit $AlCl_3$, zuletzt bei 60° (*Wojahn*, Ar. 271 [1933] 417, 424; s. a. *Niederl, Silverstein*, Am. Soc. 70 [1948] 619).

F: 153° (*Wo.*).

4-Methoxy-3-benzyl-1-propionyl-benzol, 1-[4-Methoxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Methoxy-3-benzyl-propiofenon, 3'-benzyl-4'-methoxypropiofenon $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) mit wss. NaOH

und mit Dimethylsulfat (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

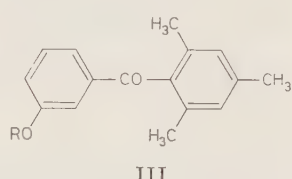
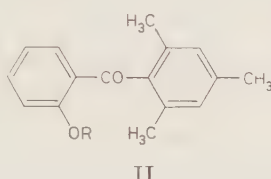
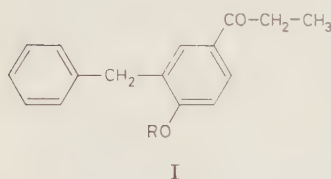
Krystalle (aus A.); F: 119°.

4-Propionyloxy-3-benzyl-1-propionyl-benzol, 1-[4-Propionyloxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1), 4-Propionyloxy-3-benzyl-propiofenon, 3'-benzyl-4'-(propionyloxy)propiofenone $C_{19}H_{20}O_3$, Formel I ($R = CO-C_2H_5$).

B. Aus 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) und Propionsäure-anhydrid (*Niederl*, *Silverstein*, Am. Soc. **70** [1948] 619).

Krystalle; F: 88–89°. KP_3 : 208–209°.

Beim Erwärmen mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Acetylchlorid ist 3.4-Bis-[4-propionyloxy-3-benzyl-phenyl]-hexadien-(2.4) (F: 115–117°) erhalten worden.



Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 2'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II ($R = H$).

Oxo-[2-methoxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon, 2'-methoxy-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-chlorid mit 2-Methoxy-phenyl-magnesium-bromid in Äther (*Fuson*, *Speck*, Am. Soc. **64** [1942] 2446).

Grüngelbe Krystalle (aus A.); F: 112–113°.

Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther bei 30° entsteht 2.4.6-Trimethyl-2'-phenyl-benzophenon; bei 60° wird 2.4.6-Tri-methyl-2'.6'-diphenyl-benzophenon erhalten.

Oxo-[3-hydroxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 3'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_2$, Formel III ($R = H$).

Oxo-[3-methoxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon, 3'-methoxy-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit Mesitylen und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson*, *Speck*, Am. Soc. **64** [1942] 2446).

Krystalle (aus A.); F: 76° (*Fu.*, *Sp.*).

Beim Erwärmen mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther ist 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-benzyl-benzophenon erhalten worden (*Fuson*, *Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 498).

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 4'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = H$).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 4'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon, 4'-methoxy-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-chlorid mit 4-Methoxy-phenyl-magnesium-bromid in Äther (*Fuson*, *Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 499).

Krystalle (aus A.); F: 78°.

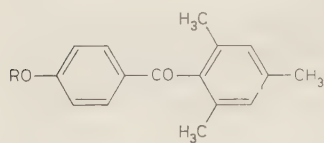
Beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol ist eine als [4-Methoxy-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton angesehene Verbindung (F: 119,5–120,5° [korr.] [S. 1625]) erhalten worden.

Oxo-[3.5-dichlor-4-hydroxy-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 3'.5'-Dichlor-4'-hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon, 3'.5'-dichloro-4'-hydroxy-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{16}H_{14}Cl_2O_2$, Formel V.

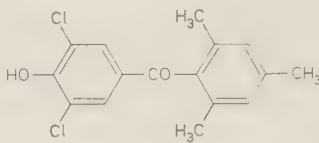
B. Durch Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-[2.6-dichlor-phenylester] mit

$AlCl_3$ auf 155° (Tarbell, Fanta, Am. Soc. **65** [1943] 2169, 2174).

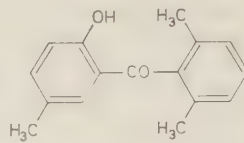
Nadeln (aus wss. A.); F: $201,5-203^\circ$ [korr.].



IV



V



VI

Oxo-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-[2,6-dimethyl-phenyl]-methan, 6'-Hydroxy-2,6,3'-trimethyl-benzophenon, 2-hydroxy-2',5,6'-trimethylbenzophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 2,6-Dimethyl-benzoesäure-*p*-tolylester mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 150° (Fuson, Scott, Speck, Am. Soc. **63** [1941] 2845).

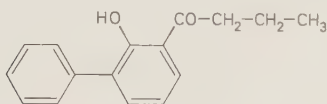
Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: $89,7-90,7^\circ$. In wss. NaOH fast unlöslich.

2-Hydroxy-3-butyryl-biphenyl, 1-[2-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-butanon-(1), 2-Hydroxy-3-phenyl-butyrophenon, 2'-hydroxy-3'-phenylbutyrophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VII.

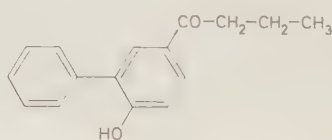
B. Neben 1-[6-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-butanon-(1) aus Buttersäure-[biphenyl-yl-(2)]-ester] beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 160° (Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 533, 534) sowie beim Behandeln mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Squibb & Sons, U. S. P. 2073683 [1933]).

KP_{3,5}: $185-190^\circ$ (Ha., Ch.).

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine rote Färbung auf (Ha., Ch.).



VII



VIII

6-Hydroxy-3-butyryl-biphenyl, 1-[6-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-butanon-(1), 4-Hydroxy-3-phenyl-butyrophenon, 4'-hydroxy-3'-phenylbutyrophenone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VIII.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Bzl. + PAe.); F: $116-117^\circ$ (Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. **23** [1934] 530, 533, 534).

5-Oxo-1-methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentan, 1-Methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5), 3-(6-hydroxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IX.

Opt.-inakt. 1-Methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) $C_{16}H_{16}O_2$ vom F: 144° .

B. Durch Erhitzen von nicht näher bezeichnetem opt.-inakt. 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) mit wss. HI (D: 1,75) und Essigsäure (Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 571).

Prismen (aus E. + PAe.); F: $143-144^\circ$.

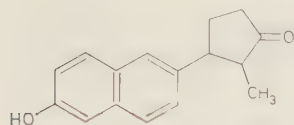
5-Oxo-1-methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentan, 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) $C_{17}H_{18}O_2$.

a) (±)-*cis*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5), (·)-*cis*-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel X + Spiegelbild.

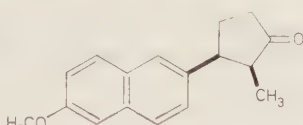
B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren bei der Hydrierung von 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1-on-(5) in Äthanol an Palladium bei 35° (Weidlich, Meyer-Delius, B. **72** [1939] 1941, 1944, 1948). Neben geringeren Mengen 6-Methoxy-2-[2*c*-methyl-cyclopentyl-(*r*)]-naphthalin bei der Hydrierung von 1-Methyl-

2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in Äthanol und Äthylacetat an Palladium bei 35° (Wei., M.-De.; s. a. Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 571).

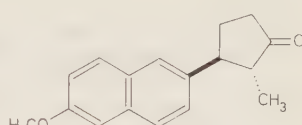
Krystalle (aus Acn. + Me.); F: 119—121° (Wei., M.-De.).



IX



X



XI

b) (±)-*trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5), (±)-*trans*-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XI + Spiegelbild.

B. Durch Hydrierung von 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in mit KOH versetztem Äthanol an Palladium bei 35° (Weidlich, Meyer-Delius, B. **72** [1939] 1941, 1944, 1949).

Nadeln (aus Me.); F: 81—83°.

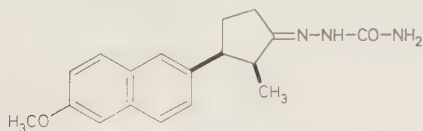
c) Präparate (F: 84—86°), in denen vielleicht ein Gemisch der beiden unter a) und b) beschriebenen Stereoisomeren vorgelegen hat, sind bei der Hydrierung von 1-Methyl-2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) und von 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat bei 60° erhalten worden (Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 571, 572).

5-Semicarbazono-1-methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentan, 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5)-semicarbazon $C_{18}H_{21}N_3O_2$.

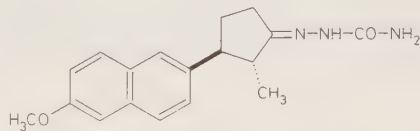
a) (±)-*cis*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5)-semicarbazon, (±)-*cis*-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel XII + Spiegelbild.

B. Aus (±)-*cis*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (Weidlich, Meyer-Delius, B. **72** [1939] 1941, 1948).

F: 239—240° [Zers.].



XII



XIII

b) (±)-*trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5)-semicarbazon, (±)-*trans*-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel XIII + Spiegelbild.

B. Aus (±)-*trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (Weidlich, Meyer-Delius, B. **72** [1939] 1941, 1948).

F: 236—237° [Zers.].

5-Chlor-6-methoxy-2-[3-oxo-2-methyl-cyclopentyl]-naphthalin, 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5), 3-(5-chloro-6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopentanone $C_{17}H_{17}ClO_2$, Formel I.

Opt.-inakt. 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) $C_{17}H_{17}ClO_2$ vom F: 139°.

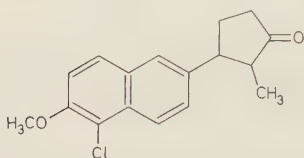
B. In geringer Menge neben 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (Gemisch der Stereoisomeren?) bei der Hydrierung von 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat bei 60° (Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 572).

Prismen (aus Me.); F: 137—139°.

2-Hydroxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 1-[2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-keton, 2-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen von 7-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf $120-130^\circ$ (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 130).

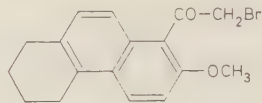
Tafeln (aus wss. A.); F: $86,5-87,5^\circ$.



I



II



III

2-Methoxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 1-[2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-keton, 2-methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel II (R = CH_3).

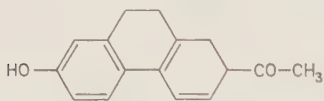
B. Neben 1-[7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetanhydrid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 129). Durch Erwärmen von 1-[2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1) mit KOH in wss. Aceton und mit Dimethylsulfat (Gr., El., l. c. S. 130).

Tafeln (aus A.); F: $101,5-102,5^\circ$ [korrr.].

2-Methoxy-1-bromacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 2-Brom-1-[2-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Brommethyl-[2-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-keton, bromomethyl 2-methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1-phenanthryl ketone $C_{17}H_{17}BrO_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1) in geringe Mengen HBr enthaltender Essigsäure mit Brom unter Kohlendioxyd bei 10° (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 134).

Prismen (aus Diisopropyläther); F: $96,5-97,5^\circ$. Wenig beständig.



IV



V

7-Hydroxy-2-acetyl-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-keton $C_{16}H_{16}O_2$, Formel IV.

(±)-7-Methoxy-2-chloroacetyl-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthren, (±)-2-Chlor-1-[7-methoxy-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), (±)-Chlormethyl-[7-methoxy-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-keton, (±)-chloromethyl 7-methoxy-1.2.9.10-tetrahydro-2-phenanthryl ketone $C_{17}H_{17}ClO_2$, Formel V.

Ein Präparat (gelbliche Nadeln [aus Me.]; F: 132°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat (die Position der Doppelbindungen ist ungewiss), ist beim Einleiten von HCl in eine Suspension von (±)-2-Diazo-1-[7-methoxy-1.2(?) .9.10-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) (F: 148°) in Äther erhalten worden (Dane, Höss, A. **552** [1942] 113, 122).

Bildung von 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) und 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanol-(1) beim Schütteln einer mit $CaCO_3$ und mit Palladium/Bariumsulfat versetzten Lösung in Methanol mit Wasserstoff: Dane, Höss.

7-Hydroxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, 7-hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{16}O_2$, Formel VI (R = H).

B. Durch Erhitzen von 1-[7-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) mit wss.-äthanol. HCl (Mighton, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 247, 250).

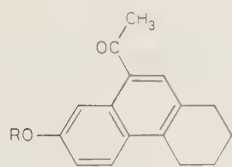
Nadeln (aus A.); F: 221,5—222,5°.

7-Methoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, 7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

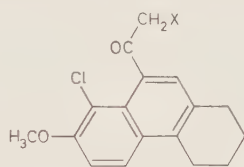
B. Neben 1-[2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetanhydrid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff und 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 129). Durch Erhitzen einer Lösung von 1-[7-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Aceton mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Gr., El.).

Nadeln (aus A.); F: 90—91° (Gr., El.).

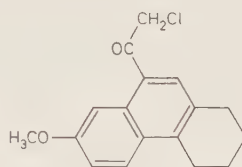
Bei 20-stdg. Erhitzen mit wss. HI und Essigsäure entsteht 5.6.7.8-Tetrahydro-phenanthrol-(2) (Kupchan, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 136, 147).



VI



VII



VIII

7-Acetoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, 7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl methyl ketone $C_{18}H_{18}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 7-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetylchlorid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff und 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan bei 5° (Mighton, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 247, 249).

Tafeln (aus A.); F: 130—131°.

8-Chlor-7-methoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[8-Chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[8-chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, 8-chloro-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{17}ClO_2$, Formel VII (X = H).

B. Durch Erwärmen von 8-Chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Acetanhydrid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (Kupchan, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 136, 145).

Tafeln (aus A.); F: 127,5—128° [korrr.].

Bei 4-stdg. Erhitzen mit wss. HBr (D: 1,5) und Essigsäure ist 1-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthrol-(2), bei 20-stdg. Erhitzen mit wss. HI und Essigsäure ist 5.6.7.8-Tetrahydro-phenanthrol-(2) erhalten worden.

7-Methoxy-9-chloroacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Chlor-1-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, chloromethyl 7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-9-phenanthryl ketone $C_{17}H_{17}ClO_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Diazo-1-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Benzol mit konz. wss. Salzsäure (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 133).

Gelbliche Nadeln (aus Diisopropyläther); F: 102—103° [korrr.].

7-Methoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Brom-1-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Brommethyl-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, *bromomethyl 7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-9-phenanthryl ketone* $C_{17}H_{17}BrO_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Diazo-1-[7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Benzol mit wss. HBr (48 %ig) (Griffing, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 123, 133).

Gelbliche Nadeln (aus Bzl. + Pentan); F: 95–96°.

7-Acetoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Brom-1-[7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Brommethyl-[7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, *7-acetoxy-1,2,3,4-tetrahydro-9-phenanthryl bromomethyl ketone* $C_{18}H_{17}BrO_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

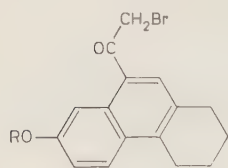
B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[7-Acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Äther mit Brom (Mighton, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 247, 250).

Nadeln (aus A.); F: 154–155°.

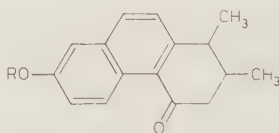
8-Chlor-7-methoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Brom-1-[8-chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Brommethyl-[8-chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-keton, *bromomethyl 8-chloro-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-9-phenanthryl ketone* $C_{17}H_{16}BrClO_2$, Formel VII ($X = Br$).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[8-Chlor-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Äther und Chloroform mit Brom (Kupchan, Elderfield, J. org. Chem. **11** [1946] 136, 147).

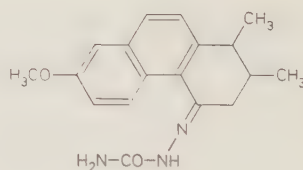
Nadeln (aus A.); F: 152–153° [korr.].



IX



X



XI

7-Hydroxy-4-oxo-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-1.2-dimethyl-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4) $C_{16}H_{16}O_2$, Formel X ($R = H$).

7-Methoxy-4-oxo-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-1.2-dimethyl-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), 7-methoxy-1,2-dimethyl-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

Ein opt.-inakt. Präparat ($Kp_{0,3}$: 205–210°) ist beim Erwärmen von opt.-inakt. 3-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeriansäure (F: 89–90°) mit $SnCl_4$ auf 100° erhalten worden (Haworth, Sheldrick, Soc. **1934** 864, 866).

7-Methoxy-4-semicarbazono-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-1.2-dimethyl-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4)-semicarbazon, 7-methoxy-1,2-dimethyl-1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrone semicarbazone $C_{18}H_{21}N_3O_2$, Formel XI.

Opt.-inakt. 7-Methoxy-4-semicarbazono-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren $C_{18}H_{21}N_3O_2$ vom F: 240°.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton-Präparat (Haworth, Sheldrick, Soc. **1934** 864, 867).

Kristalle (aus Me.); F: 238–240° [Zers.].

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$

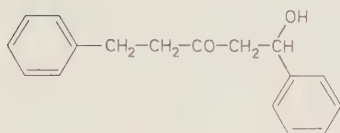
1-Hydroxy-3-oxo-1.5-diphenyl-pentan, 1-Hydroxy-1.5-diphenyl-pentanon-(3) $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I.

4.5-Dibrom-1-hydroxy-3-oxo-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-pentan, 4.5-Dibrom-1-hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-pentanon-(3), *1,2-dibromo-5-hydroxy-5-(o-nitrophenyl)-1-phenylpentan-3-one* $C_{17}H_{16}Br_2NO_4$, Formel II.

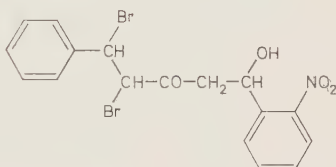
Opt.-inakt. **4.5-Dibrom-1-hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-pentanon-(3)** $C_{17}H_{16}Br_2NO_4$ vom F: 104° .

B. Aus $(\pm)$ -1-Hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3) und Brom (*Kraszewski*, *Roczniki Chem.* **14** [1934] 1354, 1356; *C.* **1935** I 2528).

Krystalle (aus Bzn. + Ae.); F: 104° .



I

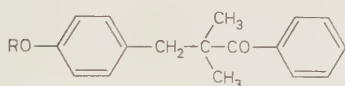


II

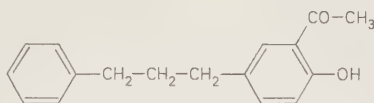
3-Oxo-2.2-dimethyl-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 2.2-Dimethyl-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) $C_{17}H_{18}O_2$, Formel III ($R = H$).

3-Oxo-2.2-dimethyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2.2-Dimethyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), *3-(p-methoxyphenyl)-2,2-dimethylpropiophenone* $C_{18}H_{20}O_2$, Formel III ($R = CH_3$) (E I 576; dort als ω,ω -Dimethyl- ω -anisyl-acetophenon bezeichnet).

KP_{16} : $224-226^\circ$ (*Mentzer, Buu-Hoi, Cagniant*, *Bl.* [5] **9** [1942] 813, 815).



III



IV

1-Phenyl-3-[4-hydroxy-3-acetyl-phenyl]-propan, 1-[6-Hydroxy-3-(3-phenyl-propyl)-phenyl]-äthanon-(1), *6-Hydroxy-3-[3-phenyl-propyl]-acetophenon, 2'-hydroxy-5'-(3-phenylpropyl)acetophenone* $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 4-Acetoxy-1-[3-phenyl-propyl]-benzol in Chlorbenzol mit $AlCl_3$ (*Wojahn*, *Ar.* **271** [1933] 417, 428).

Gelbes Öl; $KP_{18,6}$: 232° .

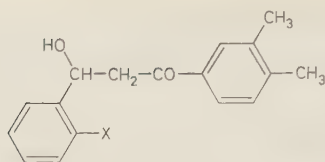
Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine violette Färbung auf.

1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, 1-Hydroxy-1-phenyl-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propanon-(3), **1-Hydroxy-1-phenyl-3-[3.4]xylol-propanon-(3)** $C_{17}H_{18}O_2$, Formel V ($X = H$).

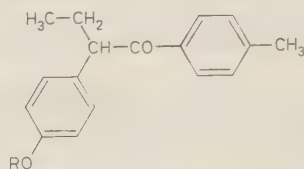
$(\pm)$ -1-Hydroxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, $(\pm)$ -1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propanon-(3), **$(\pm)$ -1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3.4]xylol-propanon-(3)**, **$(\pm)$ -3-hydroxy-3',4'-dimethyl-3-(o-nitrophenyl)propiophenone** $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel V ($X = NO_2$).

B. Durch Behandeln von 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. Na_3PO_4 -Lösung (*Tanasescu, Baciu*, *Bl.* [5] **4** [1937] 1673, 1679).

Nadeln (aus A.); F: $98-99^\circ$.



V



VI

4'-Hydroxy- α -oxo-4-methyl- α' -äthyl-bibenzyl, 1-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-butan, 2-[4-Hydroxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-butanon-(1), 4'-Hydroxy-4-methyl- α -äthyl-desoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = H$).

($\pm$)-4'-Methoxy- α -oxo-4-methyl- α' -äthyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-[4-Methoxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-butanon-(1), ($\pm$)-4'-Methoxy-4-methyl- α -äthyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-2-(*p*-methoxyphenyl)-4'-methylbutyrophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen einer aus ($\pm$)-2-[4-Amino-phenyl]-1-*p*-tolyl-butanon-(1) in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 708202 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 3 758).

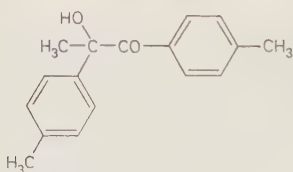
KP₅: 195°.

($\pm$)- α -Hydroxy- α' -oxo-4,4', α -trimethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-1,2-di-*p*-tolyl-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-1,2-di-*p*-tolyl-propanon-(1), ($\pm$)-4,4', α -Trimethyl-benzoin, ($\pm$)-2-hydroxy-4'-methyl-2-*p*-tolylpropioiphenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VII.

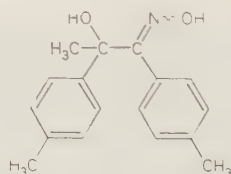
B. Durch Erwärmen einer Lösung von 4,4'-Dimethyl-benzil in Benzol mit Methylmagnesiumjodid (1 Mol) in Äther (*Backer, Stevens, van der Bij*, R. 59 [1940] 1141, 1150).

Nadeln (aus PAe.); Prismen (aus A.); F: 80–81°. Monoklin; kristallographische Untersuchung: *Ba., St., v. d. Bij*.

Verbindung mit *meso*-2,3-Di-*p*-tolyl-butandiol-(2,3) $2C_{17}H_{18}O_2 \cdot C_{18}H_{22}O_2$. B. Aus den Komponenten in siedendem Petroläther (*Ba., St., v. d. Bij*, l. c. S. 1151). Neben *meso*-2,3-Di-*p*-tolyl-butandiol-(2,3) und *racem*.-2,3-Di-*p*-tolyl-butandiol-(2,3) beim Erwärmen einer Lösung von 4,4'-Dimethyl-benzil in Benzol mit Methylmagnesiumjodid (3 Mol) in Äther (*Ba., St., v. d. Bij*, l. c. S. 1147). — Krystalle (aus PAe.); F: 93–94°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure bei 10° und 15°: *Ba., St., v. d. Bij*, l. c. S. 1152, 1153.



VII



VIII

($\pm$)- α -Hydroxy- α' -hydroxyimino-4,4', α -trimethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1-hydroxyimino-1,2-di-*p*-tolyl-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-1,2-di-*p*-tolyl-propanon-(1)-oxim, ($\pm$)-4,4', α -Trimethyl-benzoin-oxim, ($\pm$)-2-hydroxy-4'-methyl-2-*p*-tolylpropioiphenone $C_{17}H_{18}NO_2$, Formel VIII.

B. Aus ($\pm$)-2-Hydroxy-1,2-di-*p*-tolyl-propanon-(1) (*Backer, Stevens, van der Bij*, R. 59 [1940] 1141, 1150).

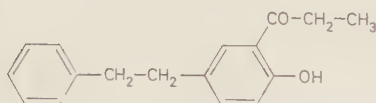
Krystalle (aus Toluol + PAe.); F: 136–136,5°.

4-Hydroxy-3-propionyl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-bibenzyl-(3)]-propanon-(1), 6-Hydroxy-3-phenäthyl-propioiphenon, 2'-hydroxy-5'-phenethylpropioiphenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IX.

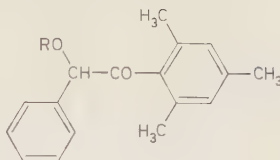
B. Durch Erhitzen einer Lösung von 4-Propionyloxy-bibenzyl in Chlorbenzol mit $AlCl_3$

(*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 427).

Krystalle (aus wss. A.); F: 47—48°. K_{P18} : 220°.



IX



X

α' -Hydroxy- α -oxo-2.4.6-trimethyl-bibenzyl, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 2.4.6-Trimethyl-benzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel X (R = H), **α -Hydroxy- α' -oxo-2.4.6-trimethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1), 2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin** $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XI, und **α,α' -Dihydroxy-2.4.6-trimethyl-stilben, 2.4.6-Trimethyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XII.

a) ($\pm$)-2.4.6-Trimethyl-benzoin, (+)-2.4.6-trimethylbenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Behandeln von [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-glyoxal mit Benzol und $AlCl_3$ (*Fuson, Weinstock, Ulliot*, Am. Soc. **57** [1935] 1803; s. a. *Fuson, Emerson, Weinstock*, Am. Soc. **61** [1939] 412). Bei 20-stdg. Erhitzen von ($\pm$)-2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin mit Natriumacetat in wss. Äthanol unter Stickstoff (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234). Bildung neben 2.4.6-Trimethyl-benzil beim Behandeln von α,α' -Dibenzoyloxy-2.4.6-trimethyl-stilben (F: 169,5—170°) mit äthanol. KOH: *Wei., Fu.*, l. c. S. 1988. Durch Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzil mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol unter Kühlung (*Fuson, McBurney, Holland*, Am. Soc. **61** [1939] 3246, 3248). Neben 2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin bei kurzem Erhitzen (5 min) von 2.4.6-Trimethyl-benzil mit Zink-Pulver und Essigsäure (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234). Neben geringeren Mengen Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-essigsäure beim Behandeln einer Lösung von 2-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-vinylalkohol (F: 114—115° [E III 7 2240]) in Chloroform mit Ozon und anschließenden Erwärmen mit Wasser (*Fuson, Rabjohn, Byers*, Am. Soc. **66** [1944] 1272).

Krystalle (aus PAe., A. oder wss. A.) (*Fuson, Rabjohn, Byers*, Am. Soc. **66** [1944] 1272; *Fuson, Weinstock, Ulliot*, Am. Soc. **57** [1935] 1803; *Fuson, Emerson, Weinstock*, Am. Soc. **61** [1939] 412). F: 104—105° (*Fu., Ra., By.*), 103,5—104,5° (*Fu., Em., Wei.*), 102—103° (*Arnold, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1295), 102° (*Fu., Wei., Ull.*).

Bei 20-stdg. Erhitzen mit Natriumacetat in wss. Äthanol unter Stickstoff stellt sich ein Gleichgewicht mit 2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin ein (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234). Beim Erhitzen mit geringen Mengen Jod auf 200° sowie beim Erhitzen mit geringen Mengen Jod enthaltender Essigsäure auf Siedetemperatur bilden sich 2.4.6-Trimethyl-benzil und 1-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) (*Wei., Fu.*, l. c. S. 1988). Beim Einleiten von Luft in eine Lösung in Essigsäure bei 50° entsteht 2.4.6-Trimethyl-benzil (*Fuson, Weinstock, Ulliot*, Am. Soc. **57** [1935] 1803). Beim Erwärmen mit [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-glyoxal in Benzol sind 2.4.6-Trimethyl-benzil und geringe Mengen 2.3-Dihydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butandion-(1.4) (F: 155—157°) erhalten worden (*Fu., Wei., Ull.*). Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure sowie beim Erhitzen mit Zinn, konz. wss. Salzsäure und Äthanol entsteht 1-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1235). Bei 5-stdg. bzw. 24-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid (Überschuss) und Natriumacetat auf Siedetemperatur ist 1-Acetoxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2) bzw. α,α' -Diacetoxy-2.4.6-trimethyl-stilben (F: 104—104,5°) erhalten worden (*Wei., Fu.*, l. c. S. 1988).

Phenylcarbamoyl-Derivat (F: 160—161°): *Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234.

b) ($\pm$)-2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin, ($\pm$)-2'.4'.6'-trimethylbenzoin $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von Mesitylen mit Phenylglyoxal und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Arnold, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1295). Bei 20-stdg. Erhitzen von ($\pm$)-2.4.6-Trimethyl-benzoin mit Natriumacetat in wss. Äthanol unter Stickstoff (*Weinstock, Fuson*,

Am. Soc. **58** [1936] 1986). Neben 2.4.6-Trimethyl-benzoin bei kurzem Erhitzen (5 min) von 2.4.6-Trimethyl-benzil mit Zink-Pulver und Essigsäure auf Siedetemperatur (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234).

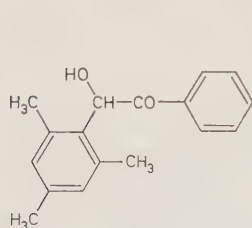
Krystalle (aus A.); F: 93,5—94° (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1234).

Bei 20-stdg. Erhitzen mit Natriumacetat in wss. Äthanol unter Stickstoff stellt sich ein Gleichgewicht mit 2.4.6-Trimethyl-benzoin ein (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1987). Beim Erhitzen mit geringen Mengen Jod auf 220° bilden sich 2.4.6-Trimethyl-benzil und 1-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1988). Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 1-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1235). Bei 5-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat wird α,α' -Di-*acetoxy*-2.4.6-trimethyl-stilben (F: 104—104,5°) erhalten (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1988). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf 80° bildet sich 1-Benzoyloxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2) (*Wei., Fu.*, l.c. S. 1987).

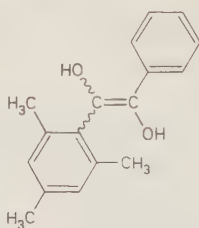
Phenylcarbamoyl-Derivat (F: 141—142°) und 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 211,5° bis 212°): *Wei., Fu.*, l.c. S. 1234.

c) 2.4.6-Trimethyl-stilbendiol-(α,α') C₁₇H₁₈O₂, Formel XII.

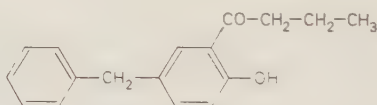
Über das Diacetyl-Derivat eines 2.4.6-Trimethyl-stilbendiols-(α,α') s. E III 6 5612; über ein Dibenzoyl-Derivat s. Syst. Nr. 901.



XI



XII



XIII

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.4.6-trimethyl-bibenzyl, ($\pm$)-1-Acetoxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.4.6-trimethyl-desoxybenzoin, ($-$)- α -acetoxy-2.4.6-trimethyldeoxybenzoin C₁₉H₂₀O₃, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch 5-stdg. Erhitzen von ($\pm$)-2.4.6-Trimethyl-benzoin mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf Siedetemperatur (*Weinstock, Fuson*, Am. Soc. **58** [1936] 1986).

Krystalle (aus wss. A.); F: 73—73,5°.

6-Hydroxy-3-benzyl-1-butyryl-benzol, 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1).

6-Hydroxy-3-benzyl-butyrophenon, 5'-benzyl-2'-hydroxybutyrophenone C₁₇H₁₈O₂, Formel XIII.

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 4-Butyryloxy-1-benzyl-benzol in Chlorbenzol mit AlCl₃ (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 426).

F: 52°.

4-Hydroxy-3-benzyl-1-butyryl-benzol, 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1).

4-Hydroxy-3-benzyl-butyrophenon, 3'-benzyl-4'-hydroxybutyrophenone C₁₇H₁₈O₂, Formel I (R = H).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Butyryloxy-1-benzyl-benzol in Nitrobenzol mit AlCl₃, zuletzt bei 60° (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

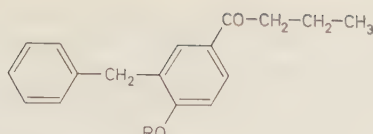
Nadeln (aus W. oder Bzn.); F: 142°.

4-Methoxy-3-benzyl-1-butyryl-benzol, 1-[4-Methoxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1).

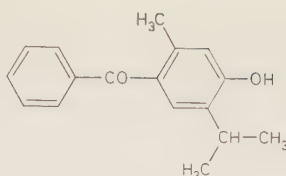
4-Methoxy-3-benzyl-butyrophenon, 3'-benzyl-4'-methoxybutyrophenone C₁₈H₂₀O₂, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

F: 106°.



I



II

5-Hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$. Formel II (E II 210; dort auch als 4-Benzoyl-thymol bezeichnet).

Bildung beim Erwärmen von $(\pm)$ -1.2-Diphenyl-1-[4-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropylphenyl]-äthanon-(2) mit CrO_3 in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit äthanol. NaOH: *Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 10, 20.

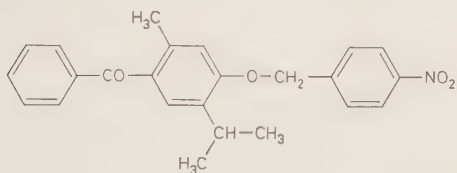
Blättchen (aus wss. A.); F: 153° (*Di.*, *Ve.*). Dipolmoment: 3,34 D [ϵ ; Bzl.], 3,59 D [ϵ ; Dioxan] (*Maryott, Acree*, J. Res. Bur. Stand. **38** [1947] 505, 508, 510).

Beim Erwärmen einer Lösung in Chlorbenzol mit $AlCl_3$ auf 50° entsteht 4-Hydroxy-2-methyl-benzophenon (*John, Beetz*, J. pr. [2] **149** [1937] 164, 170).

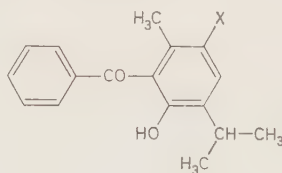
5-[4-Nitro-benzyloxy]-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 4-[4-Nitro-benzyloxy]-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 5-isopropyl-2-methyl-4-(4-nitrobenzyloxy)benzophenone $C_{24}H_{23}NO_4$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit 4-Nitrobenzylchlorid und äthanol. KOH (*John, Beetz*, J. pr. [2] **144** [1935] 49, 52).

Gelbe Tafeln (aus A.); F: 91° . In Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Methanol löslich, in Petroläther schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.



III



IV

3-Hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 6-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 2-hydroxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IV (X = H).

B. Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 6-Benzoyloxy-2-methyl-5-isopropylbenzophenon mit wss. KOH (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 10, 15).

Krystalle (aus wss. A., CS_2 , wss. Eg., wss. Acn. oder Py.); F: 97° (*Di.*, *Ve.*, l.c. S. 16). In wss. Alkalilaugen und in wss. NH_3 mit hellgelber Farbe löslich (*Di.*, *Ve.*, l.c. S. 16).

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform entsteht 3-Brom-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (*Di.*, *Ve.*, l.c. S. 16). Beim Behandeln mit wss. HNO_3 (D: 1,4) und Essigsäure bildet sich 3-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 81, 87).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten (*Di.*, *Ve.*, l.c. S. 16). Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine olivgrüne Färbung auf (*Di.*, *Ve.*, l.c. S. 16).

6-Brom-3-hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 3-Brom-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 3-bromo-6-hydroxy-5-isopropyl-2-methylbenzophenone $C_{17}H_{17}BrO_2$, Formel IV (X = Br).

B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit Brom in Chloroform (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 10, 16).

Krystalle (aus A., wss. A., wss. Acn., Bzl., Eg., Ae. oder PAe.); F: $128-129^\circ$. In wss. Alkalilaugen mit hellgelber Farbe löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine hellgelbrote Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine grüngelbe Färbung auf.

5-Brom-3-hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 4-Brom-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 4-bromo-2-hydroxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenone $C_{17}H_{17}BrO_2$, Formel V ($X = Br$).

B. Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 4-Brom-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit wss. KOH (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 10, 18).

Hellgelbe Krystalle (aus wss. A., Eg., Acn., PAe., Ae. oder Bzl.); F: 91°.

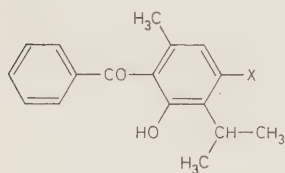
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine goldgelbe Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine grünbraune Färbung auf.

6-Nitro-3-hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 3-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 2-hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-5-nitrobenzophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel IV ($X = NO_2$).

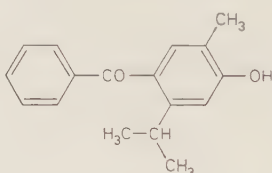
B. Durch Behandeln von 6-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit wss. HNO_3 (D: 1,4) und Essigsäure (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 81, 87). Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 3-Nitro-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit wss. KOH (*Di., Ve.*, l.c. S. 90).

Gelbliche Nadeln (aus A., wss. A., wss. Acn., Eg., Ae., CS_2 oder CCl_4); F: 124—125°. In wss. NaOH mit goldgelber Farbe löslich.

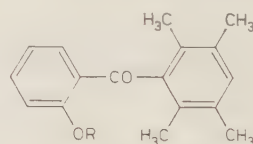
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine hellgelbe Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine ockergelbe Färbung auf.



V



VI



VII

5-Nitro-3-hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-2-benzoyl-benzol, 4-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon, 2-hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-4-nitrobenzophenone $C_{17}H_{17}NO_4$, Formel V ($X = NO_2$).

B. Durch Erwärmen einer äthanol. Lösung von 4-Nitro-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon mit wss. KOH (*Dischendorfer, Verdino*, M. **68** [1936] 81, 86).

Hellgelbe Krystalle (aus wss. A., Acn. oder Eg.); F: 130—131°. In organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther mit gelber Farbe leicht löslich; in wss. NaOH und in wss. NH_3 mit goldgelber Farbe löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine hellgelbe Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.

6-Hydroxy-1-methyl-4-isopropyl-3-benzoyl-benzol, 4-Hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-benzophenon, 4-hydroxy-2-isopropyl-5-methylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VI (E II 210; dort auch als 4-Benzoyl-carvacrol bezeichnet).

Beim Erwärmen einer Lösung in Chlorbenzol mit $AlCl_3$ auf 50° entsteht 4-Hydroxy-3-methyl-benzophenon (*John, Beetz*, J. pr. [2] **149** [1937] 164, 168).

Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 2'-Hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VII ($R = H$).

Oxo-[2-methoxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 2'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon, 2'-methoxy-2.3.5.6-tetramethylbenzophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

Ein Präparat (Krystalle [aus A.]; F: 110—120°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist neben 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-benzophenon beim Behandeln von 2.3.5.6-Tetramethyl-benzoesäure-chlorid mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 500).

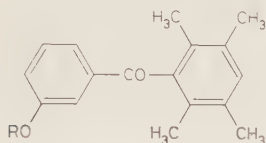
Oxo-[3-hydroxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 3'-Hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

Oxo-[3-methoxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 3'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon, 3'-methoxy-2,3,5,6-tetramethylbenzophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

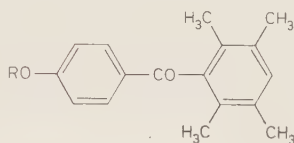
B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit 1.2.4.5-Tetramethylbenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 498).

Nadeln (aus Me.); F: $127-127,5^\circ$ [korr.].

Beim Erwärmen mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther ist 3'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-4'-benzyl-benzophenon erhalten worden.



VIII



IX

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 4'-Hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IX ($R = H$).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-methan, 4'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon, 4'-methoxy-2,3,5,6-tetramethylbenzophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid mit 1.2.4.5-Tetramethylbenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson, McKusick, Mills*, J. org. Chem. **11** [1946] 60, 65).

Kristalle (aus A.); F: $143,4-144,5^\circ$ (*Fu., McK., Mi.*).

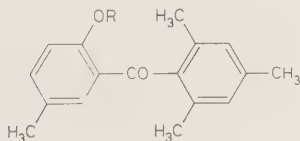
Beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther ist eine als [4-Methoxy-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton angesehene Verbindung (F: $234,5-237^\circ$ [korr.] [S. 1626]) erhalten worden (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 500).

Oxo-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 6'-Hydroxy-2.4.6.3'-tetramethyl-benzophenon, 2'-hydroxy-2,4,5',6-tetramethylbenzophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel X ($R = H$).

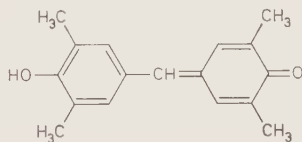
B. Durch Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-*p*-tolylester mit $AlCl_3$ auf 150° (*Fuson, Scott, Speck*, Am. Soc. **63** [1941] 2845).

Kristalle (aus wss. A.); F: 86° . In wss. NaOH schwer löslich.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in wss. Lösung tritt eine blaue Färbung auf.



X



XI

Oxo-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan, 6'-Methoxy-2.4.6.3'-tetramethyl-benzophenon, 2'-methoxy-2,4,5',6-tetramethylbenzophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-chlorid mit 4-Methyl-anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson, Speck*, Am. Soc. **64** [1942] 2446).

Hellgrüne Nadeln (aus A.); F: 103° .

Beim Behandeln von Lösungen in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther bei 30° entsteht 2.4.6.3'-Tetramethyl-6'-phenyl-benzophenon; bei 60° wird 2.4.6.3'-Tetramethyl-2'.6'-diphenyl-benzophenon erhalten.

[4-Hydroxy-3.5-dimethyl-phenyl]-[4-oxo-3.5-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1.3-Dimethyl-5-[4-hydroxy-3.5-dimethyl-benzyliden]-cyclohexadien-(3.6)-on-(2), 4-(4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylidene)-2,6-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XI.

B. Neben anderen Verbindungen beim Schütteln einer Lösung von 2.6-Dimethyl-4-brommethyl-phenol in Benzol mit wss. Natriumacetat (*Fries, Brandes, A. 542* [1939] 48, 50, 60).

Orangerote Krystalle (aus Bzl.); F: 172—173°. In Äthanol, Aceton und Essigsäure leicht löslich, in Benzin löslich.

Beim Einleiten von HBr in eine Lösung in Essigsäure wird 4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-benzhydrylbromid erhalten (*Fr., Br., l. c. S. 67*). Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure bildet sich Bis-[4-hydroxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan (*Fr., Br., l. c. S. 64*). Beim Versetzen einer Lösung in Aceton mit Wasser sowie beim Behandeln mit wss. NaOH entsteht 4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-benzhydrol (*Fr., Br., l. c. S. 66*). Beim Erhitzen mit Essigsäure wird Essigsäure-[4.4'-dihydroxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-benzhydrylester], beim Behandeln mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure wird Acetoxy-bis-[4-acetoxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan erhalten (*Fr., Br., l. c. S. 65*).

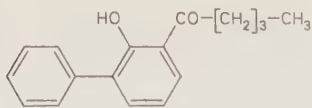
Natrium-Salz. Blau; in verd. wss. Natronlauge mit violetter Farbe löslich (*Fr., Br., l. c. S. 61*).

2-Hydroxy-3-valeryl-biphenyl, 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1), 2-Hydroxy-3-phenyl-valerophenon, 2'-hydroxy-3'-phenylvalerophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XII.

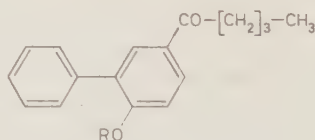
B. Neben 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1) beim Erhitzen von Valeriansäure-biphenyl-(2)-ester mit $AlCl_3$ auf 160° (*Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. 23* [1934] 530, 533, 534).

Kp₅: 200—210°. In Petroläther löslich.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt eine rote Färbung auf.



XII



XIII

6-Hydroxy-3-valeryl-biphenyl, 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1), 4-Hydroxy-3-phenyl-valerophenon, 4'-hydroxy-3'-phenylvalerophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus Bzl. + PAe.); F: 104° (*Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. 23* [1934] 530, 534). In Petroläther fast unlöslich.

6-Methoxy-3-valeryl-biphenyl, 1-[6-Methoxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1), 4-Methoxy-3-phenyl-valerophenon, 4'-methoxy-3'-phenylvalerophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-biphenyl mit Valeriansäure-anhydrid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Harris, Christiansen, J. Am. pharm. Assoc. 23* [1934] 530, 534, 535).

Kp₄: 202—204°.

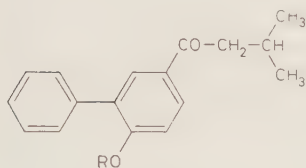
6-Hydroxy-3-isovaleryl-biphenyl, 2-Methyl-4-[6-hydroxy-biphenyl-(3)]-butanon-(4), 4-Hydroxy-3-phenyl-isovalerophenon, 4'-hydroxy-3-methyl-3'-phenylbutyrophene $C_{17}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

Über diese Verbindung s. im folgenden Artikel.

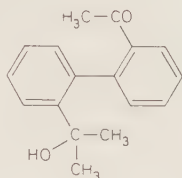
6-[2-Hydroxy-äthoxy]-3-isovaleryl-biphenyl, 2-Methyl-4-[6-(2-hydroxy-äthoxy)-biphenyl-(3)]-butanon-(4), 4-[2-Hydroxy-äthoxy]-3-phenyl-isovalerophenon, 4'-(2-hydroxyethoxy)-3-methyl-3'-phenylbutyrophenone $C_{19}H_{22}O_3$, Formel I ($R = CH_2-CH_2OH$).

B. Durch Erwärmen von 2-Methyl-4-[6-hydroxy-biphenyl-(3)]-butanon-(4) (aus Biphenylol-(2) durch Umsetzung mit Isovaleriansäure-anhydrid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit $AlCl_3$ hergestellt) mit wss. NaOH und 2-Chlor-äthanol-(1) (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 2207612 [1938]).

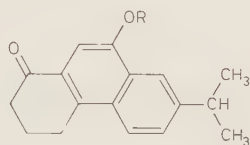
Kp₂: 215—219°. D₄²⁵: 1,099.



I



II



III

2'-[α-Hydroxy-isopropyl]-2-acetyl-biphenyl, 1-[2'-(α-Hydroxy-isopropyl)-biphenyl-yl-(2)]-äthanon-(1), 2-[2-(α-Hydroxy-isopropyl)-phenyl]-acetophenon, 2'-[o-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenyl]acetophenone $C_{17}H_{18}O_2$, Formel II.

B. Neben 2,2'-Bis-[α-hydroxyisopropyl]-biphenyl beim Erwärmen von Diphensäure-dichlorid mit Methylmagnesiumjodid (8 Mol) in Äther (*Cook, Turner, Soc.* 1937 117).

Nadeln (aus Acn. + PAe.); F: 164—165°.

10-Hydroxy-8-oxo-2-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 9-Hydroxy-7-isopropyl-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{17}H_{18}O_2$, Formel III ($R = H$).

10-Methoxy-8-oxo-2-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren, 9-Methoxy-7-isopropyl-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 7-isopropyl-9-methoxy-3,4-dihydro-1(2H)-phenanthrone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 4-[4-Methoxy-6-isopropyl-naphthyl-(1)]-buttersäure in Hexan mit $SOCl_2$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 0,05 Torr (*Keimatsu, Ishiguro, Sumi*, J. pharm. Soc. Japan 56 [1936] 588, 597; dtsh. Ref. S. 119; C.A. 1938 8409).

Nadeln (aus Me.); F: 108,5—109°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Lösungen in Äthanol fluorescieren violett.

3-Hydroxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren,

3-Hydroxy-6.7.8.13.14.15.16.17-octahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(12), 3-hydroxy-6,7,8,13,14,15,16,17-octahydro-12H-cyclopenta[a]phenanthren-12-one $C_{17}H_{18}O_2$, Formel IV ($R = H$).

Opt.-inakt. 3-Hydroxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{17}H_{18}O_2$ vom F: 249°.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 3-Äthoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren (F: 156° [S. 1404]) mit $AlBr_3$ in Benzol (*Peak, Robinson*, Soc. 1937 1581, 1586).

Nadeln (aus A.); F: 249°.

Natrium-Salz. Gelbe Nadeln (aus wss. NaOH). In Wasser schwer löslich.

3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren,

3-Methoxy-6.7.8.13.14.15.16.17-octahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(12), 3-methoxy-6,7,8,13,14,15,16,17-octahydro-12H-cyclopenta[a]phenanthren-12-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

a) Opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$ vom F: 197°.

B. Neben geringeren Mengen der unter b) und c) beschriebenen Stereoisomeren beim

Behandeln von 6-Methoxy-1-oxo-tetralin mit $NaNH_2$ in Äther und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit 1-[Cyclopenten-(1)-yl]-äthanon-(1) (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1582, 1584*; s. a. *Rapson, Robinson, Soc. 1935 1285, 1288*).

Nadeln (aus Bzn., Isoamylalkohol oder A.); F: 196–197° (*Ra., Ro.*), 194–195° (*Peak, Ro.*). Aus dem Röntgen-Diagramm ermittelte Dimensionen der Elementarzelle: $a = 8,1 \text{ \AA}$; $b = 14,65 \text{ \AA}$; $c = 12,15 \text{ \AA}$; $\beta = 112^\circ$; $n = 4$ (*Crowfoot, Rapson, Robinson, Soc. 1936 757*). UV-Spektrum (A.): *Peak, Ro.*

Bei der Hydrierung in Äthylacetat an Palladium/Strontiumcarbonat ist 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 147° bis 148° (*Peak, Ro.*), bei der Hydrierung in Methanol an Palladium/Strontiumcarbonat ist 12-Hydroxy-3-methoxy-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 167–168° (*Ra., Ro.*) erhalten worden.

b) Opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$ vom F: 169°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

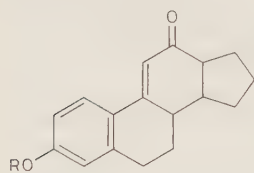
Tafeln (aus A.); F: 167–169° (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1585*). UV-Spektrum (A.): *Peak, Ro.*

c) Opt.-inakt. 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$ vom F: 124°.

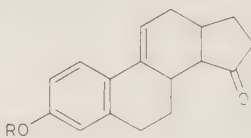
B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Kristalle (aus A.); F: 123–124° (*Peak, Robinson, Soc. 1937 1581, 1585*). UV-Spektrum (A.): *Peak, Ro.*

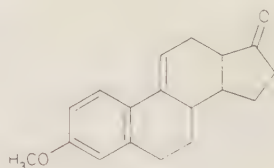
Bei der Hydrierung in Äthylacetat an Palladium/Strontiumcarbonat ist 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 118° bis 118,5° erhalten worden.



IV



V



VI

3-Äthoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Äthoxy-6.7.8.13.14.15.16.17-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(12),
3-äthoxy-6,7,8,13,14,15,16,17-octahydro-12*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-12-one $C_{19}H_{22}O_2$,
Formel IV ($R = C_2H_5$).

Opt.-inakt. 3-Äthoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{22}O_2$ vom F: 156°.

B. Durch Behandeln von 6-Äthoxy-1-oxo-tetralin mit $NaNH_2$ in Äther unter Stickstoff und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit 1-[Cyclopenten-(1)-yl]-äthanon-(1) (*Hawthorne, Robinson, Soc. 1936 763*).

Nadeln (aus A.); F: 154–156°.

3-Hydroxy-15-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-6.7.8.12.13.14.16.17-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(15)
 $C_{17}H_{18}O_2$, Formel V ($R = H$).

3-Methoxy-15-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Methoxy-6.7.8.12.13.14.16.17-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(15),
3-methoxy-6,7,8,12,13,14,16,17-octahydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-15-one $C_{18}H_{20}O_2$,
Formel V ($R = CH_3$).

Opt.-inakt. 3-Methoxy-15-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$ vom F: 142°.

B. Neben geringeren Mengen eines 3-Methoxy-17-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrens $C_{18}H_{20}O_2$ (Formel VI) vom $Kp_{0,05}$: 210° bis

215° beim Erhitzen von 6-Methoxy-1-vinyl-3,4-dihydro-naphthalin mit ($\pm$)-Cyclopenten-(1)-on-(3) auf 170° (Nasarow, Koiljarewskii, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1953 1100, 1102, 1106; Bl. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Div. [Übers.] 1953 977, 978, 982; s. a. Dane, Eder, A. 539 [1939] 207, 209, 211).

Krystalle (aus A. oder aus Me.); F: 142° (Na., Ko., l. c. S. 1106), 141° (Dane, Eder, l. c. S. 212).

[K. Grimm]

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_2$

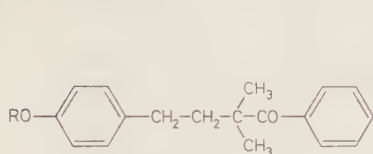
1-Oxo-2,2-dimethyl-1-phenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 2,2-Dimethyl-1-phenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VII (R = H).

1-Oxo-2,2-dimethyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-butan, 2,2-Dimethyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), 4-(p-methoxyphenyl)-2,2-dimethylbutyrophenone $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

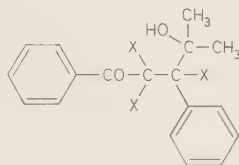
B. Neben 4-Methoxy-styrol beim Behandeln von Isobutyrophenon mit NaNH₂ in Benzol und 2-tägigen Erwärmen des Reaktionsgemisches mit 4-Methoxy-phenäthylbromid (Buu-Hoi, Cagniant, C. r. 219 [1944] 455, 457).

Kp₁₄: 225–230°.

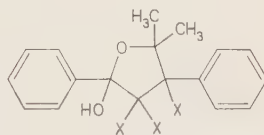
Beim Erhitzen mit NaNH₂ in Toluol entsteht 2,2-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure-amid.



VII



VIII



IX

2-Hydroxy-5-oxo-2-methyl-3,5-diphenyl-pentan, 2-Hydroxy-2-methyl-3,5-diphenyl-pentanon-(5) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VIII (X = H), und **5-Hydroxy-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-tetrahydro-furan, 2,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5)** $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IX (X = H).

($\pm$)-3,4,4-Tribrom-2-hydroxy-5-oxo-2-methyl-3,5-diphenyl-pentan, ($\pm$)-3,4,4-Tribrom-2-hydroxy-2-methyl-3,5-diphenyl-pentanon-(5), ($\pm$)-2,2,3-tribromo-4-hydroxy-4-methyl-3-phenylvalerophenone $C_{18}H_{17}Br_3O_2$, Formel VIII (X = Br), und opt.-inakt. 3,4,4-Tribrom-5-hydroxy-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-tetrahydro-furan, 3,4,4-Tribrom-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5), 3,3,4-tribromo-5,5-dimethyl-2,4-diphenyltetrahydrofuran-2-ol $C_{18}H_{17}Br_3O_2$, Formel IX (X = Br).

Die nachstehend beschriebene Verbindung wird als 3,4,4-Tribrom-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) formuliert (Wenus-Danilowa, Ž. obšč. Chim. 13 [1943] 93, 98; C. A. 1944 353).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-2-methyl-3,5-diphenyl-penten-(3)-on-(5) (($\pm$)-2,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-2,5-dihydro-furanol-(5) [S. 1511]) mit Brom (Überschuss) in Chloroform bei 0° und Aufbewahren der erhaltenen roten Verbindung $C_{18}H_{17}Br_3O_2$ an der Luft oder Behandeln dieser Verbindung mit Äther und Äthanol (We.-Da., l. c. S. 98).

Orangegelb; F: 168–169° [Zers.] (We., Da., l. c. S. 98). In Chloroform und Äther fast unlöslich.

Beim Erhitzen mit Essigsäure bildet sich 4-Brom-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-2,5-dihydro-furanol-(5) (4-Brom-2-hydroxy-2-methyl-3,5-diphenyl-penten-(3)-on-(5) [S. 1511]). Beim Erwärmen mit Methanol wird 4-Brom-5-methoxy-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-2,5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2389) erhalten.

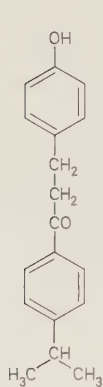
3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propanon-(3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-cumenyl-propanon-(3) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel X.

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propanon-(3), 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-cumenyl-propanon-(3), 2,3-dibromo-4'-isopropyl-3-(*p*-methoxyphenyl)propio-*phenone* $C_{19}H_{20}Br_2O_2$.

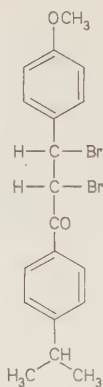
Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propanon-(3)** $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 112°, vermutlich (*1RS:2SR*)-**1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propanon-(3)**, Formel XI + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1*t*(?)-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 72°) mit Brom in Tetrachlormethan oder Äther (Lutz *et al.*, J. org. Chem. **14** [1949] 982, 987, 993).

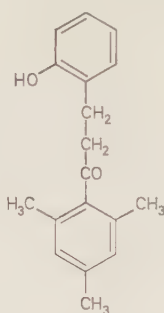
Krystalle (aus Me.); F: 111–112° [korr.].



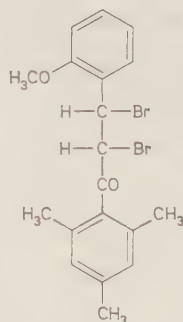
X



XI



XII



XIII

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(3) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XII.

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 1.2-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(*o*-methoxyphenyl)-2',4',6'-trimethyl-*propio*phenone $C_{19}H_{20}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. **1.2-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3)** $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 86°, vermutlich (*1RS:2SR*)-**1.2-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3)**, Formel XIII + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1*t*(?)-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 95°) mit Brom in Tetrachlormethan oder in Schwefelkohlenstoff (Barnes, Cochran, Am. Soc. **64** [1942] 2262).

F: 86°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol entsteht 1-Methoxy-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 85°).

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(3) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel I.

1.2-Dibrom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(*p*-methoxyphenyl)-2',4',6'-trimethyl-*propio*phenone $C_{19}H_{20}Br_2O_2$.

Eine von *Barnes, Reed* (Am. Soc. **69** [1947] 3132, 3133) als 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) („Dibrom-*p*-methoxy-benzalacetomesitylen“) beschriebene Verbindung vom F: 153,5–154,5° ist als 2-Brom-1-methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (Syst. Nr. 779) zu formulieren (*Black, Lutz*, Am. Soc. **77** [1955] 5134, 5139).

Opt.-inakt. 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 137°, wahrscheinlich (1*RS*:2*SR*)-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), Formel II + Spiegelbild.

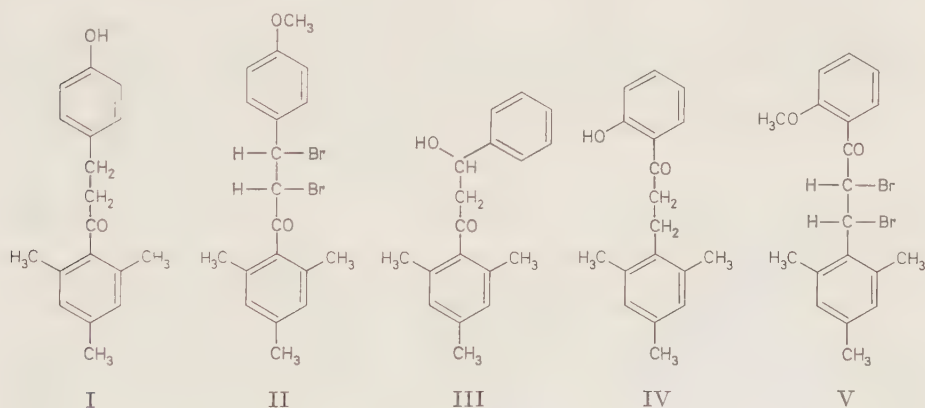
B. Durch Behandeln von 1*t*-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit Brom in Tetrachlormethan bei 0° (*Black, Lutz*, Am. Soc. **77** [1955] 5134, 5139).

Kristalle (aus wss. Acn.); F: 136–137° [Zers.].

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-3-mesityl-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3-phenylpropioiphenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit einer als 2.4.6-Trimethyl-phenacylmagnesium-bromid angesehenen Verbindung (s. E III 7 1138 im Artikel 1.3.5-Tri-methyl-2-acetyl-benzol) in Äther auf Siedetemperatur (*Fuson, Fugate, Fisher*, Am. Soc. **61** [1939] 2362, 2364).

Kristalle (aus PAe.); F: 77–77,5°.



1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(1) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IV.

2.3-Dibrom-1-oxo-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2.3-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 2.3-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(1), 2,3-dibromo-3-mesityl-2'-methoxypropioiphenone $C_{19}H_{20}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. 2.3-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 135°, vermutlich (2*RS*:3*SR*)-2.3-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), Formel V + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-phenyl]-3*t*(?)-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 118°) mit Brom in Tetrachlormethan oder in Schwefelkohlenstoff (*Barnes, Cochrane*, Am. Soc. **64** [1942] 2262).

F: 135°.

Beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf Siedetemperatur ist 3-Methoxy-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 87°) erhalten worden.

1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(1) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VI.

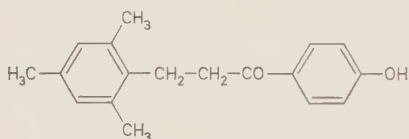
2.3-Dibrom-1-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-mesityl-propanon-(1), 2.3-dibromo-3-mesityl-1'-methoxypropioiphenone $C_{19}H_{20}Br_2O_2$, Formel VII.

a) Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1)** $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 152° .

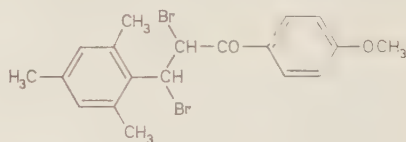
B. Neben grösseren Mengen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-3t(?)-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 90° [S. 1513]) mit Brom in Schwefelkohlenstoff (*Barnes, Reed, Am. Soc.* **69** [1947] 3132, 3133).

Krystalle (aus Me.); F: 152° . In Methanol schwerer löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere.

Beim Erwärmen mit methanol. Natriummethylat entsteht 3-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 102°); beim Erwärmen mit methanol. KOH bildet sich 3-Methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 91°); bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit methanol. KOH und mit verd. wss. Salzsäure wird 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1.3) erhalten. Beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wss.-methanol. KOH entsteht 3-[4-Methoxy-phenyl]-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-isoxazol.



VI



VII

b) Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1)** $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ vom F: 105° .

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Me.) (*Barnes, Reed, Am. Soc.* **69** [1947] 3132, 3133). F: 105° . In Methanol leichter löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere.

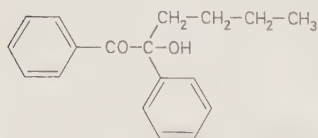
Beim Erwärmen mit methanol. Natriummethylat und mit methanol. KOH sowie bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit methanol. KOH und mit verd. wss. Salzsäure werden die gleichen Verbindungen wie aus dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren erhalten.

(±)-α-Hydroxy-α'-oxo-α-butyl-bibenzyl, (±)-2-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-hexan, (±)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-hexanon-(1), (±)-α-Butyl-benzoin, (±)-2-hydroxy-2-phenylhexanophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Forme VIII.

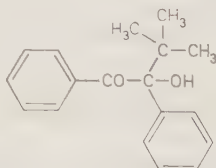
Bildung beim Erwärmen von Benzil mit Butylmagnesiumbromid in Äther: *Crawford, Saeger, Warneke, Am. Soc.* **64** [1942] 2862.

Nadeln (aus PAe. oder wss. A.); F: 124° .

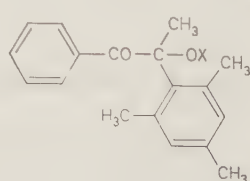
Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und $ZnCl_2$ ist 1.2-Diphenyl-hexen-(2)-on-(1) (Kp: $288-290^\circ$) erhalten worden.



VIII



IX



X

(±)- α -Hydroxy- α' -oxo- α -*tert*-butyl-bibenzyl, (±)-3-Hydroxy-4-oxo-2,2-dimethyl-3,4-diphenyl-butan, (±)-3-Hydroxy-2,2-dimethyl-3,4-diphenyl-butanon-(4), (-)- α -*tert*-Butylbenzoin, (±)-2-hydroxy-3,3-dimethyl-2-phenylbutyrophene $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln des Dinatrium-Salzes von opt.-inakt. 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenyl-hexandiol-(3,4) (F: 130) [E III 6 5556]) mit Benzoylchlorid in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (Nasarrow, Z. obšč. Chim. 4 [1934] 790, 797; C. 1935 II 3905).

Prismen (aus Ae.); F: 68–70°. In Äther und Benzol leicht löslich, in Äthanol schwer löslich.

α -Hydroxy- α' -oxo-2,4,6- α -tetramethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 2',4',6'- α -Tetramethyl-benzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel X (X = H).

(±)- α -Hydroperoxy- α' -oxo-2,4,6- α -tetramethyl-bibenzyl, (±)-2-Hydroperoxy-1-phenyl-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), (±)-2-Hydroperoxy-1-phenyl-2-mesitylpropanon-(1), (-)-2-hydroperoxy-2-mesitylpropiofenone $C_{18}H_{20}O_3$, Formel X (X = OH).

Bezüglich der Konstitution vgl. Rigaudy, C. r. 226 [1948] 1993; Fuson, Jackson, Am. Soc. 72 [1950] 1637.

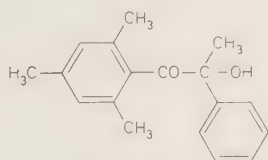
B. Aus einem als 1-Phenyl-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-ol-(1) angesehenen Präparat (E III 7 2267) bei 20-stdg. Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung in Äther und Petroläther (Fuson et al., Am. Soc. 67 [1945] 386, 389).

Krystalle (aus PAe.); F: 122–123°.

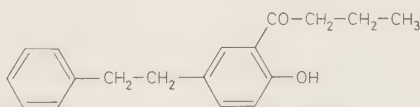
(±)- α' -Hydroxy- α -oxo-2,4,6- α' -tetramethyl-bibenzyl, (±)-2-Hydroxy-1-oxo-2-phenyl-1-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroxy-2-phenyl-1-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), (±)-2,4,6- α -Tetramethyl-benzoin, (±)-2-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-2-phenylpropiofenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von 2,4,6-Trimethyl-benzil mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Fuson et al., J. org. Chem. 10 [1945] 69, 70, 73).

Kp₅: 184–190°, n_D²⁰: 1,5700.



XI



XII

4-Hydroxy-3-butyryl-bibenzyl, 1-[4-Hydroxy-bibenzyl-(3)]-butanon-(1), 6-Hydroxy-3-phenäthyl-butyrophene, 2'-hydroxy-5'-phenethylbutyrophene $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XII.

B. Durch Erhitzen von 4-Butyryloxy-bibenzyl mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol (Wojahn, Ar. 271 [1933] 417, 427).

Gelbes Öl; Kp₁₈: 240–242°.

(±)- α' -Hydroxy- α -oxo-2,3,4,6-tetramethyl-bibenzyl, (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-2-[2,3,4,6-tetramethyl-phenyl]-äthanon-(2), (±)-2,3,4,6-Tetramethyl-benzoin, (±)-2,3,4,6-tetramethylbenzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel I.

B. Durch Behandeln von [2,3,4,6-Tetramethyl-phenyl]-glyoxal mit Benzol und $AlCl_3$ (Fuson et al., Am. Soc. 66 [1944] 1274, 1275).

Krystalle (aus PAe.); F: 92–93°.

Bei kurzem Erwärmen mit Jod (Überschuss) und Natriummethylat in Methanol entsteht 2,3,4,6-Tetramethyl-benzil.

(±)- α' -Hydroxy- α -oxo-2,4,6,4'-tetramethyl-bibenzyl, (±)-1-Hydroxy-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-äthanon-(2), (±)-2,4,6,4'-Tetramethyl-benzoin, (±)-2,4,4',6-tetramethylbenzoin $C_{18}H_{20}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von [2,4,6-Trimethyl-phenyl]-glyoxal mit Toluol und $AlCl_3$ in

et al., Am. Soc. **62** [1940] 2091, 2093).

Krystalle (aus Me.); F: 104—105° [korrr.].

4.4'-Dibrom- α' -hydroxy- α -oxo-2.6.2'.6'-tetramethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[4-brom-2.6-dimethyl-phenyl]-äthanon (1), 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzoin $C_{18}H_{18}Br_2O_2$ und **4.4'-Dibrom- α,α' -dihydroxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-stilben, 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-stilbendiol- (α,α')** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$.

a) **($\pm$)-4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzoin, ($\pm$)-4,4'-dibromo-2,2',6,6'-tetramethylbenzoin** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$, Formel III (X = Br).

B. Neben 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzil beim Behandeln von 4-Brom-2.6-dimethyl-benzoesäure-chlorid mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1680). Aus 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-*cis*-stilbendiol- (α,α') (s. u.) beim Behandeln mit methanol. HCl (*Fu., Sc., Li.*).

Krystalle (aus PAe.); F: 143—144°.

Beim Erhitzen mit $CuSO_4$ in wss. Pyridin entsteht 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzil.

b) **4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-*cis*-stilbendiol- (α,α'), 4,4'-dibromo-2,2',6,6'-tetramethyl-*cis*-stilbene- α,α' -diol** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$, Formel IV (X = Br).

B. Durch Hydrierung (1 h) von 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzil in Methanol an Platin (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1680).

Krystalle; F: 124—125°.

Die Verbindung färbt sich an der Luft innerhalb weniger Minuten gelb. Beim Behandeln mit methanol. HCl erfolgt Isomerisierung zu 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzoin.

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5644.

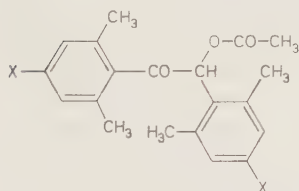
c) **4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-*trans*-stilbendiol- (α,α'), 4,4'-dibromo-2,2',6,6'-tetramethyl-*trans*-stilbene- α,α' -diol** $C_{18}H_{18}Br_2O_2$, Formel V (X = Br).

B. Durch Hydrierung (40 h) von 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzil in geringe Mengen Piperidin enthaltendem Methanol an Platin (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

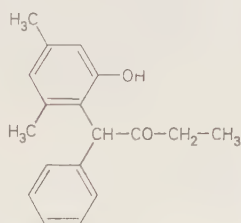
Krystalle; F: 183—184°.

Wenig beständig.

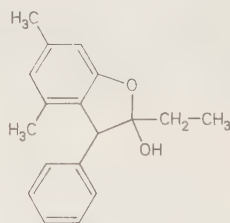
Diacetyl-Derivat s. E III 6 5644.



VI



VII



VIII

($\pm$)-4.4'-Dibrom- α' -acetoxy- α -oxo-2.6.2'.6'-tetramethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-bis-[4-brom-2.6-dimethyl-phenyl]-äthanon (1), ($\pm$)-4.4'-Dibrom- α -acetoxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-4,4'-dibromo-2,2',6,6'-tetramethyldeoxybenzoin $C_{20}H_{20}Br_2O_3$, Formel VI (X = Br).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzoin mit Acetanhydrid (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1680).

Krystalle (aus Me.); F: 163—164°.

2-Oxo-1-phenyl-1-[6-hydroxy-2.4-dimethyl-phenyl]-butan, 1-Phenyl-1-[6-hydroxy-2.4-dimethyl-phenyl]-butanon (2), 1-(6-hydroxy-2,4-dimethyl-phenyl)-1-phenylbutan-2-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VII, und **2-Hydroxy-4.6-dimethyl-2-äthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuran, 4.6-Dimethyl-2-äthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuranol (2), 2-ethyl-4.6-dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-ol** $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VIII.

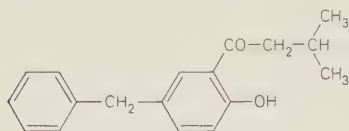
Eine als 4.6-Dimethyl-2-äthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) formulierte opt.

inakt. Verbindung (Krystalle [aus wss. NaOH]; F: 123° [korr.]) ist beim Behandeln von (+)-Phenyl-[6-hydroxy-2.4-dimethyl-phenyl]-essigsäure-lacton mit Äthylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (*Arventi*, Ann. scient. Univ. Jassy **27** [1941] 461, 462, 465).

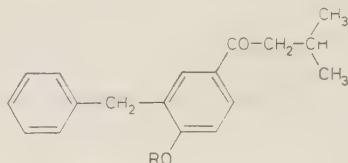
6-Hydroxy-3-benzyl-1-isovaleryl-benzol, 2-Methyl-4-[6-hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4), 6-Hydroxy-3-benzyl-isovalerophenon, 5'-benzyl-2'-hydroxy-3-methyl-butyrophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von 4-Isovaleryloxy-1-benzyl-benzol mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 426).

Gelbes Öl; Kp_{22} : 223°.



IX



X

4-Hydroxy-3-benzyl-1-isovaleryl-benzol, 2-Methyl-4-[4-hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4), 4-Hydroxy-3-benzyl-isovalerophenon, 3'-benzyl-4'-hydroxy-3-methyl-butyrophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel X (R = H).

B. Durch Erwärmen von 2-Isovaleryloxy-1-benzyl-benzol mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bis auf 60° (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

Krystalle (aus wss. A.); F: 121°.

4-Methoxy-3-benzyl-1-isovaleryl-benzol, 2-Methyl-4-[4-methoxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4), 4-Methoxy-3-benzyl-isovalerophenon, 3'-benzyl-4'-methoxy-3-methyl-butyrophenone $C_{19}H_{22}O_2$, Formel X (R = CH_3).

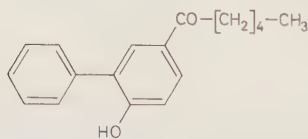
B. Durch Erwärmen von 2-Methyl-4-[4-hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 424).

F: 66°.

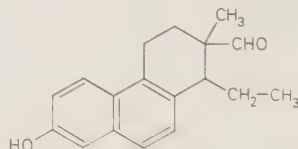
6-Hydroxy-3-hexanoyl-biphenyl, 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-hexanon-(1), 4'-hydroxy-3'-phenylhexanophenone $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen von 2-Hexanoyloxy-biphenyl mit $AlCl_3$ (*Harris, Pierce*, Am. Soc. **62** [1940] 2223, 2224).

F: 86–88°.



XI



XII

7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-2-formyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XII.

7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-2-formyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) $C_{19}H_{22}O_2$.

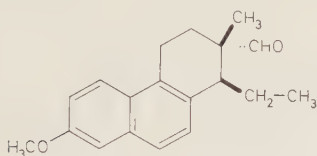
a) (±)-7-Methoxy-2c-methyl-1r-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2t), rac-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(17), rac-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(A.B)-al-(17), (±)-1r-ethyl-7-methoxy-2c-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrene-2t-carbaldehyde $C_{19}H_{22}O_2$, Formel XIII + Spiegelbild (ursprünglich als β-7-Methyl-bisdehydro-doisyndolaldehyd bezeichnet).

B. Durch Hydrierung des aus (+)-7-Methoxy-2c-methyl-1r-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2t) („β-7-Methyl-bisdehydro-doisyndolsäure“) mit Hilfe von

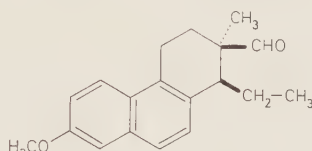
Oxalsäure-dichlorid in Benzol hergestellten Säurechlorids in Xylol an Palladium/Kohle bei 125° (*Heer, Miescher*, *Helv.* **30** [1947] 777, 778, 783).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 105—107° [korr.].

Bei der Hydrierung in Methanol an Platin bildet sich *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ol-(17) (E III 6 5528).



XIII



XIV

b) ($\pm$)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbalde=hyd-(2*c*), *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(18), *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(A.B)-al-(18), ($\pm$)-1*r*-ethyl-7-methoxy-2*t*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene-2*c*-carbaldehyde C₁₉H₂₃O₂, Formel XIV + Spiegelbild (ursprünglich als α -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolaldehyd bezeichnet).

B. Durch Hydrierung des aus ($\pm$)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2*c*) („ α -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolsäure“) mit Hilfe von Oxalsäure-dichlorid in Benzol hergestellten Säurechlorids in Xylol an Palladium/Kohle bei 125° (*Heer, Miescher*, *Helv.* **30** [1947] 777, 782).

Nadeln (aus wss. Acn.); F: 92—93°.

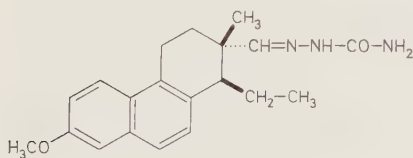
Bei der Hydrierung in Methanol an Platin bildet sich *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ol-(18) (E III 6 5528).

7-Methoxy-2-methyl-2-semicarbazonomethyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2)-semicarbazon C₂₀H₂₅N₃O₂.

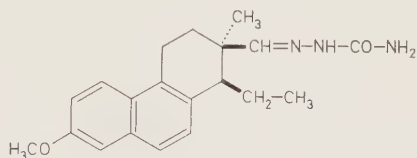
a) ($\pm$)-7-Methoxy-2*c*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbalde=hyd-(2*t*)-semicarbazon, *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(17)-semicarbazon, *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(A.B)-al-(17)-semicarbazon, ($\pm$)-1*r*-ethyl-7-methoxy-2*c*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene-2*t*-carbaldehyde semicarbazone C₂₀H₂₅N₃O₂, Formel I + Spiegelbild.

B. Aus *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(17) (*Heer, Miescher*, *Helv.* **30** [1947] 777, 784).

F: 204—206° [korr.].



I



II

b) ($\pm$)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbalde=hyd-(2*c*)-semicarbazon, *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(18)-semicarbazon, *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(A.B)-al-(18)-semicarbazon, ($\pm$)-1*r*-ethyl-7-methoxy-2*t*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene-2*c*-carbaldehyde semicarbazone C₂₀H₂₅N₃O₂, Formel II + Spiegelbild.

B. Aus *rac*-3-Methoxy-16.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-al-(18) (*Heer, Miescher*, *Helv.* **30** [1947] 777, 778, 782).

Krystalle (aus wss. A.); F: 205—206° [korr.].

8-Hydroxy-12-oxo-1.2.3.4.4a.4b.5.6.12.12a-decahydro-chrysen, 2-Hydroxy-7.8.9.10.10a.10b.11.12-octahydro-6aH-chrysenon-(6) $C_{18}H_{20}O_2$, Formel III (R = H).

8-Methoxy-12-oxo-1.2.3.4.4a.4b.5.6.12.12a-decahydro-chrysen, 2-Methoxy-7.8.9.10.10a.10b.11.12-octahydro-6aH-chrysenon-(6), 2-methoxy-7,8,9,10,10a,10b,11,12-octahydrochrysen-6(6aH)-one $C_{18}H_{22}O_2$, Formel III (R = CH₃).

Opt.-inakt. 8-Methoxy-12-oxo-1.2.3.4.4a.4b.5.6.12.12a-decahydro-chrysen $C_{19}H_{22}O_2$ vom F: 229°.

B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-1-oxo-tetralin mit NaNH₂ in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-äthanon-(1) (Rapson, Robinson, Soc. 1935 1285, 1287).

Nadeln (aus Bzl. oder Isoamylalkohol); F: 228–229° (Ra., Ro.). Monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; aus dem Röntgen-Diagramm ermittelte Dimensionen der Elementarzelle: a = 8,3 Å; b = 15,65 Å; c = 12,3 Å; β = 109°; n = 4 (Crowfoot, Rapson, Robinson, Soc. 1936 757, 758).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat ist 8-Methoxy-1.2.3.4.4a.4b.5.6.10b.11.12.12a-dodecahydro-chrysenol-(12) (F: 151° [E III 6 5331]) erhalten worden (Ra., Ro.).

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$.

(8R)-3-Hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).6), 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17), 3-Hydroxy-östratetraen-(A.6)-on-(17), (–)-Isoequilin, Isoequilin, 3-hydroxyestra-1,3,5(10),6-tetraen-17-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel IV (R = H) (in der Literatur auch als Δ^6 -Isoequilin bezeichnet).

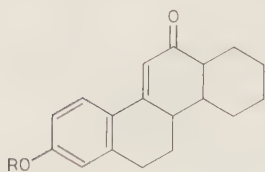
Konstitution: Pearlman, Wintersteiner, J. biol. Chem. 132 [1940] 605; Kaufmann et al., Am. Soc. 72 [1950] 4531.

B. Durch 40-stdg. Erwärmen von 7ξ-Chlor-3-benzoyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (F: 247–248°) mit Pyridin und NaI und Erhitzen des erhaltenen 3-Benzoyloxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17) mit methanol. KOH (Pea., Wi., J. biol. Chem. 132 610).

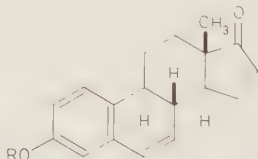
Kristalle (aus A. oder Me.); F: 265–266° (Pea., Wi., J. biol. Chem. 132 610), 261° bis 263° [korrigiert; Kofler-App.] (Kau. et al.). $[\alpha]_D^{20}$: –127° [Dioxan] (Kau. et al.); $[\alpha]_D$: –120° [Dioxan] (Pearlman, Wintersteiner, Nature 165 [1950] 815). UV-Spektrum (A.): Pea., Wi., J. biol. Chem. 132 608.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium entsteht (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) (Pea., Wi., J. biol. Chem. 132 611).

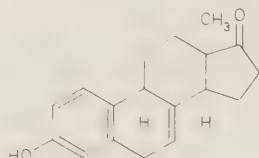
Benzoyl-Derivat (F: 202°): Pea., Wi., J. biol. Chem. 132 611.



III



IV



V

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{22}O_3$.

(8R)-3-Acetoxy-17-oxo-13c-methyl-(8rH.9tH.14tH)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Acetoxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17), 3-Acetoxy-östratetraen-(A.6)-on-(7), O-Acetyl-isoequilin, 3-acetoxyestra-1,3,5(10),6-tetraen-17-one $C_{20}H_{22}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17) mit Acetanhydrid und Pyridin (Pearlman, Wintersteiner, J. biol. Chem. 132 [1940] 605, 610).

Kristalle (aus Pentan + wenig Bzl.); F: 140–141°.

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$.

a) (9S)-3-Hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(9rH.14cH)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonatetraen-(1.3.5(10).7), 3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), 3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(A.7)-on-(17), (+)-Lumiequilin, Lumiequilin, 3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel V (in der Literatur auch als 13-Iso-equilin bezeichnet).

B. Aus (+)-Equilin (s. u.) bei der Bestrahlung von Lösungen in Dioxan oder in Methanol mit UV-Licht (Hess, Banes, J. biol. Chem. **200** [1953] 629, 632).

Prismen (aus Me.); F: 208–209°. $[\alpha]_D^{20}$: +113° [A.]. UV-Absorption: Hess, Ba., l. c. S. 634.

Bei 1-stdg. Erwärmen mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° erfolgt Isomerisierung zu 3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17). Bei 24-stdg. Erwärmen einer Lösung in Äthanol mit Palladium unter Stickstoff im geschlossenen Gefäß auf 55° entsteht 3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17).

b) (9S)-3-Hydroxy-17-oxo-13f-methyl-(9rH.14cH)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).7), 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), 3-Hydroxy-östratetraen-(A.7)-on-(17), (+)-Equilin, Equilin, 3-hydroxyestra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VI (R = H).

Konstitution: Cohen, Cook, Hewett, Soc. **1935** 445; Cook, Roe, Chem. and Ind. **1935** 501; Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, **236** [1935] 131; Serini, Logemann, B. **71** [1938] 186.

Isolierung aus dem Harn trächtiger Stuten: Girard et al., C. r. **194** [1932] 909; Carltland, Meyer, J. biol. Chem. **112** [1935] 9; Beall, Edson, Biochem. J. **30** [1936] 577, 580; Kober, Arch. int. Pharmacod. **59** [1938] 61.

Synthesen: Zderic et al., Am. Soc. **80** [1958] 2596; Steroids **1** [1963] 233; Bagli et al., Tetrahedron Letters **1964** 387; Stein, Buzby, Smith, Tetrahedron Letters **1966** 5015. Über die Biosynthese s. Savard et al., J. biol. Chem. **231** [1958] 765, 773.

Krystalle (aus A.) (Carltland, Meyer, J. biol. Chem. **112** [1935] 9, 11). F: 238–240° [korr.] (Girard et al., C. r. **194** [1932] 909, 911; Ca., Meyer), 237–239° [korr.] (Pearlman, Wintersteiner, J. biol. Chem. **130** [1939] 35, 39). Krystallographische Untersuchung: Girard et al., C. r. **194** [1932] 1020; Gaudetroy, C. r. **195** [1932] 523. Im Hochvakuum bei 170–200° sublimierbar (Gi. et al., l. c. S. 911, 1022). $[\alpha]_D^{15}$: +308° [Dioxan; c = 1] (Gi. et al., l. c. S. 911); $[\alpha]_D^{25}$: +331° [A.]; $[\alpha]_{546,1}^{25}$: +397° [A.] (Ca., Meyer). IR-Spektrum eines festen Films (2–12,4 μ): Furchgott, Rosenkrantz, Shorr, J. biol. Chem. **164** [1946] 621, 623. UV-Spektrum (A.): Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 18; Mayneord, Roe, Pr. roy. Soc. [A] **158** [1937] 634, 636; Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem. **126** [1938] 737, 738; Bugyi, Acta Univ. Szeged **6** [1938] 27, 31; Dannenberg, Abh. Preuss. Akad. Wiss. **1939** Nr. 21, S. 38. Die Krystalle fluorescieren im UV-Licht hellviolett (Gi. et al., l. c. S. 1020). Verteilung zwischen Benzol und 70%ig. wss. Äthanol: Westerfeld et al., J. biol. Chem. **126** [1938] 181, 190.

Bei der Bestrahlung von Lösungen in Dioxan und in Methanol mit UV-Licht erfolgt Isomerisierung zu (+)-Lumiequilin (s. o.) (Hess, Banes, J. biol. Chem. **200** [1953] 629, 632). Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure unter Kohlendioxyd sind 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17) und ent-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) erhalten worden (Banes, Carol, J. biol. Chem. **204** [1953] 509, 512; Banes, Carol, Haenni, J. biol. Chem. **187** [1950] 557; Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem. **126** [1938] 737).

Bei 16-stdg. Schütteln von (+)-Equilin in Äthanol mit Palladium unter Stickstoff bei 80–90° entsteht (+)-Equilenin (3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)) (Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **236** [1935] 131, 135; s. a. Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 27). Oxydation beim Erhitzen mit KOH auf 275°: Schering A.G., D.R.P. **719572** [1939]; D.R.P. Org. Chem. **3** 505; Schering Corp., U.S.P. **2294616** [1940]; Hohlweg, Inhoffen, Dtsch. med. Wschr. **72** [1947] 86.

Die Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 100° unter Druck führt zu Isoöstradiol (8 α -Östratrien-(1.3.5(10))-diol-(3.17 β)) (Schering A.G., D.R.P. **725281** [1932]; D.R.P. Org.

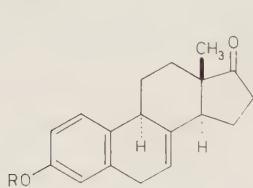
Chem. **3** 479). Beim Behandeln mit Natrium und Äthanol (*David*, Acta brev. neerl. Physiol. **4** [1934] 63; *David, Freud, de Jongh*, Biochem. J. **28** [1934] 1360, 1363) oder mit Natrium und Propanol-(1) (in diesem Fall im Gemisch mit (+)-Östron [S. 1171] eingesetzt) (*Schering A.G.*, D.R.P. 682392 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 484; *Schering Corp.*, U.S.P. 2221340 [1938]) sowie beim Schütteln mit Nickel-Aluminium-Legierung und wss. NaOH (*Schering A.G.*, D.R.P. 737572 [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 476) bildet sich Östratetraen-(1.3.5(10).7)-diol-(3.17β).

Beim Behandeln einer Lösung in Dioxan und Benzol mit Monokalium-acetylenid in flüssigem NH_3 entsteht 17α-Äthynyl-östratetraen-(1.3.5(10).7)-diol-(3.17β) (*Inhoffen et al.*, B. **71** [1938] 1024, 1030; s. a. *Schering Corp.*, U.S.P. 2265976 [1938]).

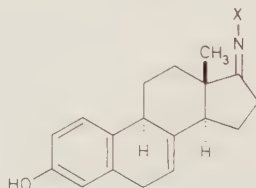
Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 197–198° [korrr.] bzw. F: 196–197° [korrr.]): *Girard et al.*, C. r. **194** [1932] 1020, 1022; *Cartland, Meyer*, J. biol. Chem. **112** [1935] 9, 10; als 4-Phenylazo-benzoyl-Derivat (F: 243–248°): *Umberger, Curtis*, J. biol. Chem. **178** [1949] 265, 266. Oxim und Semicarbazon s. S. 1417.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Dirscherl, Hanusch*, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 17; *Woker, Antener*, Helv. **22** [1939] 47, 57; *Scherrer*, Helv. **22** [1939] 1329, 1340; Absorptionsspektrum einer Lösung in konz. Schwefelsäure: *Bugyi*, Acta Univ. Szeged **6** [1938] 27, 31. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen mit wss. Schwefelsäure auftretenden Färbung: *Umberger, Curtis*, J. biol. Chem. **178** [1949] 275, 281. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erhitzen mit $SbCl_3$ auf 160° und Lösen der Schmelze in Nitrobenzol auftretenden roten Färbung: *Wülfert*, Acta chem. scand. **1** [1947] 818, 826. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Behandeln mit 1.3-Dinitro-benzol und Alkali in wss. Äthanol bzw. in wss. Pyridin auftretenden rot-violetten Färbungen: *Zimmermann*, Z. physiol. Chem. **245** [1937] 47, 53; *Pesez, Herbain*, Bl. **1948** 104, 105. Farbreaktionen beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Benzaldehyd: *Sch.*; beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Furfural: *Wo., An.*; beim Behandeln mit 2-Nitro-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH: *Pe., He.* Colorimetrische Bestimmung auf Grund der beim Erwärmen mit Schwefelsäure und 3-Nitro-benzaldehyd, mit Schwefelsäure und Salicylaldehyd sowie mit Schwefelsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd auftretenden Färbungen: *Wü.*, l. c. S. 819, 823. Farbreaktion beim Behandeln mit Naphthochinon-(1.2)-1-oxim (1-Nitroso-naphthol-(2)) und Salpetersäure: *Voss*, Z. physiol. Chem. **250** [1937] 218; s. a. *Di., Ha.*

Bestimmung mit Hilfe des IR-Spektrums des Benzolsulfonyl-Derivats: *Carol, Molitor, Haenni*, J. Am. pharm. Assoc. **37** [1948] 173; s. a. *Nachod, Hinkel, Zippin*, J. Am. pharm. Assoc. **38** [1949] 173.



VI



VII

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{22}O_2$.

(9S)-3-Methoxy-17-oxo-13H-methyl-(9rH.14cH)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), 3-Methoxy-östratetraen-(A.7)-on-(17), O-Methyl-equilin, 3-methoxyestra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (+)-Equilin mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester und wss. KOH (*Cohen, Cook, Hewett*, Soc. **1935** 445, 451).

Nadeln (aus A.); F: 160,5–161,5°.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther ist 3-Methoxy-17α(?)-methyl-östratetraen-(1.3.5(10).7)-ol-(17β(?)) (F: 134° [E III **6** 5536]) erhalten worden.

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{22}O_3$.

(9*S*)-3-Acetoxy-17-oxo-13*t*-methyl-(9*rH*.14*cH*)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), 3-Acetoxy-östratetraen-(A.7)-on-(17), *O*-Acetyl-equilin, 3-acetoxyestra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one $C_{20}H_{22}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Aus (+)-Equilin (Pearlman, Wintersteiner, J. biol. Chem. **130** [1939] 35, 39). F: 125,5—126,5° [korr.] (Pea., Wi.). IR-Absorption: Jones *et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2024, 2028.

Beim Behandeln mit OsO₄ in Äther, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na₂SO₃ in wss. Äthanol und Erwärmen des danach isolierten Reaktionsprodukts mit methanol. KOH ist 3.7.8-Trihydroxy-8α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) erhalten worden (Serini, Logemann, B. **71** [1938] 186, 189; Pea., Wi.).

3-Sulfooxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{18}H_{20}O_5S$.

(9*S*)-3-Sulfooxy-17-oxo-13*t*-methyl-(9*rH*.14*cH*)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Sulfooxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), Schwefelsäure-mono-[17-oxo-östratetraen-(1.3.5(10).7)-yl-(3)-ester], (+)-*O*-Sulfo-equilin, 3-(sulfooxy)estra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one $C_{18}H_{20}O_5S$, Formel VI (R = SO₂OH).

Natrium-Salz NaC₁₈H₁₉O₅S. B. Durch Behandeln von (+)-Equilin mit Chloroschwefelsäure und Pyridin in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH (Grant, Glen, Am. Soc. **71** [1949] 2255). — [α]_D²⁰: +218° [W.].

Chinidin-Salz C₂₀H₂₄N₂O₂·C₁₈H₂₀O₅S: Gr., Glen.

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{21}NO_2$.

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13*t*-methyl-(9*rH*.14*cH*)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17)-oxim, Equilin-oxim, 3-hydroxyestra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one oxime $C_{18}H_{21}NO_2$, Formel VII (X = OH).

B. Aus (+)-Equilin (Girard *et al.*, C. r. **194** [1932] 1020).

Nadeln (aus wss. A.); F: 221—223° [korr.; Zers.].

3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{23}N_3O_2$.

3-Hydroxy-17-semicarbazono-13*t*-methyl-(9*rH*.14*cH*)-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17)-semicarbazon, Equilin-semicarbazon, 3-hydroxyestra-1,3,5(10),7-tetraen-17-one semicarbazon $C_{18}H_{23}N_3O_2$, Formel VII (X = NH-CO-NH₂).

B. Aus (+)-Equilin (Girard *et al.*, C. r. **194** [1932] 1020).

Nadeln (aus Py.); F: 265—267° [korr.]. In Äthanol schwer löslich.

3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$.

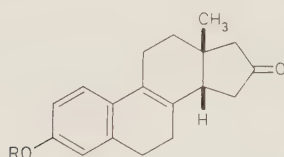
(±)-3-Hydroxy-16-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13α-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).8), *rac*-3-Hydroxy-13α-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-13α-östratetraen-(A.8)-on-(16), *rac*-3-hydroxy-13α-estra-1,3,5(10),8-tetraen-16-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VIII (R = H) + Spiegelbild.

Ein Präparat (Kristalle [aus Me.]; F: 188—193,5° [evakuierte Kapillare]), in dem möglicherweise diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-9β-östratetraen-(1.3.5(10).14)-on-(16) mit Essigsäure und wss. HBr (42%ig) unter Stickstoff erhalten worden (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1168, 1174). UV-Spektrum (A.): Wi., Jo., l. c. S. 1169, 1175.

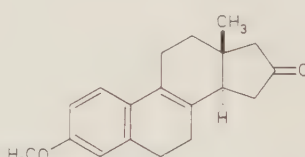
3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{22}O_2$.

a) ($\pm$)-**3-Methoxy-16-oxo-13 r -methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, *rac*-**3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(16)**, *rac*-**3-Methoxy-13 α -östratetraen-(A.8)-on-(16)**, *rac*-**3-methoxy-13 α -estra-1,3,5(10),8-tetraen-16-one** $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = CH₃) + Spiegelbild.

Eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 108–111° [korrr.]), der diese Konstitution und vermutlich auch diese Konfiguration zukommt, ist aus opt.-inakt. [7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2)]-essigsäure-methylester (F: 95–97°; vermutlich [7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-(4*a**rH*.10*a**tH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthryl-(2*t*)]-essigsäure-methylester [s. diesbezüglich *R. Ch. Doban*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 56; *D. W. Stoutamire*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 61]) durch Behandlung mit Triphenylmethylnatrium und Essigsäure-phenylester in Benzol, anschliessende Hydrolyse und Decarboxylierung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH erhalten worden (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1170, 1174). UV-Spektrum (A.): *Wi., Jo.*, l. c. S. 1169, 1174.



VIII



IX

b) ($\pm$)-**3-Methoxy-16-oxo-13 r -methyl-(14*tH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, *rac*-**3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(16)**, *rac*-**3-methoxyestra-1,3,5(10),8-tetraen-16-one** $C_{19}H_{22}O_2$, Formel IX + Spiegelbild.

Über eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 130,5–133°), der wahrscheinlich diese Konstitution und Konfiguration zukommt, s. *D. W. Stoutamire*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 157, 167, 170.

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$.

a) (**13*R***)-**3-Hydroxy-17-oxo-13 r -methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, **3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonatetraen-(1.3.5(10).8)**, **3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)**, **3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(A.8)-on-(17)**, *3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one* $C_{18}H_{20}O_2$, Formel X (R = H) (in der Literatur auch als **8-Dehydro-13-iso-östron** bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von (+)-Lumiequilin (S. 1415) mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure auf 100° (*Hess, Banes*, J. biol. Chem. **200** [1953] 629, 635).

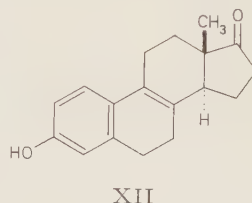
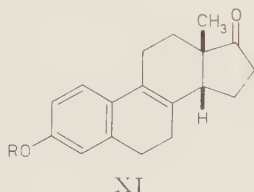
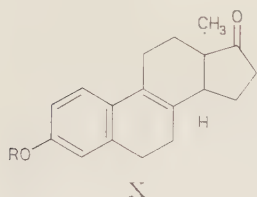
Krystalle (aus Me); F: 231–232°. [α]_D²⁰: –233° [A.; c = 0,2].

b) (**13*S***)-**3-Hydroxy-17-oxo-13 r -methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, *ent*-**3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonatetraen-(1.3.5(10).8)**, *ent*-**3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)**, *ent*-**3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(A.8)-on-(17)**, *ent*-**3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one** $C_{18}H_{20}O_2$, Formel XI (R = H) (in der Literatur auch als **8-Dehydro-14-isoöstron** und als **Equilin-A** bezeichnet).

B. Neben **3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)** und **3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17)** beim Erhitzen von (+)-Equilin (S. 1415) mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure unter Kohlendioxyd (*Banes, Carol*, J. biol. Chem. **204** [1953] 509, 512; *Banes, Carol, Haenni*, J. biol. Chem. **187** [1950] 557, 564; s. a. *Hirschmann, Wintersteiner*, J. biol. Chem. **126** [1938] 737, 744; *Heer, Miescher*, Helv. **31** [1948] 1289, 1291, 1295). Durch Erhitzen von *ent*-**3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)** mit Pyridin-hydrochlorid auf 180° (*Heer, Mie.*, l. c. S. 1291, 1295).

Tafeln (aus wss. Me. oder A.); F: 233–235° [korrr.] (*Heer, Mie.*), 231–232° [unkorr.] (*Ba., Ca.*). Krystallographische Untersuchung: *Ba., Ca.* [α]_D: +232° [A.?] (*Ba., Ca.*);

$[\alpha]_D^{25} + 201^\circ$ [Lösungsmittel nicht angegeben] (Heer, Mie.). UV-Spektrum (A.): Ba., Ca. Beim Erwärmen mit Palladium in Benzol entsteht *ent*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (Ba., Ca., l. c. S. 513; s. a. H⁺, Wi., l. c. S. 747).



c) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonatetraen-(1.3.5(10).8), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(A.8)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one C₁₈H₂₀O₂, Formel X + XI (R = H) (in der Literatur auch als *rac*-8-Dehydro-iso α -östron bezeichnet).

B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) mit Pyridin-hydrochlorid auf 180° (Heer, Miescher, Helv. **31** [1948] 1289, 1294). Neben *rac*-3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 97–98°) mit Essigsäure und konz. wss. Salzsäure unter Stickstoff (Heer, Mie.).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 202–204° [nach Sintern von 195° an]. UV-Spektrum (A.): Heer, Mie., l. c. S. 1292.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt in der Kälte eine grüngelbe, in der Wärme eine orangegelbe Färbung auf (Heer, Mie., l. c. S. 1291).

d) (13*S*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).8), 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), 3-Hydroxy-östratetraen-(A.8)-on-(17), 3-hydroxyestra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one C₁₈H₂₀O₂, Formel XII (in der Literatur auch als 8-Dehydro-östron bezeichnet).

B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von (+)-Equilin (S. 1415) mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure unter Kohlendioxyd auf 100° (Banes, Carol, J. biol. Chem. **204** [1953] 509, 512, 513; s. a. Banes, Carol, Haenni, J. biol. Chem. **187** [1950] 557; Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem. **126** [1938] 737).

Krystalle (aus A.), die sich bei 222° rot färben und bei 228–230° eine blaue Schmelze bilden (Ba., Ca.). $[\alpha]_D + 86^\circ$ [A.; c = 0,2] (Ba., Ca.). UV-Spektrum (A.): Ba., Ca.

Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure erfolgt partielle Isomerisierung zu *ent*-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) und 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17) (Ba., Ca.).

Beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure unter Zusatz von Eisen(III)-Salz tritt eine blaue Färbung auf (Ba., Ca.). Lösungen in Essigsäure sind rosarot und färben sich beim Erhitzen purpurrot (Ba., Ca.).

e) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).8), *rac*-3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-östratetraen-(A.8)-on-(17), *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one C₁₈H₂₀O₂, Formel XII + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me]; F: 251–254°) s. Zakharychev, Ananchenko, Torgov, Steroids **4** [1964] 31, 35.

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₂O₂.

a) (13*S*)-3-Methoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), *ent*-3-Methoxy-13 α -östratetraen-(A.8)-on-(17), *ent*-3-methoxy-13 α -estra-1,3,5(10),8-tetraen-17-one C₁₉H₂₂O₂, Formel XI (R = CH₃).

Herstellung aus nicht einheitlichem *ent*-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)

durch Behandeln mit wss. NaOH und Dimethylsulfat: *Heer, Miescher, Helv.* **31** [1948] 1289, 1295.

Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd: *Heer, Mie.*

Krystalle (aus Me.); F: 124–126° [korr.]. $[\alpha]_D^{21}$: +201°. UV-Spektrum (A.): *Heer, Mie.*, l. c. S. 1292.

b) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), *rac*-3-Methoxy-13*α*-östratetraen-(A.8)-on-(17), *rac*-3-methoxy-13*α*-estra-1,3,5(10), 8-tetraen-17-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel X + XI (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-3-[7-Methoxy-2*t*-methyl-2*c*-carboxy-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthryl-(1*r*)]-propionsäure („7-Methyl-monodehydro-homo-marrianolsäure“) mit Blei(II)-carbonat auf 270° (*Heer, Miescher, Helv.* **31** [1948] 1289, 1290, 1294). Neben geringeren Mengen *rac*-3-Hydroxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-carbonsäure-(16*ξ*)-methylester (F: 97–98°) mit Essigsäure und konz. wss. Salzsäure unter Stickstoff (*Heer, Mie.*, l. c. S. 1294).

Krystalle (aus Me.); F: 92–93°.

Beim Erwärmen mit Palladium/Kohle in Aceton auf 100° entsteht *rac*-3-Methoxy-13*α*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17).

Semicarbazon s. u.

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{22}O_3$.

(13*S*)-3-Acetoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3-Acetoxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17), *ent*-3-Acetoxy-13*α*-östratetraen-(A.8)-on-(17), *ent*-3-acetoxy-13*α*-estra-1,3,5(10), 8-tetraen-17-one $C_{20}H_{22}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von *ent*-3-Hydroxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Banes, Carol, J. biol. Chem.* **204** [1953] 509, 513; s. a. *Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem.* **126** [1938] 737, 745).

Prismen (aus wss. A.); F: 93–94° (*Ba., Ca.*). IR-Spektrum (CS₂; 8–12 μ): *Ba., Ca.*, l. c. S. 511.

Beim Behandeln mit OsO₄ in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Na₂SO₃ in wss. Äthanol ist *ent*-3,8*ξ*-Dihydroxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17) (F: 204°) erhalten worden (*Hi., Wi.*, l. c. S. 739, 746).

3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{25}N_3O_2$.

(±)-3-Methoxy-17-semicarbazono-13*r*-methyl-(14*cH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17)-semicarbazon, *rac*-3-Methoxy-13*α*-östratetraen-(A.8)-on-(17)-semicarbazon, *rac*-3-methoxy-13*α*-estra-1,3,5(10), 8-tetraen-17-one semicarbazone $C_{20}H_{25}N_3O_2$, Formel I + Spiegelbild.

B. Aus *rac*-3-Methoxy-13*α*-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) (*Heer, Miescher, Helv.* **31** [1948] 1289, 1294).

Pulver; Zers. bei 245–250°. In Äthanol schwer löslich.

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{20}O_2$.

a) (8*S*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*, 14*tH*)-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).9(11)), 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17), 3-Hydroxy-östratetraen-(A.9(11))-on-(17), 3-hydroxyestra-1,3,5(10), 9(11)-tetraen-17-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel II (R = H).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt der nachstehend beschriebenen, in der Literatur auch als 9-Dehydro-östron bezeichneten Verbindung zu (*Banes, Carol, J. biol. Chem.* **204** [1953] 509, 510).

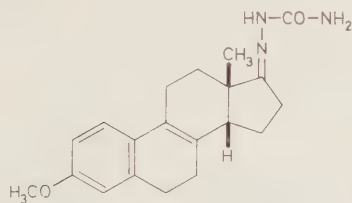
B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von (+)-Equilin (S. 1415) mit

konz. wss. Salzsäure und Essigsäure auf 100° (*Banes, Carol, Haenni*, J. biol. Chem. **187** [1950] 557, 564; s. a. *Hirschmann, Wintersteiner*, J. biol. Chem. **126** [1938] 737).

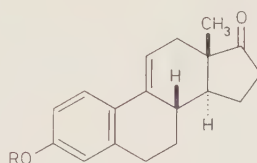
Krystalle (aus A.), die sich bei 247° purpurrot färben und bei 254–255° eine blaue Schmelze bilden (*Ba., Ca., Hae.*, l. c. S. 565). $[\alpha]_D^{20}$: +311° [A.; c = 0,3]; $[\alpha]_D^{20}$: +293° [Dioxan; c = 0,5] (*Ba., Ca., Hae.*, l. c. S. 565). UV-Spektrum (A.): *Ba., Ca., Hae.*, l. c. S. 558, 559.

b) (±)-3-Hydroxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.14*tH*)-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).9(11)), *rac*-3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-östratetraen-(A.9(11))-on-(17), *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5(10),9(11)-tetraen-17-one C₁₈H₂₀O₂, Formel II (R = H) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 259–261°) s. *Zakharychev, Ananchenko, Torgov*, Steroids **4** [1964] 31, 36, 37.



I



II

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₂O₂.

a) (8*S*)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.14*tH*)-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17), 3-Methoxy-östratetraen-(A.9(11))-on-(17), 3-methoxyestra-1,3,5(10),9(11)-tetraen-17-one C₁₉H₂₂O₂, Formel II (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17) mit wss. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Banes, Carol, Haenni*, J. biol. Chem. **187** [1950] 557, 567).

Krystalle (aus A.); F: 143–144°.

b) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-(8*rH*.14*tH*)-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17), *rac*-3-Methoxy-östratetraen-(A.9(11))-on-(17), *rac*-3-methoxyestra-1,3,5(10),9(11)-tetraen-17-one C₁₉H₂₂O₂, Formel II (R = CH₃) + Spiegelbild.

Über diese Verbindung (F: 151–153°) s. *Zakharychev, Ananchenko, Torgov*, Steroids **4** [1964] 31, 36, 37.

3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₈H₂₀O₂.

3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₂O₂.

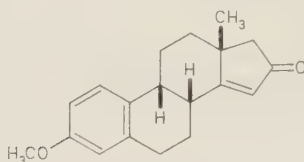
a) (±)-3-Methoxy-16-oxo-13c-methyl-(8*rH*.9*cH*)-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-9β-gonatetraen-(1.3.5(10).14), *rac*-3-Methoxy-9β-östratetraen-(1.3.5(10).14)-on-(16), *rac*-3-Methoxy-9β-östratetraen-(A.14)-on-(16), *rac*-3-methoxy-9β-estra-1,3,5(10),14-tetraen-16-one C₁₉H₂₂O₂, Formel III + Spiegelbild.

Diese Konstitution und wahrscheinlich auch diese Konfiguration kommt der nachstehend beschriebenen Verbindung zu.

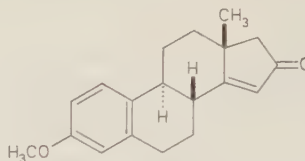
B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-2-acetonyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (F: 122°; vermutlich (±)-7-Methoxy-1-oxo-2c-methyl-2f-acetonyl-(4*arH*.10*atH*)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren [s. diesbezüglich *R. Ch. Doban*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 61]) mit Natriummethylat in Methanol unter Stickstoff (*Wilds, Johnson*, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1168, 1174; *Do.*, l. c. S. 147).

Krystalle (aus A.); F: 111,4–112° (*Do.*), 110–111° [korr.] (*Wi., Jo.*). UV-Spektrum (*A.*): *Wi., Jo.*, l. c. S. 1169, 1174; *Do.*, l. c. S. 148a.

Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Kohle entsteht *rac*-3-Methoxy-9 β -östratrien-(1.3.5(10)) (*Wi., Jo.*, l. c. S. 1775; *Do.*, l. c. S. 156).



III



IV

b) (8*R*)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*)-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).14), 3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).14)-on-(16), 3-Methoxy-östratetraen-(A.14)-on-(16), 3-methoxyestra-1,3,5(10),14-tetraen-16-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel IV.

Über diese Verbindung (Krystalle [aus Ae.]; F: 138–140°; $[\alpha]_D$: + 319° [$CHCl_3$]) s. *Johns*, J. org. Chem. **28** [1963] 1616, 1618.

c) ($\pm$)-3-Methoxy-16-oxo-13*c*-methyl-(8*rH*.9*tH*)-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-gonatetraen-(1.3.5(10).14), *rac*-3-Methoxy-östratetraen-(1.3.5(10).14)-on-(16), *rac*-3-Methoxy-östratetraen-(A.14)-on-(16), *rac*-3-methoxyestra-1,3,5(10),14-tetraen-16-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel IV + Spiegelbild.

Über eine Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 129–129,6°; Semicarbazon, F: 243° bis 243,8° [Zers.]), der wahrscheinlich diese Konstitution und Konfiguration zukommt, s. *R. Ch. Doban*, Diss. [Univ. of Wisconsin 1952] S. 64, 152, 153.

3-Hydroxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-14-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(15) $C_{18}H_{20}O_2$.

($\pm$)-3-Hydroxy-15-oxo-14*c*-methyl-(8 ξ H.9 ξ H.13*rH*)-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, ($\pm$)-3-hydroxy-14*c*-methyl-(8 ξ H.9 ξ H.13*rH*)-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-15-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel V + Spiegelbild, vom F: 245°.

Konstitution und Konfiguration der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren angesehenen Verbindung ergeben sich aus der genetischen Beziehung zu ($\pm$)-3-Methoxy-15.16-dioxo-14*c*-methyl-(13*rH*)-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren [Syst. Nr. 780] (vgl. diesbezüglich *Singh*, Am. Soc. **78** [1956] 6109).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-16 ξ -Hydroxy-3-methoxy-15-oxo-14*c*-methyl-(8 ξ H.9 ξ H.13*rH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (F: 167°) mit wss. HBr (48 %ig) (*Dane, Schmitt*, A. **537** [1939] 246, 249).

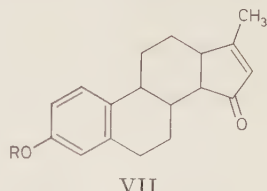
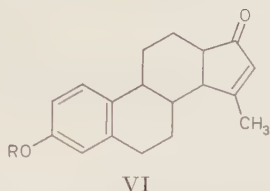
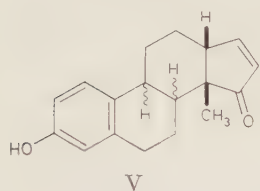
Krystalle (aus A.); F: 244–245° (*Dane, Sch.*).

Bei der Hydrierung in Methanol an Palladium/Kohle ist 3-Hydroxy-15-oxo-14*c*-methyl-(8 ξ H.9 ξ H.13*rH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (F: 210° [S. 1200]) erhalten worden (*Dane, Sch.*).

3-Hydroxy-17-oxo-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-15-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 3-hydroxy-15-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-17*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VI (R = H), und **3-Hydroxy-15-oxo-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren**, 3-Hydroxy-17-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(15), 3-hydroxy-17-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-15-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VII (R = H).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus wss. A.]; F: ca. 180°), für die diese

beiden Konstitutionsformeln in Betracht kommen, ist beim Erhitzen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit HBr in Essigsäure erhalten worden (*Goldberg, Müller, Helv. 23* [1940] 831, 834, 839).



3-Methoxy-17-oxo-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-15-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 3-methoxy-15-methyl-6,7,8,9,11,12,13,14-octahydro-17H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$), und **3-Methoxy-15-oxo-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren**, 3-Methoxy-17-methyl-6.7.8.9.11.12.13.14-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(15), 3-methoxy-17-methyl-6,7,8,9,11,12,13,14-octahydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren-15-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus E. + Bzn.]; F: 181–183° [korr.]), für die diese beiden Konstitutionsformeln in Betracht kommen, ist bei 2-tägigem Erwärmen von opt.-inakt. 7-Methoxy-1*r*.2*t*-diacetyl-(4*a*ξ*H*.10*a*ξ*H*)-1.2.3.4.4*a*.9.10.10*a*-octahydro-phenanthren (F: 128°) mit Natriumäthylat in Äthanol erhalten worden (*Goldberg, Müller, Helv. 23* [1940] 831, 834, 839). UV-Spektrum (A.): *Go.*, *Mü.*, l. c. S. 833.

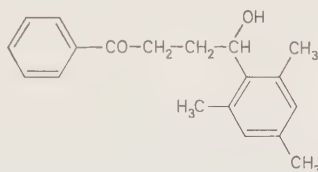
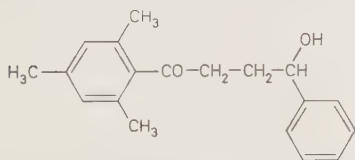
Überführung in ein Oxim $C_{19}H_{23}NO_2$ (Krystalle [aus A.]; F: 185–186° [korr.]; opt.-inakt. 3-Methoxy-17-hydroxyimino-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren oder 3-Methoxy-15-hydroxyimino-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6H-cyclopenta[*a*]phenanthren): *Go.*, *Mü.*, l. c. S. 839.

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2$

(±)-1-Hydroxy-4-oxo-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(4), (±)-1-Hydroxy-1-phenyl-4-mesitylbutanon-(4), (±)-4-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-4-phenylbutyrophenone $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VIII, und (±)-4-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, (±)-4-Hydroxy-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1), (±)-4-Hydroxy-1-phenyl-4-mesitylbutanon-(1), (±)-4-hydroxy-4-mesitylbutyrophenone $C_{19}H_{22}O_2$, Formel IX.

Eine Verbindung (F: 86–87°), der vermutlich eine dieser beiden Formeln zukommt, ist neben einer bei 202,5–203,5° schmelzenden Substanz bei der Hydrierung (Raney-Nickel) von 1-Phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(2*t*)-dion-(1.4) erhalten worden (*Lutz, Boyer, Am. Soc. 63* [1941] 3189, 3191).

Überführung in 1-Phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butandion-(1.4) mit Hilfe von $K_2Cr_2O_7$: *Lutz, Boyer*.

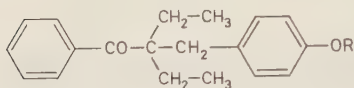


3-Oxo-2,2-diäthyl-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 2-Äthyl-1-phenyl-2-[4-hydroxy-benzyl]-butanon-(1) $C_{19}H_{22}O_2$, Formel X ($R = H$).

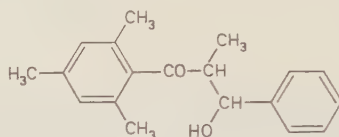
3-Oxo-2,2-diäthyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2-Äthyl-1-phenyl-2-[4-methoxy-benzyl]-butanon-(1), *2-ethyl-2-(4-methoxybenzyl)butyrophenone* $C_{20}H_{24}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Äthyl-1-phenyl-butanon-(1) in Toluol mit $NaNH_2$ und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit 4-Methoxy-benzylchlorid auf Siedetemperatur (*Mentzer, Buu-Hoi, Cagniant*, Bl. [5] 9 [1942] 813, 815).

K_{P16}: 234°.



X



XI

1-Hydroxy-3-oxo-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-mesityl-propanon-(3), *3-hydroxy-2,2',4',6'-tetramethyl-3-phenylpropio-phenone* $C_{19}H_{22}O_2$, Formel XI.

Opt.-inakt. **1-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3)** $C_{19}H_{22}O_2$ vom F: 96°.

B. Durch Erwärmen von 1-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-propanon-(1) mit Äthylmagnesiumumbromid in Äther und anschliessend mit Benzaldehyd (*Fuson et al.*, J. org. Chem. 4 [1939] 111, 114, 116).

Krystalle (aus wss. A.); F: 94,5–96°.

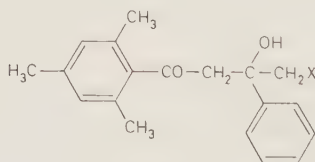
Beim Behandeln mit CrO_3 (0,6 Mol) in Essigsäure bildet sich 2-Methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1,3).

2-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-4-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-butan, 2-Hydroxy-2-phenyl-4-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-butanon-(4), **2-Hydroxy-2-phenyl-4-mesityl-butanon-(4)** $C_{19}H_{22}O_2$, Formel XII ($X = H$).

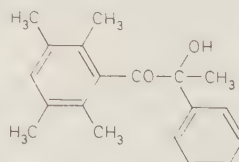
(±)-**1-Brom-2-hydroxy-4-oxo-2-phenyl-4-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-butan, (±)-1-Brom-2-hydroxy-2-phenyl-4-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-butanon-(4)**, (±)-**1-Brom-2-hydroxy-2-phenyl-4-mesityl-butanon-(4)**, (±)-*4-bromo-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3-phenylbutyro-phenone* $C_{19}H_{21}BrO_2$, Formel XII ($X = Br$).

B. Neben 1-Phenyl-4-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-butandion-(2,4) beim Erwärmen von 1-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und anschliessend mit 2-Brom-1-phenyl-äthanon-(1) (*Köhler, Tishler*, Am. Soc. 57 [1935] 217, 222).

Blättchen (aus Ae.); F: 115° [Zers.].



XII



XIII

(±)-**α'-Hydroxy-α-oxo-2,3,5,6,α'-pentamethyl-bibenzyl, (±)-2-Hydroxy-1-oxo-2-phenyl-1-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroxy-2-phenyl-1-[2,3,5,6-tetramethyl-phenyl]-propanon-(1)**, (±)-2,3,5,6,α-Pentamethyl-benzoin, (±)-*2-hydroxy-2',3',5',6'-tetramethyl-2-phenylpropio-phenone* $C_{19}H_{22}O_2$, Formel XIII.

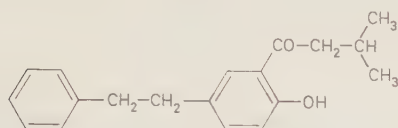
B. Durch Erwärmen von 2,3,5,6-Tetramethyl-benzil mit Methylmagnesiumjodid in Äther (*Fuson et al.*, J. org. Chem. 10 [1945] 69, 70, 73).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 98–99°.

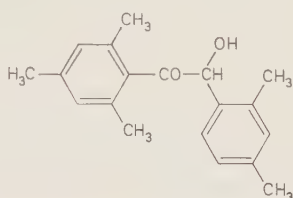
4-Hydroxy-3-isovaleryl-bibenzyl, 2-Methyl-4-[4-hydroxy-bibenzyl-(3)]-butanon-(4), 6-Hydroxy-3-phenäthyl-isovalerophenon, 2'-hydroxy-3-methyl-5'-phenethyl=butyrophenone $C_{19}H_{22}O_2$, Formel I.

B. Durch Erhitzen von 4-Isovaleryloxy-bibenzyl mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol (*Wojahn*, Ar. **271** [1933] 417, 427).

Gelbes Öl; K_{P19} : 247° .



I



II

($\pm$)- α' -Hydroxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'-pentamethyl-bibenzyl, ($\pm$)-1-Hydroxy-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)-2.4.6.2'.4'-Pentamethyl-benzoin, ($\pm$)-2,2',4,4',6-pentamethylbenzoin $C_{19}H_{22}O_2$, Formel II.

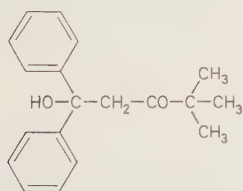
B. Neben 1.1-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2) beim Behandeln von [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-glyoxal mit *m*-Xylol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Fuson, Emerson, Weinstock*, Am. Soc. **61** [1939] 412).

Krystalle (aus wss. A.); F: $120-120,5^\circ$.

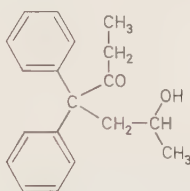
5-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-5.5-diphenyl-pentan, 5-Hydroxy-2.2-dimethyl-5.5-diphenyl-pentanon-(3), 1-hydroxy-4,4-dimethyl-1,1-diphenylpentan-3-one $C_{19}H_{22}O_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von Benzophenon mit Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Benzol und anschliessend mit 2.2-Dimethyl-butanon-(3) (*Colonge*, Bl. [5] **1** [1934] 1101, 1110).

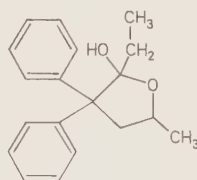
Krystalle (aus Me.); F: 102° .



III



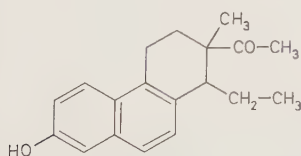
IV



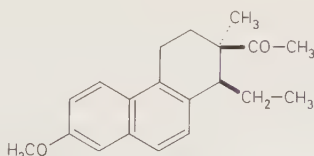
V

6-Hydroxy-3-oxo-4.4-diphenyl-heptan, 6-Hydroxy-4.4-diphenyl-heptanon-(3) $C_{19}H_{22}O_2$, Formel IV, und **5-Hydroxy-2-methyl-5-äthyl-4.4-diphenyl-tetrahydro-furan, 2-Methyl-5-äthyl-4.4-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5)** $C_{19}H_{22}O_2$, Formel V.

In einer von *Wilson* (Soc. **1948** 1993) als 2-Methyl-5-äthyl-4.4-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) (Formel V) formulierten opt.-inakt. Verbindung (F: $124,5-125^\circ$) hat 4.4-Diphenyl-heptandiol-(2.5) (E III 6 5533) vorgelegen (*Easton et al.*, Am. Soc. **75** [1953] 4731).



VI



VII

7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-2-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-keton $C_{19}H_{22}O_2$, Formel VI.

7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-2-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2)]-keton $C_{20}H_{24}O_2$.

($\pm$)-1-[7-Methoxy-2*t*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(2*c*)]-äthanon-(1), ($\pm$)-1*r*-äthyl-7-methoxy-2*t*-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-2*c*-phenanthryl methyl ketone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel VII + Spiegelbild.

B. Durch 18-stdg. Behandeln von ($\pm$)-7-Methoxy-2*t*-methyl-1*r*-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2*c*)-chlorid („Methyläther des racem. *n*-Bisdehydrodoisynolsäurechlorids“) mit Methylzinkjodid in Toluol und Äthylacetat, zuletzt bei 100° (Anner, Heer, Miescher, Helv. **29** [1946] 1071, 1073, 1078).

Kristalle (aus Acn. + Me.); F: 133–134° [korr.].

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{24}O_2$

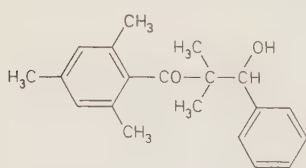
($\pm$)-1-Hydroxy-3-oxo-2,2-dimethyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propan, ($\pm$)-1-Hydroxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3),

($\pm$)-1-Hydroxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-3-mesityl-propanon-(3), (-)-3-hydroxy-2,2,2',6'-pentamethyl-3-phenylpropiophenone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel VIII.

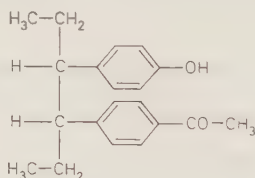
B. Durch Erwärmen von 2-Methyl-1-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit Benzaldehyd (Fuson *et al.*, J. org. Chem. **4** [1939] 111, 114, 116).

Kristalle (aus Bzn.); F: 85–85,5°.

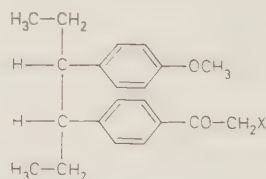
Beim Behandeln mit CrO_3 (0,7 Mol) in Essigsäure bildet sich 2,2-Dimethyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1,3).



VIII



IX



X

4'-Hydroxy-4-acetyl- α,α' -diäthyl-bibenzyl, 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan, 1-[4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-bibenzyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-butyl]-acetophenon $C_{20}H_{24}O_2$.

($\pm$)-*erythro*-3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan, 4'-((α RS: β SR)- α,β -diäthyl-4-hydroxyphenethyl)acetophenone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel IX + Spiegelbild.

Konfigurationszuordnung: Wilson *et al.*, J. org. Chem. **18** [1953] 96, 97.

B. Durch Erwärmen des aus ($\pm$)-*erythro*-3-[4-Acetoxy-phenyl]-4-[4-carboxy-phenyl]-hexan mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Dimethylcadmium in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH (Biggerstaff, Wilds, Am. Soc. **71** [1949] 2132, 2136).

Tafeln (aus A. oder Toluol); F: 159–160° [korr.] (Bi., Wi.), 154–156° (Wi. *et al.*).

4-Methoxy-4-acetyl- α,α' -diäthyl-bibenzyl, 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan, 1-[4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-bibenzyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-acetophenon $C_{21}H_{26}O_2$.

($\pm$)-*erythro*-3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan, 1'-((α RS: β SR)- α,β -diäthyl-4-methoxyphenethyl)acetophenone $C_{21}H_{26}O_2$, Formel X (X = H) + Spiegelbild.

B. Aus (-)-*erythro*-3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan und Dimethylsulfat (Biggerstaff, Wilds, Am. Soc. **71** [1949] 2132, 2137). Durch Hydrierung von ($\pm$)-*erythro*-3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan in Aceton an Palladium/Kohle (Burroughs Wellcome & Co., U. S. P. 2376415 [1942]).

Tafeln (aus Acn. + PAe. oder aus A.); F: 135,5—137° [korr.] (*Bi.*, *Wi.*), 135—136° (*Burroughs Wellcome & Co.*).

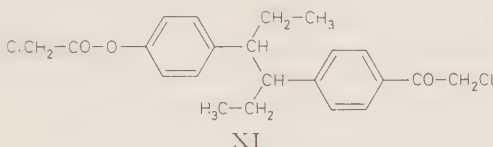
4'-Methoxy-4-chloracetyl- α,α' -diäthyl-bibenzyl, 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan, **2-Chlor-1-[4'-methoxy- α,α' -diäthyl-bibenzyl]- (4)]-äthanon-(1)**, ω -Chlor-4-[1-äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-acetophenon $C_{21}H_{25}ClO_2$.

($\pm$)-**erythro-3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan**, 2-chloro-4'-((α RS: β SR)- α,β -diethyl-4-methoxyphenethyl)acetophenone $C_{21}H_{25}ClO_2$, Formel X (X = Cl) + Spiegelbild.

Konfigurationszuordnung: *Wilson et al.*, J. org. Chem. **18** [1953] 96, 97.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 4-[1-Äthyl-2-phenyl-butyl]-anisol (F: 91° [E III 6 3454]) mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Burroughs Wellcome & Co.*, U.S.P. 2376415 [1942]).

Krystalle (aus Me.); F: 146—147° (*Wi. et al.*), 139—141° (*Burroughs Wellcome & Co.*).

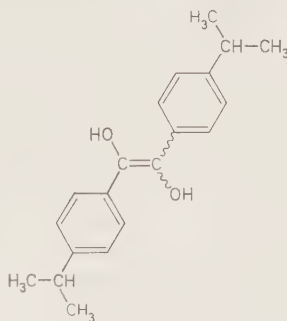
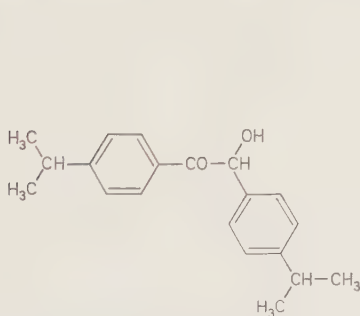


4'-Chloracetoxy-4-chloracetyl- α,α' -diäthyl-bibenzyl, 3-[4-Chloracetoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan, **2-Chlor-1-[4'-chloracetoxy- α,α' -diäthyl-bibenzyl]- (4)]-äthanon-(1)**, ω -Chlor-4-[1-äthyl-2-(4-chloracetoxy-phenyl)-butyl]-acetophenon, 2-chloro-4'-[4-(chloroacetoxy)- α,β -diethylphenethyl]acetophenone $C_{22}H_{24}Cl_2O_3$, Formel XI.

Opt.-inakt. 3-[4-Chloracetoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan $C_{22}H_{24}Cl_2O_3$ vom F: 136°.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 4-[1-Äthyl-2-phenyl-butyl]-phenol (F: 144° [E III 6 3454]) mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Burroughs Wellcome & Co.*, U.S.P. 2376415 [1942]).

Krystalle (aus Me.); F: 135—136°.



α' -Hydroxy- α -oxo-4,4'-diisopropyl-bibenzyl, **2-Hydroxy-1,2-bis-[4-isopropyl-phenyl]-äthanon-(1)**, **4,4'-Diisopropyl-benzoin**, *p*-Cuminoin $C_{20}H_{24}O_2$, Formel XII. und **α,α' -Diisopropyl-4,4'-diisopropyl-stilben**, **4,4'-Diisopropyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{20}H_{24}O_2$, Formel XIII.

($\pm$)-**4,4'-Diisopropyl-benzoin**, ($\pm$)-**4,4'-diisopropylbenzoin** $C_{20}H_{24}O_2$, Formel XII (H 187).

Geschwindigkeit der Autoxydation in wss.-äthanol. KOH bei 10° und 20°: *Weissberger et al.*, A. **478** [1930] 112, 115; *Weissberger*, B. **65** [1932] 1815, 1817; Soc. **1935** 223. Geschwindigkeit der Oxydation in äthanol. Lösung beim Behandeln mit Fehling-Lösung bei 40°: *Weissberger*, *Schwarze*, *Mainz*, A. **481** [1930] 68, 79. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrochlorid in Äthanol auf 100° ist eine als 1,3,4,6-Tetrakis-[4-isopropyl-phenyl]-2,5,7-triaza-norbornen-(2) angesehene Verbindung (F: 207°), in der aber auch 3,4,5-Tris-

[4-isopropyl-phenyl]-pyrazol vorgelegen haben könnte (vgl. diesbezüglich *Comrie, Soc. [C] 1968 446*), erhalten worden (*van Alphen, R. 52 [1933] 525, 530*).

α' -Hydroxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1), 2-Hydroxy-1.2-dimesityl-äthanon-(1), 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzoin, Mesitoin $C_{20}H_{24}O_2$ und α,α' -Dihydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-stilben, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-stilbendiol-(α,α') $C_{20}H_{24}O_2$.

a) ($\pm$)-2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzoin, ($\pm$)-2,2',4,4',6,6'-hexamethylbenzoin $C_{20}H_{24}O_2$, Formel I (X = H).

B. Durch Behandeln von [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-glyoxal mit Mesitylen und $ZnCl_2$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Arnold, Fuson, Am. Soc. 58 [1936] 1295*) oder mit Mesitylen und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Fuson, Emerson, Weinstock, Am. Soc. 61 [1939] 412*). Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α') (s. u.) bei 2-wöchigem Behandeln mit Piperidin-acetat bei 40° (*Thompson, Am. Soc. 61 [1939] 1281, 1283*). Beim Erwärmen eines Gemisches von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α') und 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-cis-stilbendiol-(α,α') mit methanol. HCl (*Fuson, McKeever, Corse, Am. Soc. 62 [1940] 600*). Beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von 2.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-vinylalkohol (E III 7 2296) in Tetrachlormethan und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit wss. H_2O_2 (*Fuson, Southwick, Rowland, Am. Soc. 66 [1944] 1109, 1111*).

Krystalle (aus wss. Me. oder PAc.) (*Fu., McK., Co.; Fu., Sou., Ro.*). F: 130,5—131° (*Fu., Em., Wei.*), 130—131° (*Fu., McK., Co.; Fu., Sou., Ro.*), 130° (*Th.*).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei 125°/160 at ist 1.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthandioldi-(1.2) (F: 215° [E III 6 5543]) erhalten worden (*Fuson et al., Am. Soc. 64 [1942] 30, 31*).

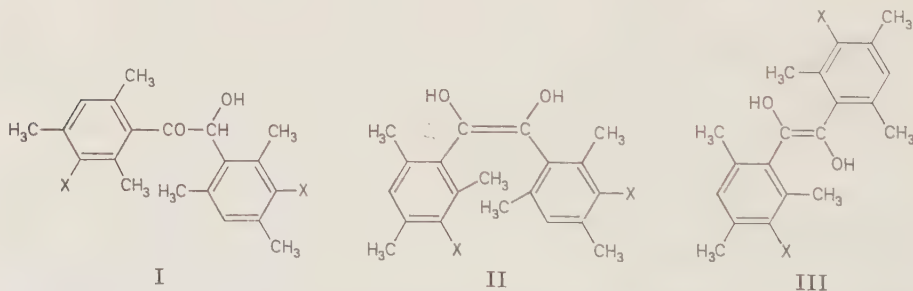
b) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-cis-stilbendiol-(α,α'), 2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-cis-stilbene- α,α' -diol $C_{20}H_{24}O_2$, Formel II (X = H).

B. Neben geringen Mengen 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α') beim Behandeln von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzil oder von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäurechlorid mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol unter Stickstoff; Isolierung als Diacetyl-Derivat [E III 6 5661] (*Fuson, McKeever, Corse, Am. Soc. 62 [1940] 600*; s. a. *Fuson, Corse, Am. Soc. 61 [1939] 975*).

In Äther, Benzol und Äthanol löslich, in Petroläther sowie in wss. Alkalilaugen fast unlöslich (*Fu., McK., Co.*).

An der Luft erfolgt Umwandlung in 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzil (*Fu., Co.; Fu., McK., Co.*).

Charakterisierung als Dibenzoyl-Derivat (F: 188,5—189,5°): *Fu., McK., Co.*



c) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α'), 2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-trans-stilbene- α,α' -diol $C_{20}H_{24}O_2$, Formel III (X = H).

B. Durch Hydrierung von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzil in Methanol an Platin (*Fuson et al., Am. Soc. 62 [1940] 2091, 2094*; s. a. *Thompson, Am. Soc. 61 [1939] 1281, 1283*; *Fuson, McKeever, Corse, Am. Soc. 62 [1940] 600*). Weitere Bildungsweise s. bei dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren.

F: 166—168° [geschlossene Kapillare; unter N_2], 157—165° [offene Kapillare] (*Fu. et al.*). In Methanol, Äther und Petroläther schwer löslich (*Fu. et al.*).

Charakterisierung als Dibenzoyl-Derivat (F: 235—236° [kor.] bzw. F: 235°): *Fu. et al.*; *Th.*; Diacetyl-Derivat s. E III 6 5662.

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-dimesityl-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-2,2',4,4',6,6'-hexamethyldeoxybenzoin $C_{22}H_{26}O_3$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-benzoin mit Acetylchlorid (Fuson, McKeever, Corse, Am. Soc. **62** [1940] 600, 602).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 106–107°.

3.3'-Dibrom- α' -hydroxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(1), 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylbenzoin $C_{20}H_{22}Br_2O_2$ und 3.3'-Dibrom- α,α' -dihydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylstilben, 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylstilbendiol-(α,α') $C_{20}H_{22}Br_2O_2$.

a) ($\pm$)-3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-benzoin, ($\pm$)-3,3'-dibromo-2,2',4,4',6,6'-hexamethylbenzoin $C_{20}H_{22}Br_2O_2$, Formel I (X = Br).

B. Neben geringen Mengen 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α') bei der Hydrierung (20 h) von 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-benzil in Methanol und Petroläther an Platin (Fuson, Scott, Lindsey, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 133,5–135° [kor.]

Beim Behandeln mit $CuSO_4$ in Pyridin entsteht 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylbenzil.

b) 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-cis-stilbendiol-(α,α'), 3,3'-dibromo-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-cis-stilbene- α,α' -diol $C_{20}H_{22}Br_2O_2$, Formel II (X = Br).

B. Durch Hydrierung von 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylbenzil in Petroläther und Benzol an Platin innerhalb weniger Minuten (Fuson, Scott, Lindsey, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 158–160° [kor.; unter N_2].

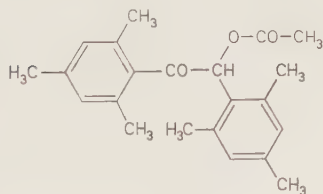
Diacetyl-Derivat s. E III 6 5662.

c) 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-trans-stilbendiol-(α,α'), 3,3'-dibromo-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-trans-stilbene- α,α' -diol $C_{20}H_{22}Br_2O_2$, Formel III (X = Br).

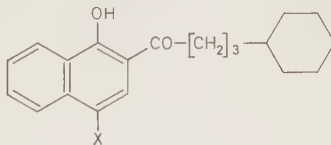
B. Durch Hydrierung von 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethylbenzil in Methanol und Petroläther an Platin während mehrerer Stunden (Fuson, Scott, Lindsey, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 204,5–205,5° [kor.; unter N_2].

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5662.



IV



V

4-Oxo-1-cyclohexyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butan, 1-Cyclohexyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4), 4-cyclohexyl-1'-hydroxy-2'-butyronaphthone $C_{20}H_{24}O_2$, Formel V (X = H).

B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit 4-Cyclohexyl-buttersäure und $ZnCl_2$ auf 140° (Cram, Am. Soc. **71** [1949] 3953, 3960).

Nadeln (aus Eg.); F: 103–104°.

Beim Erhitzen mit Hydrazin-hydrat und Alkalihydroxyd in Diäthylenglykol oder Triäthylenglykol bis auf 200° entsteht 3-[3-Cyclohexyl-propyl]-1H-benz[h]indazol (Huang-Minton, Am. Soc. **71** [1949] 3301).

4-Nitro-1-hydroxy-2-[4-cyclohexyl-butyryl]-naphthalin, 1-Cyclohexyl-4-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4), 4-cyclohexyl-1'-hydroxy-4'-nitro-2'-butyronaphthone $C_{20}H_{23}NO_4$, Formel V (X = NO_2).

B. Durch Behandeln von 1-Cyclohexyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) mit

70%ig. wss. Salpetersäure und Essigsäure (*Cram*, Am. Soc. **71** [1949] 3953, 3960).

F: 121–122°.

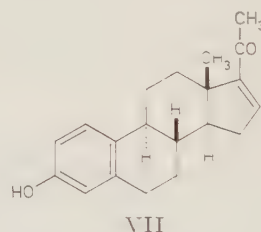
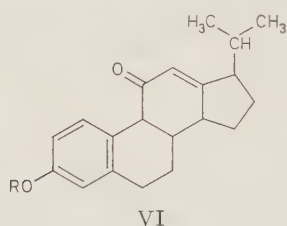
Bei der Hydrierung in Acetanhydrid und Essigsäure an Platin unter 25 at und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 70%ig. wss. Salpetersäure und Essigsäure entsteht 2-[4-Cyclohexyl-butyryl]-naphthochinon-(1.4) (*Cram*, l. c. S. 3957, 3960).

3-Hydroxy-11-oxo-17-isopropyl-7.8.9.11.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-isopropyl-6.7.8.9.14.15.16.17-octahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(11) $C_{20}H_{24}O_2$, Formel VI (R = H).

3-Methoxy-11-oxo-17-isopropyl-7.8.9.11.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-17-isopropyl-6.7.8.9.14.15.16.17-octahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(11), 3-methoxy-17-isopropyl-6,7,8,9,14,15,16,17-octahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren-11-one $C_{21}H_{26}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (Kp_{0,15}: 128–134°) von zweifelhafter Einheitlichkeit ist beim Erwärmen von (±)-1-Isopropyl-cyclopentanon-(2) mit LiNH₂ in Äther und anschliessend mit 1-[6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), zuletzt unter Zusatz von Äthanol, erhalten worden (*Birch*, *Robinson*, Soc. **1944** 503, 505).

Überführung in 3-Methoxy-17-isopropyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren durch Behandeln mit Natrium und Äthanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Selen auf 330°: *Bi.*, *Ro.*



3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{24}O_2$.

(8*S*)-3-Hydroxy-13c-methyl-17-acetyl-(8*rH*.9*iH*.14*iH*)-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-gonatetraen-(1.3.5(10).16), 3-Hydroxy-17-acetyl-östratetraen-(1.3.5(10).16), 3-Hydroxy-19-nor-pregnatetraen-(1.3.5(10).16)-on-(20), 3-Hydroxy-19-nor-pregnatetraen-(A.16)-on-(20), 3-hydroxy-19-norpregna-1,3,5(10),16-tetraen-20-one $C_{20}H_{24}O_2$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen von 3-Acetoxy-östratetraen-(1.3.5(10).16)-carbonitril-(17) mit Methylmagnesiumbromid in Äther, Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wasserhaltiger Essigsäure (*Velluz*, *Müller*, C. r. **226** [1948] 411; Bl. **1950** 166, 168).

Krystalle (aus Acn.); F: 256° [Block]. $[\alpha]_D$: +115° [CHCl₃; c = 0,2].

Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel entsteht 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20).

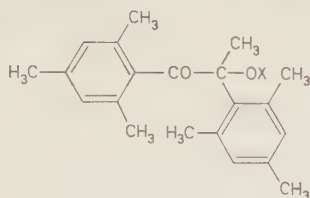
10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{26}O_2$

α-Hydroxy-α'-oxo-2.4.6.2'.4'.6'.α-heptamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), 2.4.6.2'.4'.6'.α-Heptamethyl-benzoin $C_{21}H_{26}O_2$, Formel VIII (X = H).

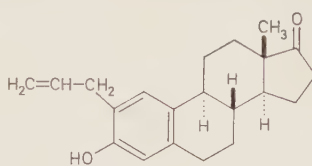
(±)-α-Hydroperoxy-α'-oxo-2.4.6.2'.4'.6'.α-heptamethyl-bibenzyl, (±)-2-Hydroperoxy-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1), (±)-2-Hydroperoxy-1.2-dimesityl-propanon-(1), (±)-2-hydroperoxy-2-mesityl-2'.4'.6'.trimethylpropioiphenone $C_{21}H_{26}O_3$, Formel VIII (X = OH).

Ein Präparat (F: 103–104°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist einmal in geringer Menge aus 1.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan-(1)-ol-(1) (F: 126°

bis 127,5° [E III 7 2301]) bei 3-monatigem Aufbewahren an der Luft erhalten worden (*Fuson, Byers, Rabjohn*, Am. Soc. **63** [1941] 2639, 2642).



VIII



IX

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2-allyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{26}O_2$.

(8*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*c*-methyl-2-allyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2-allyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-2-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-2-allyl-östratrien-(A)-on-(17), 2-allyl-3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{21}H_{26}O_2$, Formel IX.

B. Neben der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung beim Erhitzen von 3-Allyloxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) in *N,N*-Diäthyl-anilin unter Stickstoff (*Holton*, J. org. Chem. **27** [1962] 357, 360; *Patton*, Chem. and Ind. **1960** 1567; vgl. *Miescher, Scholz*, Helv. **20** [1937] 1237, 1238, 1244).

Tafeln (aus Ae. + Hexan) (*Ho.*). F: 186–187° [korrr.] (*Ho.*; *Pa.*). $[\alpha]_D^{25}$: +152,2° [Dioxan; c = 1] (*Ho.*).

Benzoyl-Derivat (F: 194–195°): *Ho.*

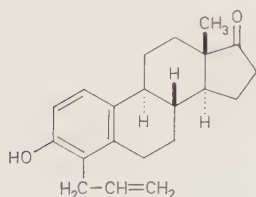
3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-4-allyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{26}O_2$.

(8*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*c*-methyl-4-allyl-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-4-allyl-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Hydroxy-4-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Hydroxy-4-allyl-östratrien-(A)-on-(17), 4-allyl-3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{21}H_{26}O_2$, Formel X.

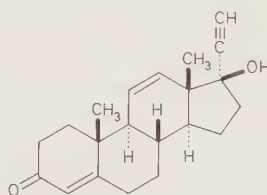
B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Ae. + Hexan) (*Holton*, J. org. Chem. **27** [1962] 357, 361). F: 136–137° (*Ho.*), 131–132° (*Patton*, Chem. and Ind. **1960** 1567). $[\alpha]_D^{25}$: +115° [Dioxan; c = 1] (*Ho.*).

Benzoyl-Derivat (F: 165–166°): *Ho.*



X



XI

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl-2.3.6.7.8.9.10.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{26}O_2$.

(10*R*)-17*c*-Hydroxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*t*-äthynyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- $\Delta^{4,11}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -äthynyl-gonadien-(4.11), 17-Hydroxy-17 β H-pregnadien-(4.11)-in-(20)-on-(3), 17-hydroxy-17 β H-pregna-4,11-dien-20-yn-3-one $C_{21}H_{26}O_2$, Formel XI.

B. Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von 3-Äthoxy-androstatrien-(3.5.11)-

on-(17) und Kaliumamylat in einem Gemisch von Amylalkohol und Toluol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. HCl (*Meystre, Wettstein*, Helv. **32** [1949] 1978, 1983, 1992).

Krystalle (aus Acn. + Diisopropyläther); F: 244–247° [korrr; nach partieller Sublimation]. $[\alpha]_D^{25}$: +89° [$CHCl_3$; c = 0,8].

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{28}O_2$

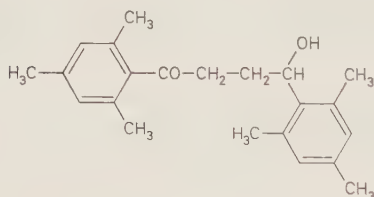
(±)-4-Hydroxy-1-oxo-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, (±)-4-Hydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1), (±)-4-Hydroxy-1.4-dimesityl-butanon-(1), (±)-4-hydroxy-4-mesityl-2',4',6'-trimethylbutyrophenone $C_{22}H_{28}O_2$, Formel I, und opt.-inakt. 2-Hydroxy-2.5-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-tetrahydro-furan, 2.5-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-tetrahydro-furanol-(2), 2.5-Dimesityl-tetrahydro-furanol-(2), 2.5-dimesityltetrahydrofuran-2-ol $C_{22}H_{28}O_2$, Formel II.

Die nachstehend beschriebene Verbindung wird als (±)-4-Hydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) (Formel I) formuliert (*Lutz, Wood*, Am. Soc. **60** [1938] 229, 713).

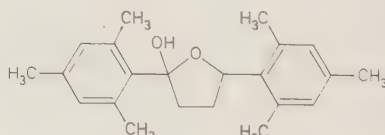
B. Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von opt.-inakt. 4-Hydroxy-2.3-epoxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) (F: 129,5°) in Äthanol an Raney-Nickel (*Lutz, Wood*, l. c. S. 231, 234). Aus (±)-4-Chlor-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) (*Lutz, Wood*, l. c. S. 715).

Krystalle (aus wss. A.); F: 132–133° [korrr.] (*Lutz, Wood*, l. c. S. 235).

Beim Behandeln mit CrO_3 in Schwefelsäure und Essigsäure ist 1.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butandion-(1.4) erhalten worden (*Lutz, Wood*, l. c. S. 235). Beim Behandeln mit PCl_5 in Chloroform entsteht 4-Chlor-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) (*Lutz, Wood*, l. c. S. 715). Beim Erhitzen mit rotem Phosphor, Jod und wasserhaltiger Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. $NaHSO_4$ bildet sich 1.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1) (F: 117,5° [korrr.] (*Lutz, Wood*, l. c. S. 715). Beim Behandeln mit Natrium und Äthanol unter Stickstoff wird 1.4-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butandiol-(1.4) (F: 185,5° [E III 6 5554]) erhalten (*Lutz, Wood*, l. c. S. 714).



I



II

2-Hydroxy-1-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1), 2-Hydroxy-1.3-dimesityl-butanon-(1) $C_{22}H_{28}O_2$, Formel III (X = H).

2-Hydroperoxy-1-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1), 2-Hydroperoxy-1.3-dimesityl-butanon-(1), 2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethylbutyrophenone $C_{22}H_{28}O_3$, Formel III (X = OH).

Bezüglich der Konstitution der beiden folgenden Stereoisomeren vgl. *Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson*, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

a) Opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) $C_{22}H_{28}O_3$ vom F: 94°.

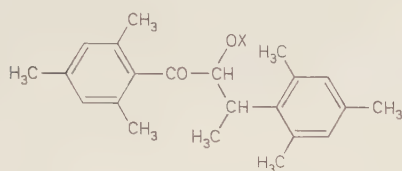
B. Neben geringen Mengen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von 1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit Methylmagnesiumjodid in Äther oder von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther, Eintragen der Reaktionsgemische in Eis und wss. HCl und Leiten von Sauerstoff durch Lösungen der Reaktionsprodukte in Petroläther bei 0° (*Fuson, Meek*, J. org. Chem. **10** [1945] 551, 554, 557).

Prismen (aus wss. Me.); F: 93–94,5°.

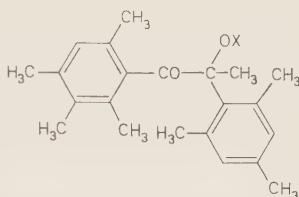
b) Opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) $C_{22}H_{28}O_3$ vom F: 119° .

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Kristalle (aus PAe.); F: 119° (Fuson, Meek, J. org. Chem. **10** [1945] 551, 554, 557).



III



IV

α' -Hydroxy- α -oxo-2.3.4.6.2'.4'.6'. α' -octamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-propanon-(1), 2.3.4.6.2'.4'.6'. α -Octamethylbenzoin $C_{22}H_{28}O_2$, Formel IV (X = H).

($\pm$)- α' -Hydroperoxy- α -oxo-2.3.4.6.2'.4'.6'. α' -octamethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroperoxy-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-propanon-(1), ($\pm$)-2-Hydroperoxy-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-2-mesityl-propanon-(1), ($\pm$)-2-hydroperoxy-2-mesityl-2',3',4',6'-tetramethylpropiophenone $C_{22}H_{28}O_3$, Formel IV (X = OH).

Eine Verbindung (F: $124,5-125^\circ$ [korr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge beim Aufbewahren von 2-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-propan-(1)-ol-(1) (F: $73-74^\circ$ [E III 7 2312]) an der Luft erhalten worden (Fuson, Sperati, Am. Soc. **63** [1941] 2643).

α' -Hydroxy- α -oxo-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-äthanon-(1), 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzoin, Isoduroin $C_{22}H_{28}O_2$ und α,α' -Dihydroxy-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-stilben, 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethylstilbendiol-(α,α') $C_{22}H_{28}O_2$.

a) ($\pm$)-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzoin, ($\pm$)-2,2',3,3',4,4',6,6'-octamethylbenzoin $C_{22}H_{28}O_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Hydrierung von 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzil in Petroläther an Platin (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

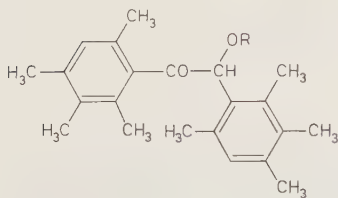
Kristalle (aus Me.); F: $117-118^\circ$ [korr.].

b) 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-*cis*-stilbendiol-(α,α'), 2,2',3,3',4,4',6,6'-octamethyl-*cis*-stilbene- α,α' -diol $C_{22}H_{28}O_2$, Formel VI.

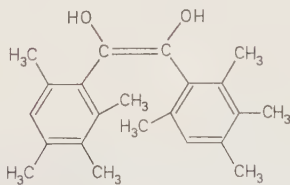
B. Durch Hydrierung von 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzil in einem Gemisch von Methanol und Essigsäure an Platin (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: $142-144^\circ$ [korr.; unter N_2].

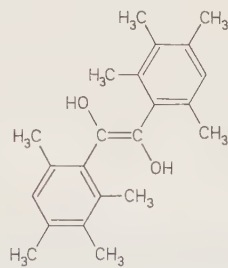
Beim Erhitzen mit Acetanhydrid wird α,α' -Diacetoxy-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-*trans*-stilben (E III 6 5669) erhalten.



V



VI



VII

c) 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-*trans*-stilbendiol-(α,α'), 2,2',3,3',4,4',6,6'-octamethyl-*trans*-stilbene- α,α' -diol $C_{22}H_{28}O_2$, Formel VII.

B. Durch Hydrierung von 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzil in Methanol an Platin

(Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Krystalle (aus Me.); F: 183—185° [korrr.; unter N_2].

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5669.

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-bis-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-2,2',3,3',4,4',6,6'-octamethyldeoxybenzoin $C_{24}H_{30}O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethyl-benzoin mit Acetanhydrid (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Krystalle (aus Me.); F: 127—129° [korrr.].

α' -Hydroxy- α -oxo-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-octamethyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-äthanon-(1), 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzoin, Duroin $C_{22}H_{28}O_2$ und α,α' -Dihydroxy-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-octamethyl-stilben, 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethylstilbendiol-(α,α') $C_{22}H_{28}O_2$.

a) ($\pm$)-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzoin, ($\pm$)-2,2',3,3',5,5',6,6'-octamethylbenzoin $C_{22}H_{28}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch Hydrierung von 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzil an Raney-Nickel bei 150°/180 at (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500). Aus 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-trans-stilbendiol-(α,α') (s. u.) beim Erwärmen mit methanol. HCl (Fu., Ke.).

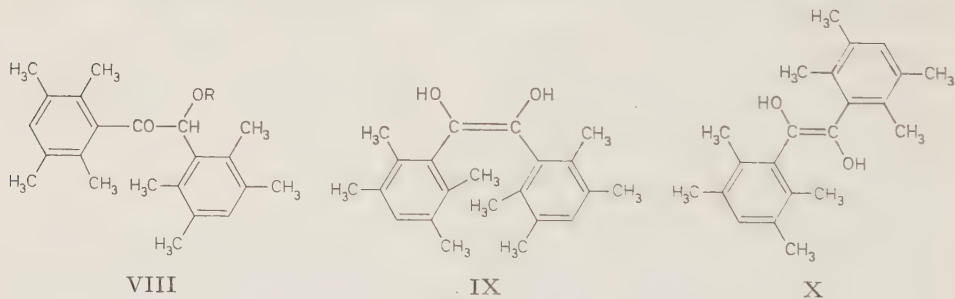
Krystalle (aus PAe.); F: 130—131° [korrr.].

b) 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-cis-stilbendiol-(α,α'), 2,2',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-cis-stilbene- α,α' -diol $C_{22}H_{28}O_2$, Formel IX.

B. Neben 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzil beim Behandeln von 2.3.5.6-Tetramethyl-benzoesäure-chlorid mit Magnesium und MgI_2 in Äther unter Stickstoff (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 167—169° [korrr.; unter N_2].

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5670.



c) 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-trans-stilbendiol-(α,α'), 2,2',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-trans-stilbene- α,α' -diol $C_{22}H_{28}O_2$, Formel X.

B. Durch Hydrierung von 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzil in Methanol an Platin (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 214—215° [korrr.; unter N_2].

Beim Erwärmen mit methanol. HCl erfolgt Umwandlung in 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzoin.

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5670.

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-octamethyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-bis-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-octamethyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octamethyldeoxybenzoin $C_{24}H_{30}O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

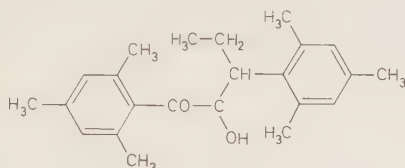
B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethyl-benzoin mit Acetanhydrid (Fuson, Kelton, Am. Soc. **63** [1941] 1500).

Krystalle (aus Me.); F: 144—145° [korrr.].

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{30}O_2$

2-Hydroxy-1-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentan, 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(1), 2-Hydroxy-1.3-dimesityl-pentanon-(1), 2-hydroxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethylvalerophenone $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XI.

Ein opt.-inakt. Präparat (Nadeln [aus PAe.]; zwischen 200° und 215° schmelzend), in dem vielleicht eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist beim Erwärmen von nicht näher bezeichnetem opt.-inakt. 2.3-Epoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (*Fuson et al.*, J. org. Chem. **10** [1945] 69, 70, 74).



XI

α' -Hydroxy- α -oxo-2.4.6-triisopropyl-bibenzyl, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-äthanon-(2), 2.4.6-Triisopropyl-benzoin $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XII ($R = H$), **α -Hydroxy- α' -oxo-2.4.6-triisopropyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-äthanon-(1), 2'.4'.6'-Triisopropyl-benzoin** $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XIII, und **α,α' -Dihydroxy-2.4.6-triisopropyl-stilben, 2.4.6-Triisopropyl-stilbendiol-(α,α')** $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XIV.

a) ($\pm$)-2.4.6-Triisopropyl-benzoin, (-)-2.4.6-triisopropylbenzoin $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XII.

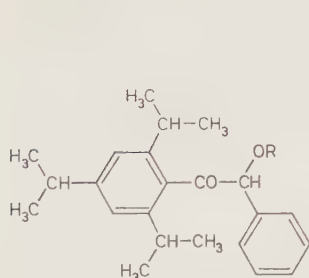
B. Aus 2.4.6-Triisopropyl-benzil durch Erwärmen mit Zink-Pulver und äthanol. HCl, durch Hydrierung an einem Kupferoxyd-Chromoxyd-Katalysator bei $150/115-140$ at sowie durch Hydrierung in Äther an Platin (*Fuson, Soper*, Am. Soc. **65** [1943] 915, 917). Durch Erhitzen von α,α' -Diacetoxy-2.4.6-triisopropyl-stilben (F: 161° [E III 6 5673]) mit wss.-methanol. HCl unter Stickstoff (*Fu., So.*, l. c. S. 917).

Krystalle (aus A.); F: $117,5-118,5^\circ$.

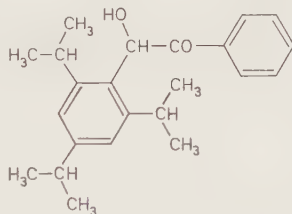
Beim Erhitzen mit Wasser, mit Pyridin und $CuSO_4$ oder mit Acetanhydrid sowie beim Behandeln mit wss.-äthanol. NaOH entsteht 2.4.6-Triisopropyl-benzil.

b) 2.4.6-Triisopropyl-stilbendiol-(α,α') $C_{23}H_{30}O_2$, Formel XIV.

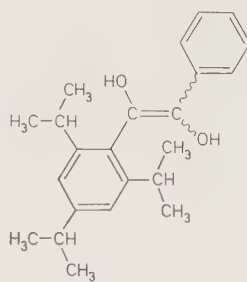
Über das Diacetyl-Derivat eines 2.4.6-Triisopropyl-stilbendiols-(α,α') s. E III 6 5673.



XII



XIII



XIV

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.4.6-triisopropyl-bibenzyl, ($\pm$)-1-Acetoxy-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.4.6-triisopropyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-2.4.6-triisopropyldeoxybenzoin $C_{25}H_{32}O_3$, Formel XII ($R = CO-CH_3$).

B. Aus ($\pm$)-2.4.6-Triisopropyl-benzoin durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin sowie durch Erhitzen mit Acetanhydrid unter Stickstoff (*Fuson, Soper*, Am. Soc. **65** [1943] 915, 917). Bildung beim Behandeln von 2.4.6-Triisopropyl-benzil mit Zink und Essigsäure: *Fuson et al.*, Am. Soc. **67** [1945] 386, 389.

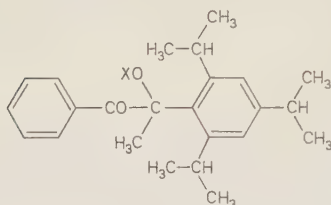
Nadeln (aus A.) (*Fu., So.*). F: $121-122^\circ$ [korr.] (*Fu. et al.*), $120-120,5^\circ$ (*Fu., So.*).

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{32}O_2$

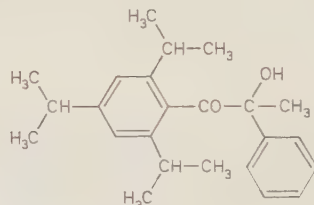
α -Hydroxy- α' -oxo- α -methyl-2.4.6-triisopropyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanon-(1), α -Methyl-2'.4'.6'-triisopropyl-benzoin $C_{24}H_{32}O_2$, Formel XV (X = H).

($\pm$)- α -Hydroperoxy- α' -oxo- α -methyl-2.4.6-triisopropyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroperoxy-1-phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanon-(1), ($\pm$)-2-hydroperoxy-2-(2.4.6-triisopropylphenyl)propiophenone $C_{24}H_{32}O_3$, Formel XV (X = OH).

Eine Verbindung (Prismen [aus PAe.]; F: 127–128° [korrr.; Zers.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Aufbewahren von 1-Phenyl-2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propen-(1)-ol-(1) (E III 7 2318) an der Luft erhalten worden (Fuson *et al.*, Am. Soc. 67 [1945] 386, 390).



XV



XVI

($\pm$)- α -Hydroxy- α' -oxo- α -methyl-2'.4'.6'-triisopropyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-2-phenyl-1-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propan, ($\pm$)-2-Hydroxy-2-phenyl-1-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanon-(1), ($\pm$)- α -Methyl-2.4.6-triisopropyl-benzoin, ($\pm$)-2-hydroxy-2',4',6'-triisopropyl-2-phenylpropiophenone $C_{24}H_{32}O_2$, Formel XVI.

B. Durch Erwärmen von 2.4.6-Triisopropyl-benzil mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Fuson *et al.*, J. org. Chem. 10 [1945] 69, 70, 73).

Kristalle (aus wss. A.); F: 98–100°.

14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{36}O_2$

α' -Hydroxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.4.6-triäthyl-phenyl]-äthanon-(1), 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzoin $C_{26}H_{36}O_2$ und α,α' -Dihydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-stilben, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-stilbendiol-(α,α') $C_{26}H_{36}O_2$.

a) ($\pm$)-2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzoin, ($\pm$)-2,2',4,4',6,6'-hexaethylbenzoin $C_{26}H_{36}O_2$, Formel I (X = H).

B. Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-cis-stilbendiol-(α,α') (s. u.) beim Erwärmen mit methanol. HCl (Fuson, Corse, McKeever, Am. Soc. 61 [1939] 2010, 2012).

Kristalle (aus PAe.); F: 64–65,5°.

b) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-cis-stilbendiol-(α,α'), 2,2',4,4',6,6'-hexaethyl-cis-stilbene- α,α' -diol $C_{26}H_{36}O_2$, Formel II (X = H).

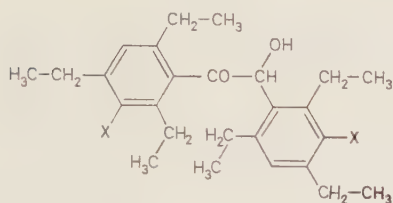
B. Durch Hydrierung von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzil in Petroläther an Platin innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde (Fuson, Corse, McKeever, Am. Soc. 61 [1939] 2010, 2012). Neben 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzil beim Behandeln von 2.4.6-Triäthyl-benzoesäure-chlorid mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol unter Stickstoff (Fu., Co., McK., l. c. S. 2011).

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 149–151° [Zers.; in offener Kapillare], 154–155,5° [in geschlossener Kapillare unter N_2] (Fu., Co., McK.). In kalter wss. Natronlauge fast unlöslich (Fu., Co., McK.).

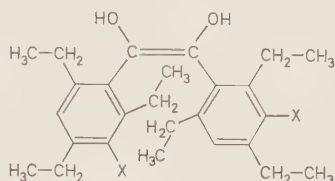
Beim Erwärmen mit methanol. HCl entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzoin (Fu., Co., McK.). Beim Schütteln mit Methanol und Platin in Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt Isomerisierung zu 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-trans-stilbendiol-(α,α') (Fuson *et al.*, Am. Soc. 62 [1940] 2091, 2094). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet sich α,α' -Di-acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-trans-stilben [E III 6 5675] (Fu., Co., McK.). Beim Er-

hitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin werden α,α' -Dibenzoyloxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-*cis*-stilben und α,α' -Dibenzoyloxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-*trans*-stilben erhalten (*Fu., Co., McK.*).

Dibenzoyl-Derivat (F: 124–124,5°): *Fu., Co., McK.*, l. c. S. 2012; Diacetyl-Derivat s. E III 6 5675.



I



II

c) **2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-*trans*-stilbendiol-(α,α')**, 2,2',4,4',6,6'-hexaethyl-*trans*-stilbene- α,α' -diol $C_{26}H_{36}O_2$, Formel III (X = H).

B. Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-*cis*-stilbendiol-(α,α') beim Schütteln mit Methanol und Platin in Wasserstoff-Atmosphäre (*Fuson et al.*, Am. Soc. **62** [1940] 2091, 2094). Durch Hydrierung (15 h) von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthyl-benzil in Methanol an Platin (*Fu. et al.*, l. c. S. 2093).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 181,5–183,5°.

Dibenzoyl-Derivat (F: 234–236° [korrr.]): *Fu. et al.*, l. c. S. 2093; Diacetyl-Derivat s. E III 6 5675.

3.3'-Dibrom- α' -hydroxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[3-brom-2.4.6-triäthyl-phenyl]-äthanon-(1), 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-benzoin $C_{26}H_{34}Br_2O_2$, Formel I (X = Br), und **3.3'-Dibrom- α,α' -dihydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-stilben**, 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-stilbendiol-(α,α') $C_{26}H_{34}Br_2O_2$, Formeln II und III (X = Br).

a) **3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-*cis*-stilbendiol-(α,α')**, 3,3'-dibromo-2,2',4,4',6,6'-hexaethyl-*cis*-stilbene- α,α' -diol $C_{26}H_{34}Br_2O_2$, Formel II (X = Br).

B. Durch Behandeln von 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-benzil mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol unter Stickstoff (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

Krystalle (aus PAe.); F: 138–139° [korrr.; unter N_2].

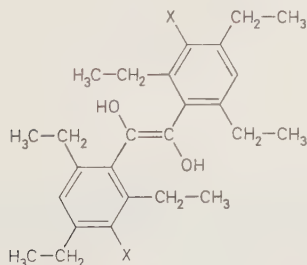
Diacetyl-Derivat s. E III 6 5675.

b) **3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-*trans*-stilbendiol-(α,α')**, 3,3'-dibromo-2,2',4,4',6,6'-hexaethyl-*trans*-stilbene- α,α' -diol $C_{26}H_{34}Br_2O_2$, Formel III (X = Br).

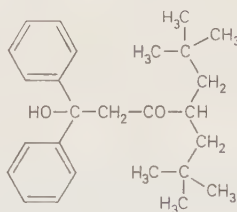
B. Durch Hydrierung von 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthyl-benzil in Methanol an Platin während mehrerer Stunden (*Fuson, Scott, Lindsey*, Am. Soc. **63** [1941] 1679, 1681).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 179,5–180,5° [korrr.; unter N_2].

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5675.



III



IV

7-Hydroxy-5-oxo-2.2-dimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptan, 7-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptanon-(5), *1-hydroxy-6,6-dimethyl-4-neopentyl-1,1-diphenyl-heptan-3-one* $C_{26}H_{36}O_2$, Formel IV.

B. Durch Behandlung von 2.2-Dimethyl-4-neopentyl-hexanon-(5) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Benzophenon (Whitmore, Lester, Am. Soc. **64** [1942] 1251, 1252).

F: 87–88°.

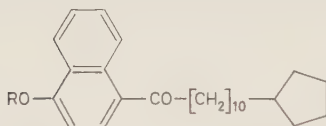
Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung ist eine als 7-Chlor-2.2-dimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptanon-(5) angesehene Verbindung (E III 7 2322) erhalten worden.

11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-undecanon-(11) $C_{26}H_{36}O_2$, Formel V (R = H).

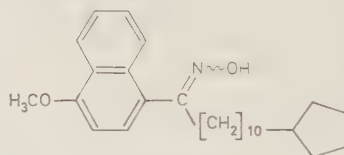
11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-undecanon-(11), *11-cyclopentyl-4'-methoxy-1'-undecanonaphthone* $C_{27}H_{38}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11)-chlorid mit 1-Methoxy-naphthalin und AlCl₃ in Nitrobenzol (Buu-Hoi, Cagniant, R. **67** [1948] 53, 62).

Prismen (aus A.); F: 44°. Kp₄: 282–287°.



V



VI

11-Hydroxyimino-1-cyclopentyl-11-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-undecanon-(11)-oxim, *11-cyclopentyl-4'-methoxy-1'-undecanonaphthone oxime* $C_{27}H_{39}NO_2$, Formel VI.

B. Aus 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-undecanon-(11) (Buu-Hoi, Cagniant, R. **67** [1948] 53, 62).

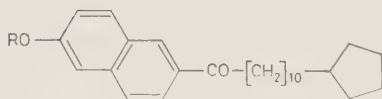
Nadeln (aus A.); F: 86°.

11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-undecanon-(11) $C_{26}H_{36}O_2$, Formel VII (R = H).

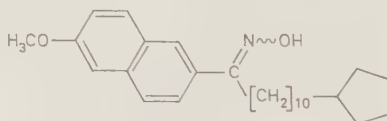
11-Oxo-1-cyclopentyl-11-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-undecanon-(11), *11-cyclopentyl-6'-methoxy-2'-undecanonaphthone* $C_{27}H_{38}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11)-chlorid mit 2-Methoxy-naphthalin und AlCl₃ in Nitrobenzol (Buu-Hoi, Cagniant, R. **67** [1948] 53, 57, 62).

Nadeln (aus A.); F: 87°. Kp₃: 270–275°.



VII



VIII

11-Hydroxyimino-1-cyclopentyl-11-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-undecan, 1-Cyclopentyl-11-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-undecanon-(11)-oxim, *11-cyclopentyl-6'-methoxy-2'-undecanonaphthone oxime* $C_{27}H_{39}NO_2$, Formel VIII.

B. Aus 1-Cyclopentyl-11-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-undecanon-(11) (Buu-Hoi, Cagniant, R. **67** [1948] 53, 63).

Nadeln (aus A.); F: 97°.

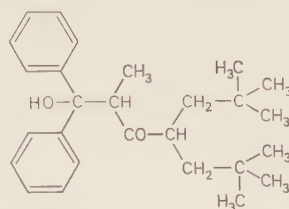
15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{38}O_2$

(±)-7-Hydroxy-5-oxo-2.2.6-trimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptan, (±)-7-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptanon-(5), (±)-1-hydroxy-2,6,6-trimethyl-4-neopentyl-1,1-diphenylheptan-3-one $C_{27}H_{38}O_2$, Formel IX.

B. Durch Behandlung von 2.2-Dimethyl-4-neopentyl-heptanon-(5) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Benzophenon (Whitmore, Lester, Am. Soc. **64** [1942] 1251, 1252).

F: 122–123°.

Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung ist eine als 7-Chlor-2.2.6-trimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptanon-(5) angesehene Verbindung (E III 7 2322) erhalten worden.



IX

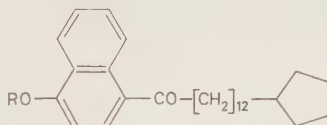
16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{40}O_2$

13-Oxo-1-cyclopentyl-13-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-tridecan, 1-Cyclopentyl-13-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-tridecanon-(13) $C_{28}H_{40}O_2$, Formel X (R = H).

13-Oxo-1-cyclopentyl-13-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-tridecan, 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-tridecanon-(13), 13-cyclopentyl-4'-methoxy-1'-tridecanonaphthone $C_{28}H_{40}O_2$, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-Cyclopentyl-tridecansäure-(13)-chlorid mit 1-Methoxynaphthalin und AlCl₃ in Nitrobenzol (Buu-Hoi, Cagniant, R. **67** [1948] 53, 62).

Nadeln (aus A.); F: 40–41°. Kp₃: 285–290°.



X

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{40}O_2$.

(10S)-3I-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]- (5cH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[(S)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-5β-gonan, 3α-Hydroxy-20β_F-methyl-21-phenyl-5β-pregnanon-(21), 3α-Hydroxy-22-phenyl-23.24-dinor-5β-cholanon-(22), 3α-hydroxy-20β_F-methyl-21-phenyl-5β-pregnan-21-one $C_{28}H_{40}O_2$, Formel XI (R = H).

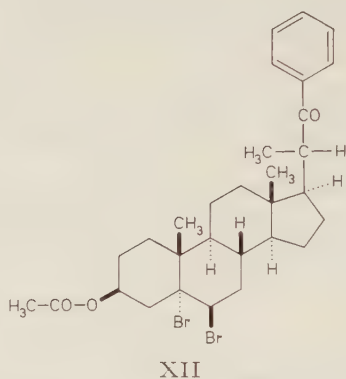
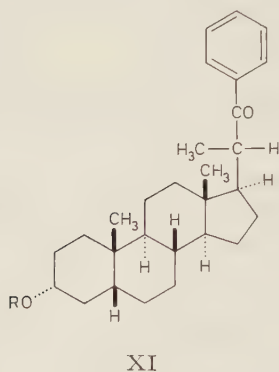
Ein Präparat (Krystalle [aus Me.] mit 0,5 Mol Methanol; F: 150–155°; [α]_D²⁵: +52,5° [Dioxan; c = 1]) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erwärmen des aus 3α-Formyloxy-23.24-dinor-5β-cholansäure-(22) mit Hilfe von SOCl₂ hergestellten Säurechlorids mit Diphenylcadmium in Äther und Benzol, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH erhalten worden (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{42}O_3$.

(10S)-3I-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]- (5cH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Acetoxy-20β_F-methyl-21-phenyl-5β-pregnanon-(21), 3α-Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-5β-cholanon-(22), 3α-acetoxy-20β_F-methyl-21-phenyl-5β-pregnan-21-one $C_{30}H_{42}O_3$, Formel XI (R = CO-CH₃).

Ein Präparat (Krystalle; F: 174,5–180°; [α]_D²⁵: +57,5° [Dioxan; c = 1]) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erhitzen des im vorangehenden Artikel be-

schriebenen Keton-Präparats mit Essigsäure und Acetanhydrid erhalten worden (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).



5.6-Dibrom-3-acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-hexadeca-hydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{40}Br_2O_3$.

(10*R*)-5*t*.6*c*-Dibrom-3*c*-acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 5.6β-Dibrom-3β-acetoxy-10.13-dimethyl-17β-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-5α-gonan, 5.6β-Dibrom-3β-acetoxy-20β_F-methyl-21-phenyl-5α-pregnanon-(21), 5.6β-Dibrom-3β-acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-5α-cholanon-(22), 3β-acetoxy-5,6β-dibromo-20β_F-methyl-21-phenyl-5α-pregnan-21-one $C_{30}H_{40}Br_2O_3$, Formel XII.

Die Zuordnung der Konfiguration an den C-Atomen 5 und 6 ist im Hinblick auf die Konfiguration des in ähnlicher Weise hergestellten 5.6β-Dibrom-5α-cholestanols-(3β) (E III 6 2149) erfolgt.

B. Durch Behandeln von 3β-Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit Brom in Chloroform (Cole, Julian, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1372).

Tafeln (aus Acn.); F: 170–171°.

Beim Erwärmen mit Zink-Pulver, Essigsäure und Äther wird 3β-Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) erhalten.

17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{42}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{29}H_{42}O_2$.

(10*S*)-3*t*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[(*R*)-3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-5β-gonan, 3α-Hydroxy-23-phenyl-24-nor-5β-cholanon-(23), 3α-hydroxy-23-phenyl-24-nor-5β-cholan-23-one $C_{29}H_{42}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3α-Formyloxy-24-nor-5β-cholansäure-(23)-chlorid mit Di-phenylcadmium in Äther und Benzol, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).

Krystalle (aus Me.); F: 121,5–123°. $[\alpha]_D^{25}$: +27,5° [Dioxan; c = 1].

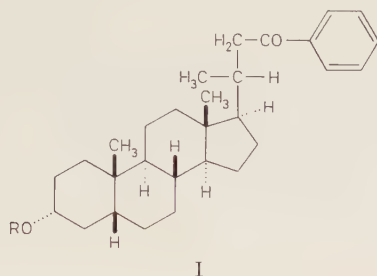
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{31}H_{44}O_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Acetoxy-23-phenyl-24-nor-5β-cholanon-(23), 3α-acetoxy-23-phenyl-24-nor-5β-cholan-23-one $C_{31}H_{44}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3α-Hydroxy-23-phenyl-24-nor-5β-cholanon-(23) mit Essigsäure

und Acetanhydrid (*Hoehn, Moffett*, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).

Kristalle (aus Me.); F: 95–99°. $[\alpha]_D^{25}$: +45° [Dioxan; c = 1].



18. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{44}O_2$

4-Hydroxy-3-stearoyl-biphenyl, 1-[4-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-octadecanon-(1), 6-Hydroxy-3-phenyl-stearophenon, 2'-hydroxy-5'-phenyloctadecanophenone
 $C_{30}H_{44}O_2$, Formel II (R = H).

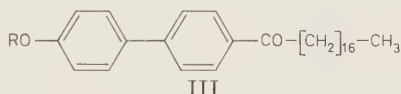
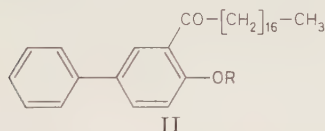
B. Neben 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-yl-(4)]-octadecanon-(1) aus 4-Stearoyloxy-biphenyl (*McCorkle*, Iowa Coll. J. **14** [1939] 64).

F: 63–64°.

4-Methoxy-3-stearoyl-biphenyl, 1-[4-Methoxy-biphenyl-yl-(3)]-octadecanon-(1), 6-Methoxy-3-phenyl-stearophenon, 2'-methoxy-5'-phenyloctadecanophenone
 $C_{31}H_{46}O_2$, Formel II (R = CH₃).

B. Aus Stearonitril und 4-Methoxy-biphenyl-yl-(3)-magnesium-bromid (*McCorkle*, Iowa Coll. J. **14** [1939] 64, 65). Aus 1-[4-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-octadecanon-(1) und Dimethylsulfat (*McC.*).

F: 53–54°.



4'-Hydroxy-4-stearoyl-biphenyl, 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-yl-(4)]-octadecanon-(1), 4-[4-Hydroxy-phenyl]-stearophenon, 4'-(p-hydroxyphenyl)octadecanophenone
 $C_{30}H_{44}O_2$, Formel III (R = H).

B. Neben 1-[4-Hydroxy-biphenyl-yl-(3)]-octadecanon-(1) aus 4-Stearoyloxy-biphenyl (*McCorkle*, Iowa Coll. J. **14** [1939] 64).

F: 141–142°.

4'-Methoxy-4-stearoyl-biphenyl, 1-[4'-Methoxy-biphenyl-yl-(4)]-octadecanon-(1), 4-[4-Methoxy-phenyl]-stearophenon, 4'-(p-methoxyphenyl)octadecanophenone
 $C_{31}H_{46}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Aus 4-Methoxy-biphenyl und Stearoylchlorid (*McCorkle*, Iowa Coll. J. **14** [1939] 64, 65). Aus 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-yl-(4)]-octadecanon-(1) und Dimethylsulfat (*McC.*).

F: 116–117°.

Abbau zu Terephthalsäure: *McC.*

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{44}O_2$.

a) (10*S*)-3*H*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Hydroxy-10.13-dimethyl-17*β*-[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-5*β*-gonan, 3*α*-Hydroxy-24-phenyl-5*β*-cholanon-(24), 3*α*-hydroxy-24-phenyl-5*β*-cholan-24-one $C_{30}H_{44}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3*α*-Formyloxy-5*β*-cholansäure-(24)-chlorid mit Diphenyl-

cadmium in Äther und Benzol, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).

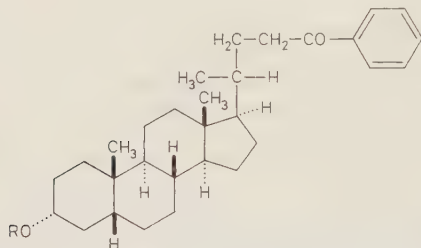
Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 146–147°; $[\alpha]_D^{25}$: +40° [Dioxan; c = 1] (Hoehn, Mo., l. c. S. 742).

b) (10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(5H.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[(R)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-5α-gonan, 3β-Hydroxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24), 3β-hydroxy-24-phenyl-5α-cholan-24-one $C_{30}H_{44}O_2$, Formel V (R = H).

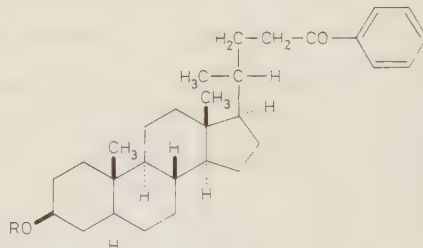
B. Durch Erwärmen von 3β-Acetoxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24) mit methanol. KOH (Ercoli, D'Alò, Farmaco **1** [1946] 313, 318).

Krystalle (aus Ae. + A.); F: 174–175° [unkorr.].

Semicarbazon s. u.



IV



V

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{32}H_{46}O_3$.

a) (10S)-3t-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(5tH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3α-Acetoxy-24-phenyl-5β-cholanon-(24), 3α-acetoxy-24-phenyl-5β-cholan-24-one $C_{32}H_{46}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3α-Hydroxy-24-phenyl-5β-cholanon-(24) mit Essigsäure und Acetanhydrid (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742).

Krystalle; F: 171–172°. $[\alpha]_D^{25}$: +60° [Dioxan; c = 1].

b) (10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(5tH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24), 3β-acetoxy-24-phenyl-5α-cholan-24-one $C_{32}H_{46}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3β-Hydroxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24) mit Acetanhydrid und Pyridin (Ercoli, D'Alò, Farmaco **1** [1946] 313, 318). Durch Behandeln des aus 3β-Acetoxy-5α-cholansäure-(24) mit Hilfe von SOCl₂ hergestellten Säurechlorids mit Phenylzinkbromid in Äther und Toluol (Er., D'Alò).

Krystalle (aus A.); F: 148–149° [unkorr.].

Beim Erwärmen mit Natrium und Propanol-(1) ist (24Ξ)-24-Phenyl-5α-cholandi-ol-(3β.24) (F: 206° [E III 6 5568]) erhalten worden.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{31}H_{47}N_3O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-4-semicarbazono-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(5tH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24)-semicarbazon, 3β-hydroxy-24-phenyl-5α-cholan-24-one semicarbazone $C_{31}H_{47}N_3O_2$, Formel VI.

B. Aus 3β-Hydroxy-24-phenyl-5α-cholanon-(24) (Ercoli, D'Alò, Farmaco **1** [1946] 313, 318).

Krystalle (aus wss. A.); F: 194–197° [unkorr.; Zers.].

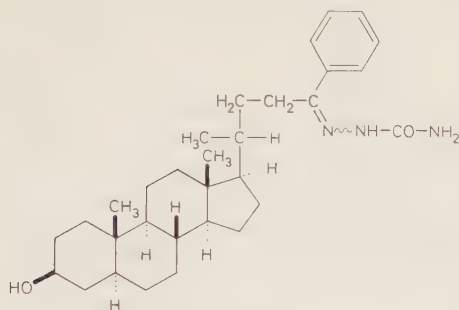
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-brom-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{45}BrO_3$.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:3*E*)-3-brom-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]--(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, (23*E*)-23-Brom-3*β*-acetoxy-24-phenyl-5*α*-cholanon-(24), (23*E*)-3*β*-acetoxy-23-bromo-24-phenyl-5*α*-cholan-24-one $C_{32}H_{45}BrO_3$, Formel VII (X = Br), vom F: 196°.

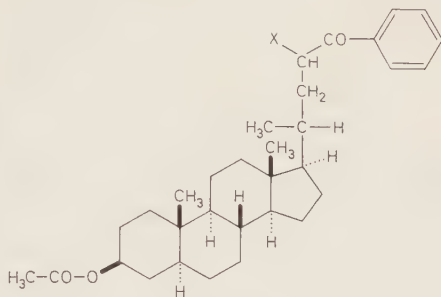
B. Durch Behandeln von 3*β*-Acetoxy-24-phenyl-5*α*-cholanon-(24) mit Brom in Essigsäure (Ercoli, D'Alò, Farmaco 1 [1946] 313, 319).

F: 194—196° [unkorr.].

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver, Natriumacetat und Essigsäure wird 3*β*-Acetoxy-24-phenyl-5*α*-cholanon-(24) erhalten.



VI



VII

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-jod-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{45}IO_3$.

(10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(1*R*:3*E*)-3-jod-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]--(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, (23*E*)-23-Jod-3*β*-acetoxy-24-phenyl-5*α*-cholanon-(24), (23*E*)-3*β*-acetoxy-23-iodo-24-phenyl-5*α*-cholan-24-one $C_{32}H_{45}IO_3$, Formel VII (X = I), vom F: 200°.

B. Durch Erwärmen der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit KI in Äthanol (Ercoli, D'Alò, Farmaco 1 [1946] 313, 319).

Krystalle (aus A.); F: 195—200° [unkorr.].

19. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{32}H_{48}O_2$

***α*'-Hydroxy-*α*-oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-äthanon-(1), 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzoin** $C_{32}H_{48}O_2$ und ***α,α'*-Di-*α*'-hydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-stilben, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-stilbendiol-(*α,α'*)** $C_{32}H_{48}O_2$.

a) (±)-2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzoin, (±)-2,2',4,4',6,6'-hexaisopropylbenzoin $C_{32}H_{48}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-*cis*-stilbendiol-(*α,α'*) (s. u.) beim Erwärmen mit methanol. HCl (Fuson, Horning, Am. Soc. 62 [1940] 2962, 2963). Durch Behandeln einer Lösung von 2.2-Bis-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-vinylalkohol (E III 7 2328) in Chloroform mit Ozon und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Wasser (Fuson, Chadwick, Ward, Am. Soc. 68 [1946] 389, 391).

Krystalle (aus Me.) (Fu., Ho.). F: 126,5—127,5° (Fu., Ho.), 125—126° (Fu., Ch., Ward, l. c. S. 391).

Beim Erwärmen mit äthanol. KOH entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzil (Fu., Ch., Ward).

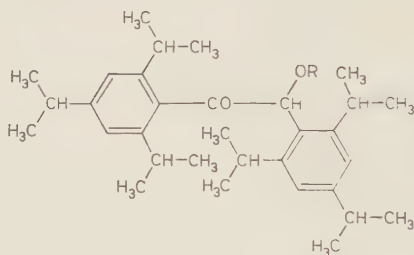
b) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-*cis*-stilbendiol-(*α,α'*), 2,2',4,4',6,6'-hexaisopropyl-*cis*-stilbene-*α,α'*-diol $C_{32}H_{48}O_2$, Formel IX (R = CH(CH₃)₂).

B. Durch Behandeln von 2.4.6-Triisopropyl-benzoesäure-chlorid mit Magnesium und

MgI_2 in Äther und Benzol unter Stickstoff (*Fuson, Horning*, Am. Soc. **62** [1940] 2962, 2963).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 175–176° [unter N_2]. In Methanol und Äther leicht löslich, in wss. Alkalilaugen fast unlöslich.

Beim Erwärmen mit methanol. HCl bildet sich 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzoin. Beim Schütteln mit Methanol und Platin in Wasserstoff-Atmosphäre entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-*trans*-stilbendiol-(α,α') (s. u.). Beim Aufbewahren an der Luft, beim Behandeln mit wss. H_2O_2 sowie beim Behandeln mit wss. NaOI ist 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzil erhalten worden. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet sich α,α' -Diacetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-*trans*-stilben; beim Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht α,α' -Diacetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-*cis*-stilben (E III 6 5681).



VIII

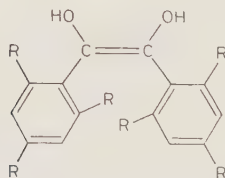
c) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-*trans*-stilbendiol-(α,α'), 2,2',4,4',6,6'-hexaisopropyl-*trans*-stilbene- α,α' -diol $C_{32}H_{48}O_2$, Formel X (R = $CH(CH_3)_2$).

B. Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-*cis*-stilbendiol-(α,α') (S. 1443) beim Schütteln mit Methanol und Platin in Wasserstoff-Atmosphäre (*Fuson, Horning*, Am. Soc. **62** [1940] 2962, 2963). Durch Hydrierung von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzil in Methanol an Platin (*Fu., Ho.*).

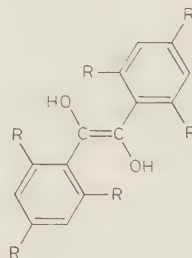
Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 259–260,5° [unter N_2]. In Methanol und Äther schwer löslich; in wss. Alkalilaugen fast unlöslich.

An der Luft beständig. Beim Behandeln mit wss. NaOI oder mit wss.-äthanol. NaOH und wss. H_2O_2 entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzil.

Diacetyl-Derivat s. E III 6 5681.



IX



X

($\pm$)- α' -Acetoxy- α -oxo-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Acetoxy-1.2-bis-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)- α -Acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-desoxybenzoin, ($\pm$)- α -acetoxy-2,2',4,4',6,6'-hexaisopropyldeoxybenzoin $C_{34}H_{50}O_3$, Formel VIII (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von (+)-2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzoin mit Acetanhydrid (*Fuson, Horning*, Am. Soc. **62** [1940] 2962, 2963).

Krystalle (aus Me.); F: 114–115,5°.

20. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{34}H_{52}O_2$

3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-2-[α -hydroxy-benzyl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{34}H_{52}O_2$.

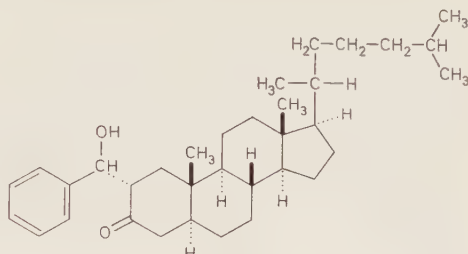
(10*S*)-3-Oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-2*t*-[(Ξ)- α -hydroxy-benzyl]-(5*tt*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Oxo-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-1.5-dimethyl-hexyl]-2 α -[(Ξ)- α -hydroxy-benzyl]-5 α -gonan, 2 α -[(Ξ)- α -Hydroxy-benzyl]-5 α -cholestanon-(3), 2 α -((Ξ)- α -hydroxybenzyl)-5 α -cholestan-3-one $C_{34}H_{52}O_2$, Formel XI, vom F: 186°.

Konstitution und Konfiguration:
Barton *et al.*, Soc. **1960** 1297, 1310.

B. Neben zwei als 2-[Benzyliden-(ξ)]-5 α -cholestanon-(3) oder (und) als 4-[Benzyliden-(ξ)]-5 α -cholestanon-(3) zu formulierenden Verbindungen (F: 146° bzw. F: 128°) bei 85-stdg. Behandeln von 5 α -Cholestanon-(3) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. NaOH (Goldberg, Kirchensteiner, Helv. **26** [1943] 288, 299, 300).

Krystalle (aus Me. + Bzl. oder aus E.); F: 188–190° (Ba. *et al.*), 184–186° [korrr.] (Go., Ki.). [α]_D: –71° [CHCl₃; c = 1] (Ba. *et al.*).

[Blazek]



XI

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$

2-Hydroxy-9-oxo-fluoren, 2-Hydroxy-fluorenon-(9), 2-hydroxyfluoren-9-one $C_{13}H_8O_2$.
Formel I (R = H) (H 188; E II 212).

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(2) oder von 4'-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(2) mit kalter konz. Schwefelsäure (Huntress, Seikel, Am. Soc. **61** [1939] 816, 820, 821; vgl. E II 212). Durch Erhitzen einer aus 2-Amino-fluorenon-(9) in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung mit wss. H_2SO_4 (Patriziotti, An. Assoc. quim. arg. **22** [1934] 24, 25; vgl. H 188). Durch Erhitzen von 9-Oxo-2-benzoyl-fluorensulfonsäure-(7) mit KOH bis auf 270° (Dziewonski, Reicher, Bl. Acad. polon. [A] **1931** 643, 647).

Rote Nadeln (aus wss. Eg.) (Dz., Rei.). F: 207° (Dz., Rei.), $206,5^\circ$ [unkorr.] (Hu., Sei.).

Beim Behandeln mit NaN_3 und Schwefelsäure sind geringe Mengen 3-Hydroxy-6-oxo-5,6-dihydro-phenanthridin und 8-Hydroxy-6-oxo-5,6-dihydro-phenanthridin erhalten worden (Walls, Soc. **1935** 1405, 1408, 1409). Beim Erhitzen mit KOH (Dz., Rei.) oder mit einer Suspension von KOH in Diphenyläther (Hu., Sei.) entsteht 4-Hydroxy-biphenyl-carbonsäure-(2). Beim Behandeln mit Trichloressigsäure-hydroxymethylamid und konz. Schwefelsäure bildet sich 7-Hydroxy-2-[trichloracetamino-methyl]-fluorenon-(9) (de Diesbach, Helv. **23** [1940] 1232, 1243).

2-Methoxy-9-oxo-fluoren, 2-Methoxy-fluorenon-(9), 2-methoxyfluoren-9-one $C_{14}H_{10}O_2$.
Formel I (R = CH_3) (H 188).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-fluoren mit $Na_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (Krüger, B. **69** [1936] 107, 113).

Orangerote Nadeln (aus A.), F: 78° .

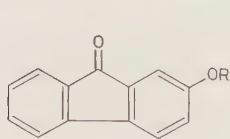
Oxim s. S. 1447.

2-Allyloxy-9-oxo-fluoren, 2-Allyloxy-fluorenon-(9), 2-(allyloxy)fluoren-9-one $C_{16}H_{12}O_2$.
Formel I (R = $CH_2-CH=CH_2$).

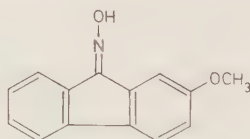
B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-fluorenon-(9) mit Allylbromid und äthanol. KOH (Bergmann, Berlin, Am. Soc. **62** [1940] 316).

Krystalle (aus PAe. + Acn.); F: $84-85^\circ$.

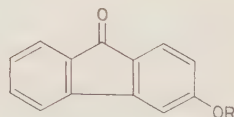
Beim Erhitzen auf 200° und anschliessenden Destillieren unter 0,05 Torr bildet sich eine Molekülverbindung (F: $125-126^\circ$) aus 2-Hydroxy-1-allyl-fluorenon-(9) und 2-Hydroxy-3-allyl-fluorenon-(9), die bei der Hydrierung in siedendem Propanol-(1) an Palladium 2-Hydroxy-1-propyl-fluorenon-(9) und 2-Hydroxy-3-propyl-fluorenon-(9) liefert.



I



II



III

2-Acetoxy-9-oxo-fluoren, 2-Acetoxy-fluorenon-(9), 2-acetoxyfluoren-9-one $C_{15}H_{10}O_3$. Formel I (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 2-Hydroxy-fluorenon-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Claborn, Haller, Am. Soc. **59** [1937] 1055). Durch Erhitzen von 9-Oxo-fluorendiazonium-(2)-chlorid mit Essigsäure bis auf Siedetemperatur (Cl., Ha.).

Krystalle (aus A.); F: 157° (Cl., Ha.).

Beim Erwärmen mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf 80° ist 2-Hydroxy-1-acetyl-fluorenon-(9),

beim Erhitzen mit AlCl_3 in Nitrobenzol auf 115° ist eine Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (?) vom F: 249° erhalten worden (*Bergmann, Berlin, Am. Soc.* **62** [1940] 316).

2-Methoxy-9-hydroxyimino-fluoren, 2-Methoxy-fluorenon-(9)-oxim, 2-methoxyfluoren-9-one oxime $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Formel II.

B. Aus 2-Methoxy-fluorenon-(9) (*Kruber, B.* **69** [1936] 107, 114).

Gelbe Blättchen (aus A.); F: 174° .

3-Hydroxy-9-oxo-fluoren, 3-Hydroxy-fluorenon-(9), 3-hydroxyfluoren-9-one $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, Formel III (R = H) (H 188; E II 213).

B. Durch Erhitzen von 2,4'-Dichlor-benzophenon mit wss. NaOH und Eisen-Pulver auf 250° (*Dow Chem. Co., U.S.P.* **2377751** [1940]). Durch Erhitzen von 3-Methoxy-fluorenon-(9) mit wss. NaOH auf $250-260^\circ$ (*I.G. Farbenind., D.R.P.* **727869** [1939]; *D.R.P. Org. Chem.* **6** 1898).

Krystalle (aus A.); F: 232° (*I.G. Farbenind.*).

3-Methoxy-9-oxo-fluoren, 3-Methoxy-fluorenon-(9), 3-methoxyfluoren-9-one $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Formel III (R = CH_3) (H 189).

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-fluorenon-(9) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Bardout, An. Assoc. quim. arg.* **22** [1934] 123, 130; vgl. H 189). Herstellung aus 2'-Amino-4-methoxy-benzophenon (vgl. H 189): *Lifschitz, R.* **54** [1935] 397, 404.

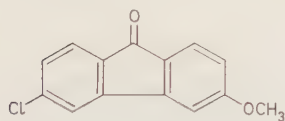
Gelbe Blättchen (aus Bzl. + PAe.); F: $96-97^\circ$ (Ba.).

Überführung in Fluorenol-(3) durch Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit wss. HI und rotem Phosphor: *Lothrop, Am. Soc.* **61** [1939] 2115, 2117.

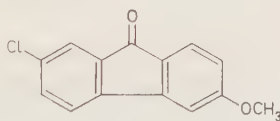
6-Chlor-3-methoxy-9-oxo-fluoren, 6-Chlor-3-methoxy-fluorenon-(9), 3-chloro-6-methoxyfluoren-9-one $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_2$, Formel IV.

B. Aus 4'-Chlor-2'-benzolsulfonylamino-4-methoxy-benzophenon über 4'-Chlor-2'-amino-4-methoxy-benzophenon und die entsprechende Diazonium-Verbindung (*Gen. Aniline & Film Corp., U.S.P.* **2193678** [1939]).

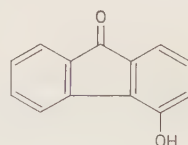
Gelbe Nadeln (aus A.); F: 178° .



IV



V



VI

7-Chlor-3-methoxy-9-oxo-fluoren, 7-Chlor-3-methoxy-fluorenon-(9), 2-chloro-6-methoxyfluoren-9-one $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_2$, Formel V.

B. Aus 5'-Chlor-2'-benzolsulfonylamino-4-methoxy-benzophenon über 5'-Chlor-2'-amino-4-methoxy-benzophenon und die entsprechende Diazonium-Verbindung (*Gen. Aniline & Film Corp., U.S.P.* **2193678** [1939]).

Gelbe Prismen (aus A.); F: $159-160^\circ$.

4-Hydroxy-9-oxo-fluoren, 4-Hydroxy-fluorenon-(9), 4-hydroxyfluoren-9-one $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, Formel VI (H 189).

B. Durch 20-stdg. Erhitzen von 6-Methoxy-biphenyl-carbonitril-(2) mit Essigsäure und wss. HBr auf 160° (*Richtzenhain, Nippus, B.* **77/79** [1944/46] 566, 571).

F: 249° .

3-Hydroxy-1-oxo-phenalen, 3-Hydroxy-phenalenon-(1) $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, Formel VII (R = H), s. E III 7 3803.

3-Äthoxy-1-oxo-phenalen, 3-Äthoxy-phenalenon-(1), 3-ethoxyphenalen-1-one $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel VII (R = C_2H_5) (E I 576; dort als Äthyläther des Oxy-oxo-perinaphthindens bezeichnet).

F: $147-148^\circ$ (*Koelsch, Rosenwald, J. org. Chem.* **3** [1938] 462).

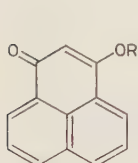
Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther ist eine vermutlich als 7-Äthoxy-1-phenyl-phenalenol-(9) oder 7-Äthoxy-9-oxo-1-phenyl-9.9a-dihydro-phenalen zu formulierende Verbindung (F: 156–157° [E III 6 5838]) erhalten worden.

2-Hydroxy-1-oxo-phenalen, 2-Hydroxy-phenalenon-(1) $C_{13}H_8O_2$, Formel VIII (R = H), s. E III 7 3802.

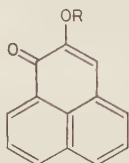
2-Acetoxy-1-oxo-phenalen, 2-Acetoxy-phenalenon-(1), 2-acetoxyphenalen-1-one $C_{15}H_{10}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 2-Hydroxy-phenalenon-(1) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Eistert, Selzer, B. 96 [1963] 315, 318).

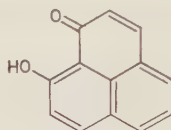
Gelbe Krystalle (aus wss. Eg. oder Me.); F: 183,5–185,5° [korrt.] (Fieser, Newton, Am. Soc. 64 [1942] 917, 920), 181–183° (Ei., Se.).



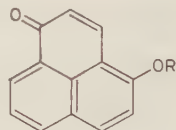
VII



VIII



IX



X

9-Hydroxy-1-oxo-phenalen, 9-Hydroxy-phenalenon-(1), 9-hydroxyphenalen-1-one $C_{13}H_8O_2$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen von 1*t*-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) mit $AlCl_3$ in Benzol (Koelsch, Anthes, J. org. Chem. 6 [1941] 558, 563).

Goldglänzende Krystalle; F: 200–201°.

Bildung von Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3) beim Abbau mit Hilfe von $KMnO_4$; Koe., An.

Lösungen in konz. Schwefelsäure fluorescieren grün.

Natrium-Salz. In Wasser löslich.

4-Hydroxy-1-oxo-phenalen, 4-Hydroxy-phenalenon-(1) $C_{13}H_8O_2$, Formel X (R = H).

4-Methoxy-1-oxo-phenalen, 4-Methoxy-phenalenon-(1), 4-methoxyphenalen-1-one $C_{14}H_{10}O_2$, Formel X (R = CH₃).

Diese Konstitution kommt auch der E I 571 als 4-Methoxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1) beschrieben, dort als 4-Methoxy-perinaphthindanon-(1) bezeichneten Verbindung zu (Badger, Carruthers, Cook, Soc. 1949 1768).

B. Neben anderen Substanzen beim Erwärmen von 3-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit P_2O_5 in Benzol (Ba., Ca., Cook, l. c. S. 1770).

Orange gelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 142–143°.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$

1-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1-Hydroxy-anthron, 1-hydroxyanthrone $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H), und **1.9-Dihydroxy-anthracen, Anthracendiol-(1.9), anthracene-1,9-diol** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H) (H 189; E I 577; E II 213).

B. Aus 1-Hydroxy-anthrachinon durch Hydrierung in Chlorbenzol an Nickel/Kieselgur bei 200° unter Druck (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 178) sowie durch Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit Zinn und konz. wss. Salzsäure (Steyrmark, Gardner, Am. Soc. 52 [1930] 4887, 4892; vgl. H 189; E II 213).

Braungelbe Krystalle (aus Eg. oder Bzl.), F: 140–141° (Zahn, Koch); Krystalle (aus A.), F: 137,5–138° (St., Ga.). IR-Absorption: Flett, Soc. 1948 1441, 1446.

Bei einstündigem Erwärmen einer Lösung in wss. Essigsäure mit $FeCl_3$ auf 100° erfolgt keine Veränderung (Attrce, Perkin, Soc. 1931 144, 162). Bei partieller Hydrierung (1 Mol H_2) in Butanol-(1) an Nickel/Kieselgur bei 120–130° entsteht 9-Hydroxy-1-oxo-

1.2.3.4-tetrahydro-anthracen; nach dem Verbrauch von ca. 3 Mol Wasserstoff sind 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen und 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthrol-(9) isoliert worden (*Zahn, Koch*). Beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,9) und rotem Phosphor bildet sich 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (*Zahn, Koch*). Beim Erwärmen einer Lösung in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit nicht näher bezeichnetem 2-Chlor-crotonaldehyd auf 70° ist eine wahrscheinlich als 6(oder 8)-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-7H-benz[de]anthracen zu formulierende Verbindung (F: 183,5—184,5°) erhalten worden (*I.G. Farbenind., D.R.P. 699771 [1938]*; *D.R.P. Org. Chem.* **1**, Tl. 2, S. 434).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine hellgelbe Lösung erhalten (*Zahn, Koch*).

1-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 1-Methoxy-anthron, 1-methoxyanthrone

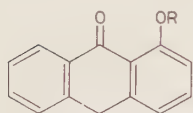
$C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI (R = CH₃), und **9-Hydroxy-1-methoxy-anthracen, 1-Methoxy-anthrol-(9), 1-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

In der H 190 als 1(oder 4)-Methoxy-anthron-(9) beschriebenen Verbindung vom F: 105° hat möglicherweise 1.9-Dimethoxy-anthracen $C_{16}H_{14}O_2$ vorgelegen (*Attree, Perkin, Soc. 1931 144, 162*).

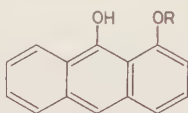
B. Durch Erwärmen von 1-Methoxy-anthrachinon mit Kupfer-Pulver und Schwefelsäure auf 40—45° (*Att., Pe.*).

Nadeln (aus CS₂); F: 129—131°.

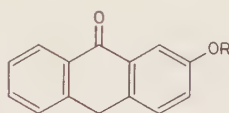
Beim Leiten von Luft durch eine Lösung in methanol. KOH bei Siedetemperatur sind je nach der Menge des verwendeten Methanols 4.4'-Dimethoxy-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-[9.9']bianthryl [Zers. von ca. 200° an] und 1-Methoxy-anthrachinon oder 4.4'-Dimethoxy-10.10'-dioxo-10H.10'H-[9.9']bianthryliden (F: ca. 315—316°) erhalten worden; die beiden zuerst genannten Verbindungen bilden sich auch beim Erwärmen mit FeCl₃ in Essigsäure auf 60°.



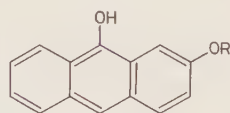
XI



XII



XIII



XIV

2-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 2-Hydroxy-anthron $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XIII (R = H), und **2.9-Dihydroxy-anthracen, Anthracendiol-(2.9)** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XIV (R = H) (H 189; E II 213).

2-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 2-Methoxy-anthron, 2-methoxyanthrone

$C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = CH₃), und **9-Hydroxy-2-methoxy-anthracen, 2-Methoxy-anthrol-(9), 2-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-[4-Methoxy-benzyl]-benzoesäure mit 80%ig. wss. Schwefelsäure bei 50° (*Barnett, Goodway, Savage, B. 64 [1931] 2185, 2191*) oder mit konz. Schwefelsäure bei 5° (*Blicke, Weinkauff, Am. Soc. 54 [1932] 1460, 1462*).

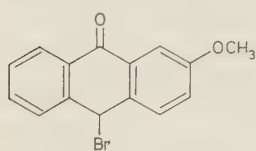
Hellgelbe Krystalle (aus Cyclohexan), F: 100° (*Ba., Goo., Sa.*); Krystalle (aus Me.), F: 94—95° (*Bl., Wei.*).

Beim Erwärmen von Lösungen in Essigsäure mit wss. Na₂Cr₂O₇ (*Bl., Wei.*) oder mit wss. Chromsäure (*Ba., Goo., Sa.*) entsteht 2-Methoxy-anthrachinon. Beim Erwärmen einer Lösung in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther, anschließenden Behandeln mit Eis und wss. HCl und Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Durchleiten von Wasserdampf bildet sich 2-Methoxy-9-phenyl-anthracen (*Blicke, Swisher, Am. Soc. 56 [1934] 1406*). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin wird 2-Methoxy-9-acetoxy-anthracen erhalten (*Ba., Goo., Sa.*).

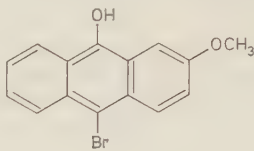
(±)-10-Brom-2-methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, (±)-10-Brom-2-methoxy-anthron, (+)-10-bromo-2-methoxyanthrone $C_{15}H_{11}BrO_2$, Formel I, und **10-Brom-9-hydroxy-2-methoxy-anthracen, 10-Brom-2-methoxy-anthrol-(9), 10-bromo-2-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{11}BrO_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-anthron mit Brom (1 Mol) in Schwefelkohlen-

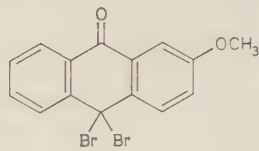
stoff (Barnett, Goodway, Savage, B. **64** [1931] 2185, 2192).
 Hellgelbe Krystalle (aus Bzl. + PAe.); Zers. bei ca. 120°.



I



II



III

10.10-Dibrom-2-methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10.10-Dibrom-2-methoxy-anthron, 10.10-dibromo-2-methoxyanthrone $C_{15}H_{10}Br_2O_2$, Formel III.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-anthron mit Brom (2 Mol) in Schwefelkohlenstoff bei -5° (Blicke, Patelski, Am. Soc. **60** [1938] 2638, 2641).

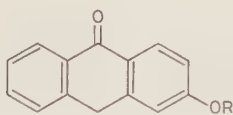
Krystalle (aus Bzl.); F: 175—177° [Zers.].

Beim Behandeln mit Wasser entsteht 2-Methoxy-anthrachinon. Bei 2-tägigem Schüttern einer Lösung in Benzol mit Quecksilber ist 3.3'-Dimethoxy-10.10'-dioxo-10*H*.10'*H*-[9.9']bianthryliden (F: 254—256° [Zers.]) erhalten worden.

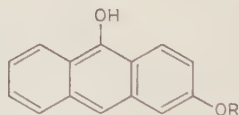
3-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 3-Hydroxy-anthron, 3-hydroxyanthrone $C_{14}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H), und **2.10-Dihydroxy-anthracen, Anthracendiol-(2.10), anthracene-2,10-diol** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel V (R = H) (H 189; E I 577; E II 214).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 2-Acetoxy-anthrachinon in Essigsäure mit $SnCl_2$ und wss. HCl (Cross, Perkin, Soc. **1930** 292, 307).

Krystalle; F: 198—200°.



IV



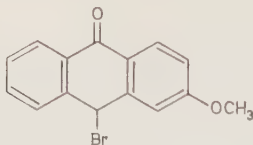
V

3-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 3-Methoxy-anthron, 3-methoxyanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IV (R = CH_3), und **10-Hydroxy-2-methoxy-anthracen, 3-Methoxy-anthrol-(9), 3-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel V (R = CH_3).

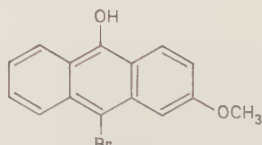
B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-9-acetoxy-anthracen in Essigsäure mit wss. HCl (Attree, Perkin, Soc. **1931** 144, 152). Durch Erwärmen von 2-Methoxy-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Kupfer-Pulver (Barnett, Goodway, Savage, B. **64** [1931] 2185, 2192).

Nadeln (aus A.); F: 108—109° (Att., Pe.).

Beim Erwärmen mit $FeCl_3$ in Essigsäure und Äthanol sind 2-Methoxy-anthrachinon und 2.2'-Dimethoxy-10.10'-dioxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-[9.9']bianthryl (F: 215—217°) erhalten worden (Att., Pe.).



VI



VII

(±)-10-Brom-3-methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, (±)-10-Brom-3-methoxy-anthron, (±)-10-bromo-3-methoxyanthrone $C_{15}H_{11}BrO_2$, Formel VI, und **9-Brom-10-hydroxy-2-methoxy-anthracen, 10-Brom-3-methoxy-anthrol-(9), 10-bromo-3-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{11}BrO_2$, Formel VII.

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-anthron mit Brom (1 Mol) in Schwefelkohlenstoff (Barnett, Goodway, Savage, B. **64** [1931] 2185, 2192).

Gelbe Krystalle (aus Bzl. + PAe.); Zers. bei 107—108°.

Beim Behandeln einer Suspension in Chloroform mit Piperidin ist 2,2'-Dimethoxy-10,10'-dioxo-10*H*.10'*H*-[9,9']bianthryliden (F: 298°) erhalten worden.

4-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 4-Hydroxy-anthron, 4-hydroxyanthrone $C_{14}H_{10}O_2$, Formel VIII (R = H), und **1.10-Dihydroxy-anthracen, Anthracendiol-(1.10), anthracene-1,10-diol** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Behandeln von 2-[2-Hydroxy-benzyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (Steyermark, Gardner, Am. Soc. **52** [1930] 4887, 4892). Aus 1-Acetoxy-anthrachinon durch Hydrierung in Decalin an einem Nickel-Katalysator unter Druck bei 90° (Zahn, B. **67** [1934] 2063, 2071) sowie durch Erwärmen von Lösungen in Essigsäure mit $SnCl_2$ und wss. HCl (Cross, Perkin, Soc. **1930** 292, 306) oder mit $Na_2S_2O_4$ (Zahn).

Nadeln (aus Bzl. + PAe., aus Toluol oder aus Chlorbenzol); F: 241—242° (St., Ga.), 240—242° (Cr., Pe.), 239—240° [Zers.] (Zahn). IR-Absorption: Flett, Soc. **1948** 1441, 1446. In Benzol schwer löslich (Zahn). In wss. NaOH mit gelber Farbe löslich; die Lösungen färben sich an der Luft violettrot (Zahn).

Beim Behandeln einer Lösung in Dichlorbenzol mit 1 Mol bzw. 2 Mol Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester und Na_2CO_3 entsteht 4-Methoxy-anthron bzw. 1.10-Dimethoxy-anthracen (Zahn).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbrote Lösung erhalten, die sich bei Zusatz geringer Mengen wss. HNO_3 rotviolett färbt (Zahn).

4-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 4-Methoxy-anthron, 4-methoxyanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = CH_3), und **10-Hydroxy-1-methoxy-anthracen, 4-Methoxy-anthrol-(9), 4-methoxy-9-anthrol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

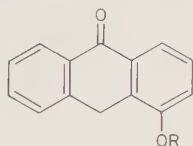
In dem H 190 als 1(oder 4)-Methoxy-anthron beschriebenen Präparat vom F: 105° hat möglicherweise 1.9-Dimethoxy-anthracen vorgelegen (Attree, Perkin, Soc. **1931** 144, 162).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-Methoxy-benzyl]-benzoesäure mit wss. H_2SO_4 auf 50° (Blicke, Swisher, Am. Soc. **56** [1934] 1406). Durch Behandeln von 4-Hydroxy-anthron in Dichlorbenzol mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester (1 Mol) und Na_2CO_3 (Zahn, B. **67** [1934] 2063, 2072). Durch Hydrierung von 1-Methoxy-anthrachinon in Chlorbenzol an Nickel/Kieselgur bei 200° unter Druck (Zahn, Koch, B. **71** [1938] 172, 178).

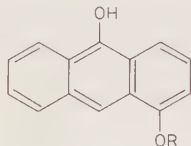
Orangegelbe Krystalle, F: 142—143° [nach Sintern bei 139°] (Zahn, Koch); Krystalle (aus A.), F: 134—135° (Bl., Sw.). IR-Absorption: Flett, Soc. **1948** 1441, 1446.

Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit wss. $Na_2Cr_2O_7$ entsteht 1-Methoxy-anthrachinon (Bl., Sw.). Beim Erwärmen einer Lösung in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit nicht näher bezeichnetem 2-Chlor-crotonaldehyd bis auf 70° ist eine wahrscheinlich als 11-Methoxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen zu formulierende Verbindung (F: 120—122°) erhalten worden (I.G. Farbenind., D.R.P. 699 771 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **1**, Tl. 2, S. 434).

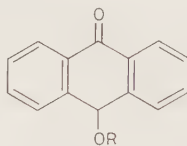
Beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat bildet sich 4-Methoxy-9-acetoxy-anthracen (Zahn, Koch).



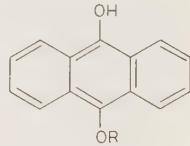
VIII



IX



X



XI

10-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-anthron, Oxanthron $C_{14}H_{10}O_2$, Formel X (R = H), und **9.10-Dihydroxy-anthracen, Anthracendiol-(9.10), Anthrahydrochinon** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H).

a) **10-Hydroxy-anthron, 10-hydroxyanthrone** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel X (R = H) (E I 578; E II 214).

B. Durch Erhitzen von 10-Brom-anthron mit wss. Aceton (Baker, Adkins, Am. Soc. **62** [1940] 3305, 3313; vgl. E I 578).

Krystalle (aus Bzl.); F: 160° (Ba., Ad.). IR-Absorption von festem 10-Hydroxy-anthron sowie einer Lösung in Tetrachlormethan: Flett, Soc. **1948** 1441, 1447.

Beim Erwärmen mit Aluminium-*tert*-butylat in Toluol auf 60° erfolgt Isomerisierung zu Anthracendiol-(9.10), das sich an der Luft schnell in Anthrachinon umwandelt (*Ba.*, *Ad.*).

b) **Anthracendiol-(9.10)**, *anthracene-9,10-diol* $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H) (H 190; E I 578; E II 215).

IR-Absorption von festem Anthracendiol-(9.10): *Flett*, Soc. **1948** 1441, 1447. Absorptionsspektrum (W.): *Bäckström*, *Beatty*, J. phys. Chem. **35** [1931] 2530, 2535; *Woroshzow*, *Schkitin*, Ž. obšč. Chim. **10** [1940] 883, 889. Normal-Redoxpotential des Systems Anthracendiol-(9.10)/Anthrachinon: *Fieser*, *Peters*, Am. Soc. **53** [1931] 4080, 4092; *Baker*, *Adkins*, Am. Soc. **62** [1940] 3305, 3306.

Autoxydation des Dinatrium-Salzes in Wasser bei Lichtausschluss (Bildung von Anthrachinon): *Dufraisse*, *Priou*, Bl. [5] **6** [1939] 1649, 1652. Beim Erhitzen mit wss. NH_3 unter 25 at auf 140–150° sind Anthryl-(9)-amin [E III 7 2361] (Hauptprodukt), 10.10'-Diimino-9.10.9'.10'-tetrahydro-[9.9']bianthryl (E III 7 4474) und geringe Mengen einer möglicherweise als 10'-Oxo-10-imino-9.10.9'.10'-tetrahydro-[9.9']bianthryl zu formulierenden Verbindung $C_{28}H_{18}NO$ vom F: 265–266° (s. E III 7 4062 im Artikel Anthrachinon) erhalten worden (*Lauer*, *Aoyama*, *Shingu*, B. **71** [1938] 1151, 1153; *Shingu*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. **42** [1939] 173; C. A. **1943** 3083). Beim Behandeln mit Benzaldehyd (Überschuss), Benzoesäure und Äthanol. HCl unter Lichtausschluss bildet sich die E III 7 4063 im Artikel Anthrachinon erwähnte Verbindung $C_{28}H_{20}O_3$ vom F: 211–212° (*Beatty*, Am. Soc. **53** [1931] 378).

Verbindung des Dinatrium-Salzes mit Anthrachinon, Äthanol und Natriumäthylat $Na_2C_{14}H_8O_2 \cdot 2C_{14}H_8O_2 \cdot C_2H_5OH \cdot C_2H_5ONa$. B. Durch Behandeln von Anthrachinon mit Natrium-Amalgam und Äthanol unter Wasserstoff und Behandeln der Reaktionslösung mit Amylnitrit in Äthanol (*Scholl*, *Böttger*, B. **63** [1930] 2120, 2124). — Dunkelgrüne Krystalle, die sich an der Luft allmählich entfärben. Beim Behandeln mit Wasser oder Äthanol unter Ausschluss von Luft erfolgt Dissoziation in Anthracendiol-(9.10) und Anthrachinon (*Sch.*, *Bö.*).

10-Methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, **10-Methoxy-anthron** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X (R = CH_3), und **10-Hydroxy-9-methoxy-anthracen**, **10-Methoxy-anthrol-(9)** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel XI (R = CH_3).

a) **10-Methoxy-anthron**, *10-methoxyanthrone* $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X (R = CH_3) (H 190; E I 578).

B. Neben 10-Methoxy-anthrol-(9) beim Erhitzen von Anthrachinon mit NaOH auf 270° und Behandeln einer wss. Lösung des Reaktionsgemisches mit Dimethylsulfat in Leuchtgas-Atmosphäre (*Woroshzow*, *Alekšandrow*, Ž. obšč. Chim. **10** [1940] 869, 873; C. **1940** II 3179). Aus 10-Chlor-anthron (*Dufraisse*, *Gérard*, C. r. **202** [1936] 1859; Bl. [5] **4** [1937] 2052, 2062). Durch kurzes Erwärmen (4 min) von 10-Brom-anthron mit Methanol und $CaCO_3$ auf Siedetemperatur (*Barnett*, Soc. **1931** 3340; vgl. E I 578).

Krystalle (aus $CHCl_3 + A.$) (*Wo.*, *Al.*). F: 103–104° (*Du.*, *Gé.*), 100–101° (*Wo.*, *Al.*).

Beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid (3 Mol) in Äther sind 10-Methoxy-9-benzyl-9.10-dihydro-anthrol-(9) (F: 129°), Anthrachinon und 9.9'-Dimethoxy-10.10'-di-oxo-9.10.9'.10'-tetrahydro-[9.9']bianthryl erhalten worden (*Ba.*). Beim Erhitzen einer Äthanol. Lösung mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester und wss. KOH entsteht 9.10-Di-methoxy-anthracen (*Barnett et al.*, Soc. **1934** 1224, 1227).

b) **10-Methoxy-anthrol-(9)**, *10-methoxy-9-anthrol* $C_{15}H_{12}O_3$, Formel XI (R = CH_3) (E I 578; E II 215).

B. s. o. im Artikel 10-Methoxy-anthron.

Braune Krystalle (aus $CHCl_3$); F: 163–164° (*Woroshzow*, *Alekšandrow*, Ž. obšč. Chim. **10** [1940] 869, 873; C. **1940** II 3179).

10-Acetoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, **10-Acetoxy-anthron** $C_{16}H_{12}O_3$, Formel X (R = $CO \cdot CH_3$), und **10-Hydroxy-9-acetoxy-anthracen**, **10-Acetoxy-anthrol-(9)** $C_{16}H_{12}O_3$, Formel XI (R = $CO \cdot CH_3$).

10-Acetoxy-anthron, *10-acetoxyanthrone* $C_{16}H_{12}O_3$, Formel X (R = $CO \cdot CH_3$) (E I 579).

B. Durch 12-stdg. Behandeln von 9-Acetoxy-anthracen mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure bei 70–86° (*Fieser*, *Putnam*, Am. Soc. **69** [1947] 1038, 1040). Durch Behandeln von

10-Brom-anthron mit Silberacetat in Essigsäure (*Fieser, Heymann*, Am. Soc. **64** [1942] 376, 378).

Krystalle (aus Bzn.); F: 108,8—110,8° [kor.] (*Fie., Hey.*), 108—110° (*Fie., Pu.*).

Bei 24-stdg. Erwärmen mit Blei(IV)-acetat (Überschuss) in Essigsäure entsteht Anthraquinon (*Fie., Pu.*). Beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther und Versetzen der Reaktionslösung mit wss. HCl bzw. mit wss. NH₄Cl sind 9.10-Dimethyl-anthracen und Anthrachinon bzw. 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthrol-(9) (F: 125°) und Anthrachinon erhalten worden (*Fie., Hey.*).

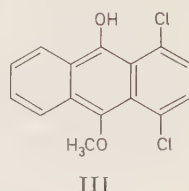
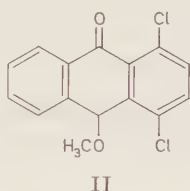
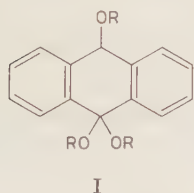
9.9.10-Triacetoxy-9.10-dihydro-anthracen, 9,9,10-triacetoxy-9,10-dihydroanthracene C₂₀H₁₈O₆, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Neben 10-Acetoxy-anthron und 9.10-Diacetoxy-anthracen bei 3-tägigem Erwärmen von 9-Acetoxy-anthracen mit Blei(IV)-acetat in Benzol (*Fieser, Putnam*, Am. Soc. **69** [1947] 1038, 1040).

Krystalle (aus Bzl. + Bzn.); F: 134,8—135,1° [kor.; bei langsamem Erhitzen]. In Äthanol, Essigsäure, Benzol und heissem Benzin leicht löslich; die Lösungen fluorescieren blauviolett.

Beim Erwärmen mit Essigsäure auf 85° bilden sich 10-Acetoxy-anthron und 9.10-Diacetoxy-anthracen.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine anfangs rote, später braune Lösung erhalten.



(±)-1.4-Dichlor-10-methoxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, (±)-1.4-Dichlor-10-methoxy-anthron, (±)-1,4-dichloro-10-methoxyanthrone C₁₅H₁₀Cl₂O₂, Formel II, und 1.4-Dichlor-10-hydroxy-9-methoxy-anthracen, 1.4-Dichlor-10-methoxy-anthrol-(9), 1,4-dichloro-10-methoxy-9-anthrol C₁₅H₁₀Cl₂O₂, Formel III.

B. Durch Erwärmen von (±)-1.4-Dichlor-10-brom-anthron mit Methanol und CaCO₃ (*Barnett*, B. **65** [1932] 1301, 1304).

F: 114° (aus Cyclohexan).

Beim Behandeln mit äthanol. NaOH tritt bereits in der Kälte eine rote Färbung auf.

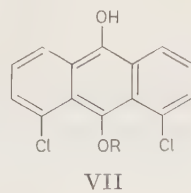
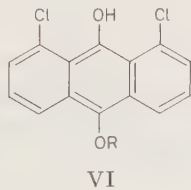
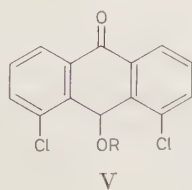
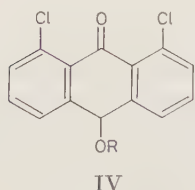
1.8-Dichlor-10-hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen, **1.8-Dichlor-10-hydroxy-anthron** C₁₄H₈Cl₂O₂, Formel IV (R = H), **4.5-Dichlor-10-hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen**, **4.5-Dichlor-10-hydroxy-anthron** C₁₄H₈Cl₂O₂, Formel V (R = H), und **1.8-Dichlor-9.10-dihydroxy-anthracen**, **1.8-Dichlor-anthracendiol-(9.10)** C₁₄H₈Cl₂O₂, Formel VI (R = H).

a) **1.8-Dichlor-10-hydroxy-anthron**, **1,8-dichloro-10-hydroxyanthrone** C₁₄H₈Cl₂O₂, Formel IV (R = H).

B. Durch Erwärmen von 1.8-Dichlor-10-brom-anthron mit wss. Aceton und CaCO₃ (*Barnett, Wiltshire*, B. **63** [1930] 1114, 1118).

Krystalle (aus Xylol); F: 227° [Zers.].

Beim Erwärmen (2 min) mit wss. Butanon und Versetzen der erkalteten Lösung mit Alkalilauge tritt eine rote Färbung auf (*Ba., Wi.*, l. c. S. 1115).



b) **4,5-Dichlor-10-hydroxy-anthron**, *4,5-dichloro-10-hydroxyanthrone* $C_{14}H_8Cl_2O_2$, Formel V (R = H) (E II 216).

B. Durch Erwärmen von 4,5-Dichlor-10-brom-anthron mit $CaCO_3$ und wss. Aceton (Barnett, Wiltshire, B. **63** [1930] 1114, 1119).

Beim Erwärmen mit wss. Butanon und Versetzen der erkalteten Lösung mit Alkalilauge tritt keine Färbung auf (Ba., Wi., l. c. S. 1115).

1,8-Dichlor-10-äthoxy-9-oxo-9,10-dihydro-anthracen, **1,8-Dichlor-10-äthoxy-anthron**, *1,8-dichloro-10-ethoxyanthrone* $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$, Formel IV (R = C_2H_5), und **4,5-Dichlor-10-hydroxy-9-äthoxy-anthracen**, **1,8-Dichlor-10-äthoxy-anthrol-(9)**, *1,8-dichloro-10-ethoxy-9-anthrol* $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$, Formel VI (R = C_2H_5).

B. Durch Erwärmen von 1,8-Dichlor-10-brom-anthron mit Äthanol und $CaCO_3$ (Barnett, Goodway, Wiltshire, B. **63** [1930] 1690, 1693).

Krystalle (aus Bzl.); F: 177°.

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 1,8-Dichlor-10-äthoxy-9-acetoxy-anthracen.

Beim Behandeln mit äthanol. Alkalilauge tritt bereits in der Kälte eine rote Färbung auf.

4,5-Dichlor-10-methoxy-9-oxo-9,10-dihydro-anthracen, **4,5-Dichlor-10-methoxy-anthron**, *4,5-dichloro-10-methoxyanthrone* $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$, Formel V (R = CH_3), und **1,8-Dichlor-10-hydroxy-9-methoxy-anthracen**, **4,5-Dichlor-10-methoxy-anthrol-(9)**, *4,5-dichloro-10-methoxy-9-anthrol* $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4,5-Dichlor-10-brom-anthron mit $CaCO_3$ und Methanol (Barnett, Goodway, Wiltshire, B. **63** [1930] 1690, 1693).

Krystalle (aus Cyclohexan); F: 136°.

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 4,5-Dichlor-10-methoxy-9-acetoxy-anthracen.

Beim Behandeln mit äthanol. Alkalilauge tritt bereits in der Kälte eine rote Färbung auf.

4,5-Dichlor-10-äthoxy-9-oxo-9,10-dihydro-anthracen, **4,5-Dichlor-10-äthoxy-anthron**, *4,5-dichloro-10-ethoxyanthrone* $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$, Formel V (R = C_2H_5), und **1,8-Dichlor-10-hydroxy-9-äthoxy-anthracen**, **4,5-Dichlor-10-äthoxy-anthrol-(9)**, *4,5-dichloro-10-ethoxy-9-anthrol* $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$, Formel VII (R = C_2H_5) (E II 216).

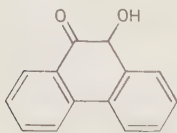
B. Durch Erwärmen von 4,5-Dichlor-10-brom-anthron mit Äthanol und $CaCO_3$ (Barnett, Goodway, Wiltshire, B. **63** [1930] 1690, 1694).

Krystalle (aus Cyclohexan); F: 142°.

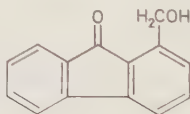
Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 4,5-Dichlor-10-äthoxy-9-acetoxy-anthracen.

Beim Behandeln mit äthanol. Alkalilauge tritt bereits in der Kälte eine rote Färbung auf.

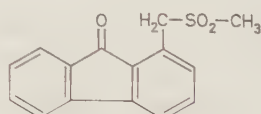
10-Hydroxy-9-oxo-9,10-dihydro-phenanthren, **10-Hydroxy-10H-phenanthrenon-(9)**, **10-Hydroxy-phenanthron** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel VIII, s. E III 6 5690.



VIII



IX



X

9-Oxo-1-hydroxymethyl-fluoren, **1-Hydroxymethyl-fluorenon-(9)** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel IX.

9-Oxo-1-methylsulfonylmethyl-fluoren, **1-Methylsulfonylmethyl-fluorenon-(9)**, **1-[(methylsulfonyl)methyl]fluoren-9-one** $C_{16}H_{12}O_3S$, Formel X.

B. Durch Erhitzen von Methyl-[fluorenyl-(1)-methyl]-sulfon mit $Na_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (Pinck, Hilbert, Am. Soc. **68** [1946] 751).

Gelbe Prismen (aus Propanol-(1)); F: 205° [korrr.].

Phenylhydrazon (F: 268° [Zers.]); *Pi.*, *Hi.*

6-Hydroxy-9-oxo-3-methyl-fluoren. **6-Hydroxy-3-methyl-fluorenon-(9)** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel XI (R = H).

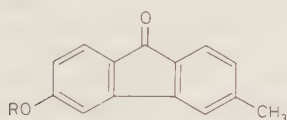
6-Methoxy-9-oxo-3-methyl-fluoren, **6-Methoxy-3-methyl-fluorenon-(9),** *3-methoxy-6-methylfluoren-9-one* $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Aus 2-Amino-4'-methoxy-4-methyl-benzophenon über die Diazonium-Verbindung (*I.G. Farbenind.*, D. R. P. 686 644 [1937]; D. R. P. Org. Chem. **6** 2257).

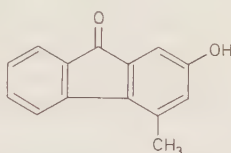
F: 127°.

2-Hydroxy-9-oxo-4-methyl-fluoren, **2-Hydroxy-4-methyl-fluorenon-(9),** *2-hydroxy-4-methylfluoren-9-one* $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XII.

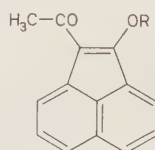
Diese Konstitution kommt der H 7 769 und E I 7/8 397 als 7-Oxo-2-methyl-1-acetyl-7H-cyclobut[*a*]inden beschriebenen, dort als Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien bezeichneten Verbindung vom F: 216—217° zu (*Grundmann, Litten, B.* **85** [1952] 261).



XI



XII



XIII

2-Hydroxy-1-acetyl-acenaphthylen, **1-[2-Hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1),** **Methyl-[2-hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton** $C_{14}H_{10}O_2$, Formel XIII (R = H), s. E III 7 3832.

2-Methoxy-1-acetyl-acenaphthylen, **1-[2-Methoxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1),** **Methyl-[2-methoxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton,** *2-methoxyacenaphthylen-1-yl methyl ketone* $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1) mit Diazo-methan in Äther (*Ghigi, B.* **73** [1940] 677, 688).

Rote Nadeln (aus Ae.); F: 131—132°. In wss. NaOH fast unlöslich.

Beim Behandeln mit wss. KMnO₄ mit wss. KOCl oder mit CrO₃ in Essigsäure entsteht Naphthalsäure-anhydrid.

Beim Behandeln mit FeCl₃ in äthanol. Lösung tritt allmählich eine grüne Färbung auf.

2-Acetoxy-1-acetyl-acenaphthylen, **1-[2-Acetoxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1),** **Methyl-[2-acetoxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton,** *2-acetoxyacenaphthylen-1-yl methyl ketone* $C_{16}H_{12}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von Acenaphthenon-(1) mit Acetanhydrid und Natrium-acetat (*Ghigi, G.* **68** [1938] 184, 191; *B.* **73** [1940] 677, 685). Aus 1-[2-Hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1) (E III 7 3832) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natrium-acetat, durch Behandeln mit Acetylchlorid und Pyridin sowie durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin (*Ghigi, B.* **73** 689). Durch Erhitzen von Phenyl-[2-hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Ghigi, B.* **73** 683, 698).

Nadeln (aus A.), Blättchen (aus Bzn.); F: 133—134° (*Ghigi, G.* **68** 191; *B.* **73** 685).

Beim Erhitzen mit AlCl₃ auf 140° sind 2-Hydroxy-1.5-diacetyl-acenaphthylen (E III 7 4630) und geringe Mengen 1-[2-Hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1) erhalten worden (*Ghigi, B.* **73** 682, 695). Beim Behandeln einer Lösung in Benzol mit wss. KMnO₄ entsteht Naphthalsäure; beim Behandeln mit CrO₃ in Essigsäure unter Kühlung bilden sich Naphthalsäure und geringe Mengen Acenaphthenchinon (*Ghigi, B.* **73** 685). Beim Behandeln mit wss. H₂SO₄ wird 1-[2-Hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-äthanon-(1) erhalten; beim Behandeln mit wss. NaOH entsteht ausserdem 2-Oxo-[1.1']biacenaphthyleniden (F: 267°) (*Ghigi, B.* **73** 685).

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$

3-Oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-chalkon, ω -Salicyliden-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$ und Tautomeres (2-Phenyl-2H-chromenol-(2)).

3-Phenyl-1t-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-trans-chalkon, 2-hydroxy-trans-chalcone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I (R = H) (H 191; E I 579; E II 217).

Konfiguration: *Miquel*, C. r. **254** [1962] 4479.

B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-4-Äthoxy-2-phenyl-4H-chromen mit wss. Äthanol (*Hill, Melhuish*, Soc. **1935** 1161, 1164).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: 153° (*Hill, Me.*). UV-Spektrum (A.): *Alexa*, Bulet.

[2] **1** [1939] 89. Polarographie: *Schraufstätter*, *Experientia* **4** [1948] 192.

Beim Behandeln mit Brom (3,5 Mol) in Essigsäure oder Methanol entsteht (1RS:2SR(?)) -1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 156° [S. 1344]) (*Mangini*, G. **67** [1937] 39, 43). Beim Behandeln mit Cyclopentanon (1,2 Mol) und Diäthylamin bildet sich 1-[2-Oxo-cyclopentyl]-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 195° [Zers.]) (*Hill*, Soc. **1935** 1115, 1118). Beim Erwärmen mit Desoxybenzoin (0,9 Mol) und Natriumäthylat in Äthanol sind 1.2.5-Triphenyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-pentandion-(1.5) (F: 198°) und eine vermutlich als 1.2.4.5-Tetraphenyl-3-benzoylpentandion-(1.5) zu formulierende Verbindung $C_{36}H_{28}O_3$ (F: 200°) erhalten worden (*Hill*, l. c. S. 1117). Beim Erhitzen mit 4-Hydroxy-cumarin (1 Mol) in Pyridin entsteht 6-Oxo-7-phenacyl-6H.7H-chromeno[4.3-b]chromen (*Ikawa, Stahmann, Link*, Am. Soc. **66** [1944] 902, 904).

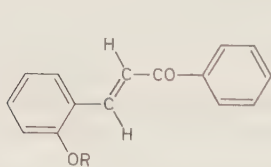
Beim Behandeln mit 50–60%ig. wss. Schwefelsäure und mit konz. wss. Salzsäure treten goldgelbe Färbungen auf (*Tschelinzeff*, Bl. [5] **6** [1939] 70, 75; *Ž. obšč. Chim.* **9** [1939] 532, 535).

Lithium-Salz $LiC_{15}H_{11}O_2$. Orangefarbene Nadeln (aus $CHCl_3$) mit 2 Mol H_2O ; F: 250° [Zers.] (*Dvorkovitz, Smiles*, Soc. **1938** 2022, 2027). In Äther und in heissem Toluol löslich (*Dv., Sm.*).

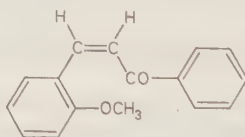
Natrium-Salz $NaC_{15}H_{11}O_2$. Orangefarbene Nadeln (aus W.) mit 2 Mol H_2O ; in warmem Chloroform schwer löslich (*Dv., Sm.*).

Kalium-Salz $KC_{15}H_{11}O_2$. Orangefarbene Nadeln (aus $CHCl_3$) mit 2 Mol H_2O ; F: 175° (*Dv., Sm.*). In heissem Toluol löslich, in Äther schwer löslich (*Dv., Sm.*).

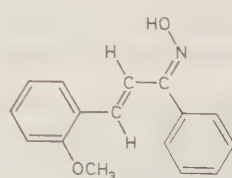
Verbindung des Natrium-Salzes mit Salicylaldehyd $NaC_{15}H_{11}O_2 \cdot C_7H_6O_2$. Gelbe Krystalle; in Äther und in heissem Toluol schwer löslich (*Dv., Sm.*).



I



II



III

3-Oxo-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-chalkon, ω -[2-Methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{14}O_2$.

a) **3-Phenyl-1c-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-cis-chalkon, 2-methoxy-cis-chalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel II.**

Über diese Verbindung (gelbes Öl; $Kp_{0,04}$: 130°) s. *Noyce, Jorgenson*, Am. Soc. **84** [1962] 4312, 4314.

b) **3-Phenyl-1t-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-trans-chalkon, 2-methoxy-trans-chalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I (R = CH_3) (E I 579; E II 218).**

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 2-Methoxy-benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (*Dippy, Lewis*, R. **56** [1937] 1000, 1002; vgl. E I 579).

Gelbe Krystalle (aus A. + Ae.) (*Di., Le.*). F: 59,5–60° (*Noyce, Jorgenson*, Am. Soc.

84 [1962] 4312, 4314), 57 (Di., Le.). UV-Spektrum (A.): *Alexa*, Bulet. [2] 1 [1939] 89; Absorptionsmaxima (A.): *Noyce, Jo.*, l. c. S. 4316.

Bei Belichtung einer Lösung in Benzol erfolgt Isomerisierung zu 2-Methoxy-*cis*-chalkon (*Noyce, Jo.*). Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in kalter Essigsäure oder in kaltem Tetra-chlormethan bildet sich (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 132° [S. 1343]) (*v. Auwers, Brink, A.* 493 [1932] 218, 232; *Bhagwat, Wheeler, Soc.* 1939 94); beim Behandeln mit 2 Mol Brom in warmer Essigsäure wird (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 158° [S. 1343]) erhalten (*Bh., W'h.*). Bildung von 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) beim Behandeln einer Lösung in Äthanol und Aceton mit Natrium-Amalgam und wss. Essigsäure *Di., Le.* Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und geringen Mengen wss. HCl bilden sich neben dem in folgenden Artikel beschriebenen Oxim geringe Mengen 3-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-4²-isoxazolin; beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit 3 Mol Hydroxylamin in wss. NaOH sind 3-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-1²-isoxazolin (Hauptprodukt) und eine alkalilösliche Substanz erhalten worden (*v. Au., Br.*).

3-Hydroxyimino-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-oxim, 2-Methoxy-chalkon-oxim C₁₆H₁₅NO₂.

3-Phenyl-1¹-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-oxim, 2-methoxy-trans-chalcone oxime C₁₆H₁₅NO₂, dessen Benzoyl-Derivat bei 134° schmilzt, vermutlich **3-Phenyl-1¹-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-seqtrans-oxim, 2-Methoxy-trans-chalkon-seqtrans-oxim**, Formel III.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Bzl.), die auch nach der Reinigung über das Benzoyl-Derivat (F: 133° bis 134°) unscharf zwischen 135° und 145° schmelzen (*v. Auwers, Brink, A.* 493 [1932] 218, 231). In Alkoholen leicht löslich, in Benzin löslich, in Petroläther schwer löslich; in wss. NaOH löslich.

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit PCl₅ entsteht 2-Methoxy-*trans*-zimtsäure-anilid.

3-Oxo-3-phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Chlor-2-hydroxy-chalkon, ω-[5-Chlor-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 5-chloro-2-hydroxychalcone C₁₅H₁₁ClO₂.

3-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) C₁₅H₁₁ClO₂ vom F: 171°, vermutlich **3-Phenyl-1¹-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Chlor-2-hydroxy-oxo-trans-chalkon**, Formel IV.

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 5-Chlor-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (*Le Fèvre, Le Fèvre, Soc.* 1932 1988, 1990).

Grüngelbe Krystalle; F: 170—171° [Zers.].

Beim Erhitzen mit Essigsäure und geringen Mengen wss. HCl und anschliessenden Behandeln mit wss. HClO₄ ist 6-Chlor-2-phenyl-chromenylium-perchlorat erhalten worden.

3-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-2-hydroxy-chalkon, 4-Chlor-ω-salicyliden-acetophenon, 4'-chloro-2-hydroxychalcone C₁₅H₁₁ClO₂.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) C₁₅H₁₁ClO₂ vom F: 151°, vermutlich **3-[4-Chlor-phenyl]-1¹-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-2-hydroxy-trans-chalkon**, Formel V (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (*Le Fèvre, Le Fèvre, Soc.* 1932 1988, 1989).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 151° [Zers.].

Beim Erhitzen mit Essigsäure und geringen Mengen wss. HCl und anschliessenden Behandeln mit wss. HClO₄ ist 2-[4-Chlor-phenyl]-chromenylium-perchlorat erhalten worden.

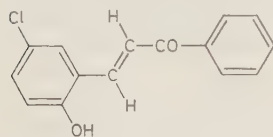
3-Oxo-3-phenyl-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dichlor-2-hydroxy-chalkon, ω -[3.5-Dichlor-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dichloro-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$.

3-Phenyl-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$ vom F: 184°, vermutlich **3-Phenyl-1*t*-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dichlor-2-hydroxy-*trans*-chalkon**, Formel VI (X = H).

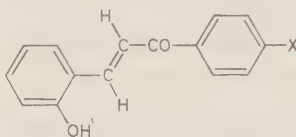
B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3.5-Dichlor-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (*Le Fèvre, Le Fèvre, Soc. 1932 1988, 1990*).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 183–184° [Zers.].

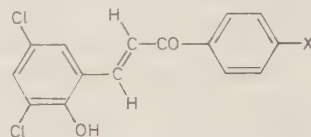
Beim Erhitzen mit Essigsäure und geringen Mengen wss. HCl und anschliessenden Behandeln mit wss. $HClO_4$ ist 6.8-Dichlor-2-phenyl-chromenylium-perchlorat erhalten worden.



IV



V



VI

3-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5.4'-Trichlor-2-hydroxy-chalkon, 4-Chlor- ω -[3.5-dichlor-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,4',5-trichloro-2-hydroxychalcone $C_{15}H_9Cl_3O_2$.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_9Cl_3O_2$ vom F: 212°, vermutlich **3-[4-Chlor-phenyl]-1*t*-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5.4'-Trichlor-2-hydroxy-*trans*-chalkon**, Formel VI (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 3.5-Dichlor-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (*Le Fèvre, Le Fèvre, Soc. 1932 1988, 1992*).

Tafeln (aus Eg.); F: 211–212° [Zers.].

Beim Erhitzen mit Essigsäure und geringen Mengen wss. HCl und anschliessenden Behandeln mit wss. $HClO_4$ entsteht 6.8-Dichlor-2-[4-chlor-phenyl]-chromenylium-perchlorat.

3-Oxo-3-phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-hydroxy-chalkon, ω -[5-Brom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 5-bromo-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{11}BrO_2$.

3-Phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{11}BrO_2$ vom F: 163°, vermutlich **3-Phenyl-1*t*-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-hydroxy-*trans*-chalkon**, Formel VII (R = H) (H 191).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 5-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (*Le Fèvre, Le Fèvre, Soc. 1932 1988, 1990*).

Gelbgrüne Tafeln (aus Eg.); F: 162–163° [Zers.].

Überführung in 6-Brom-2-phenyl-chromenylium-perchlorat: *Le Fè.*, *Le Fè.*, 1. c. S. 1990.

3-Oxo-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-methoxy-chalkon, ω -[5-Brom-2-methoxy-benzyliden]-acetophenon, 5-bromo-2-methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$.

3-Phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{13}BrO_2$ vom F: 110°, vermutlich **3-Phenyl-1*t*-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-methoxy-*trans*-chalkon**, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 5-Brom-2-methoxy-benzaldehyd und Äthanol. Alkalilauge (*Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94*).

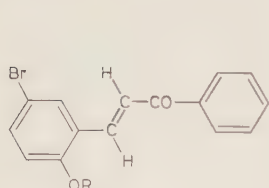
Gelbe Substanz (aus A.) mit 2 Mol H_2O ; F: 110° [nach Trocknen bei 70°/12 Torr].

3-Oxo-3-phenyl-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-benzyloxy-chalkon, ω -[5-Brom-2-benzyloxy-benzyliden]-acetophenon, 2-(benzyloxy)-5-bromochalcone $C_{22}H_{17}BrO_2$.

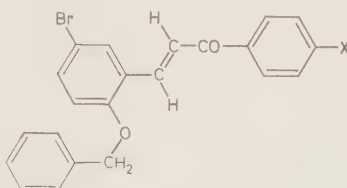
3-Phenyl-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{22}H_{17}BrO_2$ vom F: 163°, vermutlich 3-Phenyl-1*t*-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-benzyloxy-*trans*-chalkon, Formel VIII (X = H).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 5-Brom-2-benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

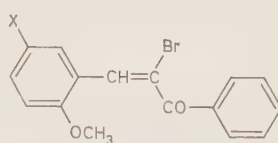
Gelbliche Nadeln (aus A. + Acn.); F: 162–163°.



VII



VIII



IX

3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Brom-2-hydroxy-chalkon, 4-Brom- ω -salicyliden-acetophenon, 4'-bromo-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{11}BrO_2$.

3-[4-Brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{11}BrO_2$ vom F: 133°, vermutlich 3-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Brom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel V (X = Br).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH (Le Fèvre, Le Fèvre, Soc. 1932 1988, 1990).

Gelbe Tafeln (aus A.); F: 133° [Zers.].

Überführung in 2-[4-Brom-phenyl]-chromenylium-perchlorat: Le Fè., Le Fè., l. c. S. 1990.

2-Brom-3-oxo-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-2-methoxy-chalkon, ω -Brom- ω -[2-methoxy-benzyliden]-acetophenon, α -bromo-2-methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel IX (X = H).

2-Brom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-2-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}BrO_2$ vom F: 106°.

B. Aus (1*RS*:2*SR*(?))-1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 132° [S. 1343]) durch kurzes Erhitzen (20 sec) mit Pyridin auf Siedetemperatur sowie durch Erwärmen mit Äthanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts (2-Brom-1-äthoxy-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3)) unter 10 Torr auf 225° (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94, 95).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 106°.

3-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-5-brom-2-hydroxy-chalkon, 4-Chlor- ω -[5-brom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 5-bromo-4'-chloro-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{10}BrClO_2$.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}BrClO_2$ vom F: 184°, vermutlich 3-[4-Chlor-phenyl]-1*t*-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-5-brom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel X (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

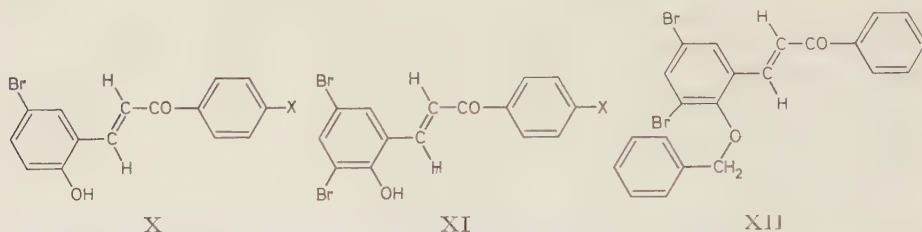
Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 184° [Zers.].

3-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-5-brom-2-benzyloxy-chalkon, 4-Chlor- ω -[5-brom-2-benzyloxy-benzyliden]-acetophenon, 2-(benzyloxy)-5-bromo-4'-chlorochalcone $C_{22}H_{16}BrClO_2$.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{22}H_{16}BrClO_2$ vom F: 159° , vermutlich 3-[4-Chlor-phenyl]-1*t*-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-5-brom-2-benzyloxy-*trans*-chalkon, Formel VIII (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Dioxan); F: $158-159^\circ$.



3-Oxo-3-phenyl-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-hydroxy-chalkon, ω -[3,5-Dibrom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dibromo-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{10}Br_2O_2$.

3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}Br_2O_2$ vom F: 168° , vermutlich 3-Phenyl-1*t*-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XI (X = H).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3,5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. KOH oder wss. NaOH (Le Fèvre, Le Fèvre, Soc. 1932 1988, 1990; Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Ege. oder A.); F: 168° [Zers.] (Le Fè., Le Fè., l. c. S. 1990), 164° bis 165° (Rai., Ta., l. c. S. 726).

3-Oxo-3-phenyl-1-[3,5-dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-chalkon, ω -[3,5-Dibrom-2-benzyloxy-benzyliden]-acetophenon, 2-(benzyloxy)-3,5-dibromochalcone $C_{22}H_{16}Br_2O_2$.

3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{22}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 112° , vermutlich 3-Phenyl-1*t*-[3,5-dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-*trans*-chalkon, Formel XII.

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 727).

Gelbe Nadeln (aus Bzn.); F: $111-112^\circ$.

3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-hydroxy-chalkon, 4-Brom- ω -[5-brom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 4',5-di-*trans*-bromo-2-hydroxychalcone $C_{15}H_{10}Br_2O_2$.

3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}Br_2O_2$ vom F: 178° , vermutlich 3-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XIII (R = H).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Grüngele Nadeln (aus Toluol); F: $178-178,5^\circ$ [Zers.] (Rai., Ta.).

Beim Behandeln mit Brom in Pyridin ist 5-Brom-2-[4-brom-benzoyl]-benzofuran erhalten worden (Schraufstatter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 279).

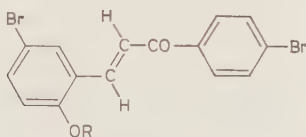
3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-methoxy-chalkon, 4-Brom- ω -[5-brom-2-methoxy-benzyliden]-acetophenon, 4',5-di-bromo-2-methoxychalcone $C_{16}H_{12}Br_2O_2$.

3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 128° , vermutlich 3-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-methoxy-*trans*-chalkon, Formel XIII (R = CH_3).

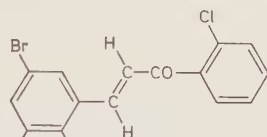
B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 279).

Gelbe Krystalle (aus Eg.); F: 128° .

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom (1 Mol) entsteht (1*RS*:2*SR*(?))-1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: $185-186^\circ$ [S. 1343]).



XIII



XIV

3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-acetoxy-chalkon, 4-Brom- ω -[5-brom-2-acetoxy-benzyliden]-acetophenon, 2-acetoxy-4',5-di-bromochalcone $C_{17}H_{12}Br_2O_3$.

3-[4-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{12}Br_2O_3$ vom F: 132° , vermutlich 3-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5,4'-Dibrom-2-acetoxy-*trans*-chalkon, Formel XIII (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 5,4'-Dibrom-2-hydroxy-*trans*(?)-chalkon (S. 1460) mit Acet-anhydrid (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 280).

Gelbgrüne Nadeln (aus Me.); F: 132° .

Beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom (1 Mol) entsteht (1*RS*:2*SR*(?))-1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 181° [S. 1344]).

2-Brom-3-oxo-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5, α -Dibrom-2-methoxy-chalkon, ω -Brom- ω -[5-brom-2-methoxy-benzyliden]-acetophenon, 5, α -dibromo-2-methoxychalcone $C_{16}H_{12}Br_2O_2$, Formel IX (X = Br) auf S. 1459.

2-Brom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5, α -Dibrom-2-methoxy-chalkon $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 104° .

B. Durch kurzes Erhitzen von (1*RS*:2*SR*(?))-1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 158° [S. 1343]) mit Pyridin auf Siedetemperatur (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94, 95).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: $103-104^\circ$.

3-Oxo-3-[2-chlor-phenyl]-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[2-Chlor-phenyl]-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-3,5-dibrom-2-hydroxy-chalkon, 2-Chlor- ω -[3,5-dibrom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dibromo-2'-chloro-2-hydroxychalcone $C_{15}H_9Br_2ClO_2$.

3-[2-Chlor-phenyl]-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_9Br_2ClO_2$ vom F: 163° , vermutlich 3-[2-Chlor-phenyl]-1*t*-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-3,5-dibrom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XIV.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 3,5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: $162-163^\circ$.

3-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-3.5-dibrom-2-hydroxy-chalkon, 4-Chlor- ω -[3.5-dibrom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dibromo-4'-chloro-2-hydroxychalcone $C_{15}H_9Br_2ClO_2$.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_9Br_2ClO_2$ vom F: 200°, vermutlich 3-[4-Chlor-phenyl]-1f-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Chlor-3.5-dibrom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XI (X = Cl) auf S. 1460.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 3.5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 197–200° [Zers.].

3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5.4'-Tribrom-2-hydroxy-chalkon, 4-Brom- ω -[3.5-dibrom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3.4'.5-tribromo-2-hydroxychalcone $C_{15}H_9Br_3O_2$.

3-[4-Brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_9Br_3O_2$ vom F: 206°, vermutlich 3-[4-Brom-phenyl]-1f-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5.4'-Tribrom-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XI (X = Br) auf S. 1460.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit 3.5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbes Pulver (aus A.); F: 205–206° [Zers.] (Rai., Ta.).

Beim Behandeln mit Brom in Pyridin entsteht 5.7-Dibrom-2-[4-brom-benzoyl]-benzofuran (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 4b [1949] 276, 279). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Essigsäure ist 1-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-5-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-*A*-pyrazolin erhalten worden (Rai., Ta.).

3-Oxo-3-[4-jod-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Jod-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-4'-jod-2-hydroxy-chalkon, 4-Jod- ω -[5-brom-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 5-bromo-2-hydroxy-4'-iodochalcone $C_{15}H_{10}BrIO_2$.

3-[4-Jod-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}BrIO_2$ vom F: 186°, vermutlich 3-[4-Jod-phenyl]-1f-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-4'-jod-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel X (X = I) auf S. 1460.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Jod-phenyl]-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd in Isopropylalkohol unter Zusatz von wss. NaOH (Schraufstätter, Deutsch, Z. Naturf. 3b [1948] 430, 432).

Gelbe Nadeln (aus Xylol); F: 186° [Zers.].

Natrium-Salz. Rot. In Wasser fast unlöslich.

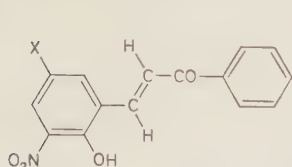
3-Oxo-3-phenyl-1-[3-nitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3-nitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Nitro-2-hydroxy-chalkon, ω -[3-Nitro-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 2-hydroxy-3-nitrochalcone $C_{15}H_{11}NO_4$.

Eine vermutlich als 3-Phenyl-1f-[3-nitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (3-Nitro-2-hydroxy-*trans*-chalkon; Formel I [X = H]) zu formulierende Verbindung (gelbe Krystalle; F: 163–164°) ist beim Einleiten von HCl in eine mit wss. HClO₄ (70 %ig) versetzte Lösung von Acetophenon und 3-Nitro-2-hydroxy-benzaldehyd in Äther erhalten worden (Le Fèvre, Le Fèvre, Pearson, Soc. 1934 37, 43).

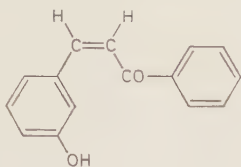
3-Oxo-3-phenyl-1-[3.5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3.5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dinitro-2-hydroxy-chalkon, ω -[3.5-Dinitro-2-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 2-hydroxy-3,5-dinitrochalcone $C_{15}H_{10}N_2O_6$.

3-Phenyl-1-[3.5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}N_2O_6$ vom F: 186°, vermutlich 3-Phenyl-1f-[3.5-dinitro-2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dinitro-2-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel I (X = NO₂).

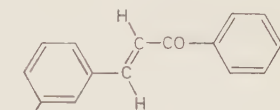
B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3,5-Dinitro-2-hydroxy-benzaldehyd und wss.-Äthanol. NaOH (Dow Chem. Co., U.S.P. 2199389 [1937]). Gelb; F: 182—186°.



I



II



III

3-Oxo-3-phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Hydroxy-chalkon, ω-[3-Hydroxy-benzyliden]-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$.

a) **3-Phenyl-1c-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Hydroxy-cis-chalkon, 3-hydroxy-cis-chalcone** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II.

Über diese Verbindung s. im folgenden Artikel.

b) **3-Phenyl-1t-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Hydroxy-trans-chalkon, 3-hydroxy-trans-chalcone** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel III (R = H) (H 191; E II 218).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3-Hydroxy-benzaldehyd in HCl enthalten der Essigsäure (Miquel, Bl. 1961 1369, 1370).

Krystalle (aus wss. A.); F: 161—163° (Mi.). UV-Spektrum (A.): Alexa, Bulet. [2] 1 [1939] 94, 96; UV-Absorptionsmaxima: Mi.; v. Hahn, Miquel, C. r. 257 [1963] 1948, 1950; Wheeler et al., Canad. J. Chem. 42 [1964] 2580.

Bei der Einwirkung von Licht auf Lösungen erfolgt Isomerisierung zu 3-Hydroxy-cis-chalkon [nicht isoliert] (Mi.; v. Hahn, Mi.).

3-Oxo-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Methoxy-chalkon, ω-[3-Methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{14}O_2$.

3-Phenyl-1t-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-Methoxy-trans-chalkon, 3-methoxy-trans-chalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH_3) (E I 579).

UV-Spektrum (A.): Alexa, Bulet. [2] 1 [1939] 94, 97.

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Essigsäure wird (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 122° [S. 1344]) erhalten (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94). Beim Erhitzen mit Acetophenon (1 Mol), wss. NH_3 und Ammoniumacetat auf 250° bildet sich 2.6-Diphenyl-4-[3-methoxy-phenyl]-pyridin (Frank, Seven, Am. Soc. 71 [1949] 2629, 2633).

3-Hydroxyimino-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-oxim, 3-Methoxy-chalkon-oxim $C_{16}H_{15}NO_2$.

3-Phenyl-1t-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-oxim, 3-methoxy-trans-chalkon oxime $C_{16}H_{15}NO_2$, dessen Benzoyl-Derivat bei 145° schmilzt, vermutlich **3-Phenyl-1t-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)-seqtrans-oxim, 3-Methoxy-trans-chalkon-seqtrans-oxim**, Formel IV.

B. Aus 3-Methoxy-trans-chalkon (v. Auwers, Brink, A. 493 [1932] 218, 223, 232, 233). Nadeln (aus Bzn.), die unscharf zwischen 75° und 95° schmelzen; nach der Reinigung über das Benzoyl-Derivat (F: 144—145°) ist einmal ein Präparat von F: 94—97° erhalten worden. In Benzol leicht löslich, in Äthanol und Petroläther schwer löslich; in wss. NaOH löslich.

Beim Behandeln mit PCl_5 in Äther bildet sich 3-Methoxy-trans-zimtsäure-anilid.

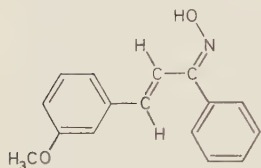
2-Brom-3-oxo-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α-Brom-3-methoxy-chalkon, ω-Brom-ω-[3-methoxy-benzyliden]-acetophenon, α-bromo-3-methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel V.

2-Brom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α-Brom-3-methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}BrO_2$ vom F: 100°.

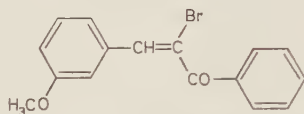
B. Durch kurzes Erhitzen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-

phenyl]-propanon-(3) (F: 122° [S. 1344]) mit Pyridin auf Siedetemperatur (*Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94*).

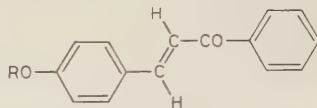
Gelbe Krystalle (aus A.); F: 100—101°.



IV



V



VI

3-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-chalkon, ω -[4-Hydroxy-benzyliden]-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$.

3-Phenyl-1*t*-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-*trans*-chalkon, 4-hydroxy-*trans*-chalcone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VI (R = H) (H 192; E II 218).

B. Durch Erwärmen von Acetophenon mit 4-Hydroxy-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Shriner, Kurosawa, Am. Soc. 52 [1930] 2538*; vgl. H 192).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 183—184° (*Sh., Ku.*). UV-Spektrum (A.): *Alexa, Bulet. Soc. Chim. România 18 [1936] 93, 95*; *Bulet. [2] 1 [1939] 77*.

Beim Erwärmen mit Nickel-Aluminium-Legierung und wss. NaOH entsteht 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan (*Papa, Schwenk, Whitman, J. org. Chem. 7 [1942] 587, 589*). Beim Erwärmen mit Zink-Pulver, Essigsäure und Äthanol ist eine Verbindung $C_{30}H_{26}O_4$ (Nadeln [aus A.]; F: 204—205°) erhalten worden (*Russell, Soc. 1934 218, 221*; *Russell, Todd, Soc. 1934 1066, 1067*), in der möglicherweise ein 1.6-Diphenyl-3.4-bis-[4-hydroxy-phenyl]-hexandion-(1.6) vorgelegen hat. Beim Erhitzen mit wss. KOH (33%ig) bilden sich 4-Hydroxy-benzaldehyd und Acetophenon (*Sh., Ku.*).

Natrium-Salz. Orangefarbene Krystalle; in Wasser leicht löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich (*Dvorkovitz, Smiles, Soc. 1938 2022, 2027*).

3-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-chalkon, ω -[4-Methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{14}O_2$.

a) **3-Phenyl-1*c*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-*cis*-chalkon, 4-methoxy-*cis*-chalcone** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VII (X = H).

Über diese Verbindung (gelbe Krystalle [aus Isooctan oder Hexan]; F: 33—33,5°) s. *Black, Lutz, Am. Soc. 77 [1955] 5134, 5138*; *Noyce, Jorgenson, Am. Soc. 83 [1961] 2525, 2526*.

b) **3-Phenyl-1*t*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-*trans*-chalkon, 4-methoxy-*trans*-chalcone** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VI (R = CH₃) (H 192; E I 580; E II 218).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 4-Methoxy-benzaldehyd und methanol. Natriummethylat oder äthanol. Natriumäthylat (*Petrow, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. 62 [1930] 925, 928*; *B. 63 [1930] 898, 901*; *Dippy, Lewis, R. 56 [1937] 1000, 1003*; vgl. H 192; E I 580).

Gelbe Nadeln (aus A. oder wss. Eg.); F: 77—78° (*Petrow, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. 62 [1930] 925, 928*; *B. 63 [1930] 898, 901*), 77,5° (*Dippy, Lewis, R. 56 [1937] 1000, 1003*). UV-Spektren (Hexan und A.): *Alexa, Bulet. Soc. Chim. România 18 [1936] 93, 94, 95*; *Bulet. [2] 1 [1939] 77, 78*; UV-Absorptionsmaxima (A.): *Iimura, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 77 [1956] 1846, 1847*; *C. A. 1959 2779*; *Noyce, Jorgenson, Am. Soc. 84 [1962] 4312, 4316*. Elektrolytischer Dissoziationsexponent in Essigsäure: *Hall, Am. Soc. 52 [1930] 5115, 5117, 5122*.

Adsorption aus Lösungen in Benzol an Silicagel und an Aluminiumoxyd: *Weitz, Schmidt, Singer, Z. El. Ch. 46 [1940] 222, 226*.

Bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf Lösungen in Benzol erfolgt Isomerisierung zu *cis*-4-Methoxy-chalkon (*Black, Lutz, Am. Soc. 77 [1955] 5134, 5138*; *Noyce, Jorgenson,*

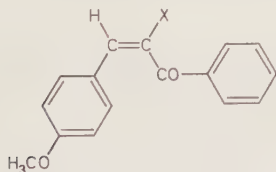
Am. Soc. **83** [1961] 2525, 2526).

Bildung von 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) und 1,6-Diphenyl-3,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexandion-(1,6) (F: 232°) beim Behandeln einer Lösung in Äthanol und Aceton mit Natrium-Amalgam und wss. Essigsäure: *Dippy, Lewis*, R. **56** [1937] 1000, 1005. Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und geringen Mengen wss. HCl sind 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin und geringe Mengen einer alkalilöslichen Substanz, beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit 3 Mol Hydroxylamin und wss. NaOH sind 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin, eine vermutlich als 1-Hydroxyamino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)-oxim zu formulierende Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F: 118–119° [Zers.]) und eine bei 184–186° [Zers.] schmelzende Substanz erhalten worden (*v. Auwers, Brink*, A. **493** [1932] 218, 223, 233; s. a. *Barnes, Chigbo*, J. org. Chem. **23** [1958] 1777).

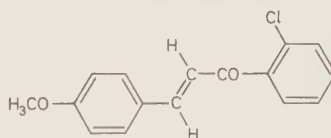
Beim Schütteln einer Lösung in Benzol mit Methanthiol (1 Mol) und äthanol. Natriumäthylat entsteht 1-Methylmercapto-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (*Kipnis, Ornfeldt*, Am. Soc. **71** [1949] 3554). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure bildet sich 1,3-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (*Hutchins et al.*, Soc. **1938** 1882, 1883).

Beim Behandeln mit Benzhydrynatrium in Äther entsteht 1,1,4-Triphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(4) (*Bergmann*, Soc. **1936** 412, 413). Beim Behandeln mit Nitromethan (0,5 Mol) in Äthanol unter Einleiten von NH_3 bildet sich 4-Nitro-1,7-diphenyl-3,5-bis-[4-methoxy-phenyl]-heptandion-(1,7) (F: 211–212°) (*Worrall, Bradway*, Am. Soc. **58** [1936] 1607). Beim Erwärmen mit Naphthol-(2) und äthanol. HCl sind 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1*H*-benzo[*f*]chromen und geringe Mengen einer bei 307–308° schmelzenden Substanz erhalten worden (*Dilthey, Höschen, Dornheim*, J. pr. [2] **148** [1937] 210, 212; s. a. *Robinson, Walker*, Soc. **1935** 941, 945). Beim Erwärmen mit Cyclohexanon (Überschuss) und äthanol. NaOH entsteht 1-[2-Oxo-cyclohexyl]-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 141°); beim Behandeln mit 4'-Methoxy-desoxybenzoin (1 Mol) und äthanol. Natriumäthylat bildet sich 1,5-Diphenyl-2,3-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentandion-(1,5) (F: 165–166°) (*Hutchins et al.*, Soc. **1938** 1882, 1885). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester und äthanol. Natriumäthylat ist 6-Oxo-4-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 106° bis 107°) erhalten worden (*Petrow*, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. **62** [1930] 925, 928; B. **63** [1930] 898, 901). Beim Behandeln mit der Natrium-Verbindung des Cyanessigsäureamids (1 Mol) in Äthanol entsteht 2-Oxo-6-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin-carbonitril-(3) (F: 204–205°) (*Basu*, J. Indian chem. Soc. **8** [1931] 119, 128).

Beim Behandeln mit $SbCl_5$ in Tetrachlormethan wird ein roter Niederschlag erhalten (*Marini-Bettolo, Ballio*, G. **76** [1946] 410, 414).



VII



VIII

3-Oxo-3-[2-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-[2-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-4-methoxy-chalkon, 2-Chlor- ω -[4-methoxy-benzyliden]-acetophenon, 2'-chloro-4-methoxychalcone
 $C_{16}H_{13}ClO_2$.

3-[2-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{13}ClO_2$ vom F: 81°, vermutlich 3-[2-Chlor-phenyl]-1*trans*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-4-methoxy-*trans*-chalkon, Formel VIII.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Bradsher, Brown, Blue*, Am. Soc. **71** [1949] 3570).

Krystalle (aus A.); F: 80–81°.

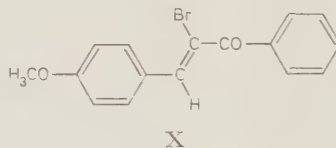
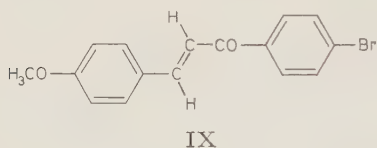
3-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Brom-4-methoxy-chalkon, 4-Brom- ω -[4-methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{13}BrO_2$.

3-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Brom-4-methoxy-*trans*-chalkon, 4'-bromo-4-methoxy-*trans*-chalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss.-alkohol. Alkalilauge (Barnes, Goodwin, Cotten, Am. Soc. **69** [1947] 3135, 3136).

F: 142—143° (Ba., Goo., Co.), 142,5° (Imura, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **77** [1956] 1846, 1849; C. A. **1959** 2779), 141° (Wheeler et al., Canad. J. Chem. **42** [1964] 2580, 2581). UV-Absorptionsmaxima (A.): Ferguson, Barnes, Am. Soc. **70** [1948] 3907; Imura; Wh. et al.

Beim Erhitzen einer Lösung in Propanol-(1) mit Hydroxylamin (1,8 Mol) und wss. KOH ist eine vermutlich als 3-[4-Brom-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin zu formulierende Verbindung $C_{16}H_{14}BrNO_2$ vom F: 170—171° (bezüglich der Konstitution vgl. Barnes, Pinkney, Phillips, Am. Soc. **76** [1954] 276) erhalten worden (Ba., Goo., Co.). Beim Erhitzen mit Piperazin (0,5 Mol) in Toluol entsteht 1.4-Bis-[3-oxo-3-(4-brom-phenyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-piperazin (F: 154,8—155,2° [kor.] (Stewart, Pollard, Am. Soc. **59** [1937] 2006). Beim Erhitzen mit Morpholin in Heptan erfolgt keine Reaktion (Stewart, Pollard, Am. Soc. **59** [1937] 2702).



2-Brom-3-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-chalkon, ω -Brom- ω -[4-methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{13}BrO_2$.

a) 2-Brom-3-phenyl-1*c*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-*cis*-chalkon, α -bromo-4-methoxy-*cis*-chalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel VII (X = Br).

Über diese Verbindung (F: 54—54,5°) s. Black, Lutz, Am. Soc. **77** [1955] 5134, 5139.

b) 2-Brom-3-phenyl-1*t*-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-*trans*-chalkon, α -bromo-4-methoxy-*trans*-chalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel X (H 192).

B. Durch Eindampfen einer methanol. Lösung von (1*RS*:2*SR* (?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 140°) und Erhitzen des Rückstands auf 170° bis 180° (Bickel, Am. Soc. **69** [1947] 2134).

F: 94° (Bi.).

Bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine Lösung in Äthanol erfolgt Isomerisierung zu α -Brom-4-methoxy-*cis*-chalkon (Black, Lutz, Am. Soc. **77** [1955] 5134, 5139). Beim Eintragen von wss. KOH in eine siedende Lösung in wss. Aceton bilden sich 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(1)-on-(3) und Benzoesäure (Bi.).

3-Oxo-3-phenyl-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-4-hydroxy-chalkon, ω -[3,5-di*b*]brom-4-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dibromo-4-hydroxychalcone $C_{15}H_{10}Br_2O_2$.

3-Phenyl-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}Br_2O_2$ vom F: 161°, vermutlich 3-Phenyl-1*t*-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-4-hydroxy-*trans*-chalkon, Formel XI (X = H).

B. Durch Behandeln von Acetophenon mit 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 727).

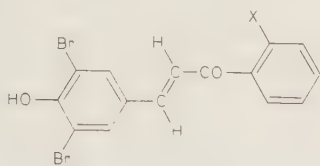
Rötliche Nadeln (aus Toluol); F: 160—161°.

3-Oxo-3-[2-chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-[2-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-3.5-dibrom-4-hydroxy-chalkon, 2-Chlor- ω -[3.5-dibrom-4-hydroxy-benzyliden]-acetophenon, 3,5-dibromo-2'-chloro-4-hydroxychalcone $C_{15}H_9Br_2ClO_2$.

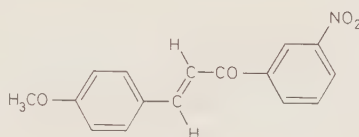
3-[2-Chlor-phenyl]-1-[3.5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{15}H_9Br_2ClO_2$ vom F: 188°, vermutlich **3-[2-Chlor-phenyl]-1 β -[3.5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2'-Chlor-3.5-dibrom-4-hydroxy-trans-chalkon**, Formel XI (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Chlor-phenyl]-äthanon-(1) mit 3.5-Dibrom-4-hydroxy-benzaldehyd und wss. äthanol. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 727).

Graue Nadeln (aus Toluol); F: 187–188°.



XI



XII

3-Oxo-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-[3-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3'-Nitro-4-methoxy-chalkon, 3-Nitro- ω -[4-methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{13}NO_4$.

3-[3-Nitro-phenyl]-1 β -[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3'-Nitro-4-methoxy-trans-chalkon, 4-methoxy-3'-nitro-trans-chalcone $C_{16}H_{13}NO_4$, Formel XII (E II 220).

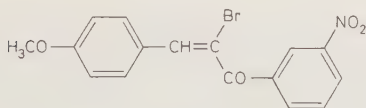
B. Durch Behandeln von 1-[3-Nitro-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Barnes, Snead, Am. Soc. 67 [1945] 138; vgl. E II 220).

F: 167–168° (Ba., Sn.), 166–168° (Imura, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 77 [1956] 1846, 1849; C. A. 1959 2779), 167° (Wheeler et al., Canad. J. Chem. 42 [1964] 2580, 2581). UV-Absorptionsmaxima (A.): λ_i ; Wh. et al.

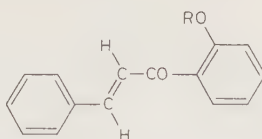
Beim Behandeln einer Lösung in Äthanol und Aceton mit wss. H_2O_2 (30 %ig) und wss. NaOH bei 40° erfolgt keine Reaktion (Hutchins et al., Soc. 1938 1882, 1883). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin (1 Mol) und wss. äthanol. KOH ist eine vermutlich als 3-[3-Nitro-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin zu formulierende Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_4$ vom F: 175–179° (bezüglich der Konstitution vgl. Barnes, Pinkney, Phillips, Am. Soc. 76 [1954] 276) erhalten worden (Ba., Sn.).

2-Brom-3-oxo-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-3'-nitro-4-methoxy-chalkon, ω -Brom-3-nitro- ω -[4-methoxy-benzyliden]-acetophenon, α -bromo-4-methoxy-3'-nitrochalcone $C_{16}H_{12}BrNO_4$, Formel I.

Ein Präparat (dunkelrotes Öl), in dem eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist beim Erhitzen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 102° [S. 1346]) mit Kaliumacetat in Essigsäure erhalten worden (Barnes, Snead, Am. Soc. 67 [1945] 138).



I



II

1-Oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Hydroxy-chalkon, 2-Hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon
 $C_{15}H_{12}O_2$.

3f-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Hydroxy-trans-chalkon, 2'-hydroxy-trans-chalcone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II (R = H) (H 193; E II 220).

Konfiguration: *Trakoo, Makhedkar*, J. Univ. Poona **28** [1964] 101, 107.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH oder wss.-äthanol. KOH (*Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 616; *Asahina*, Bl. chem. Soc. Japan **9** [1934] 131, 133; vgl. H 193). Bildung bei 30-tägigem Behandeln von 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in wss.-äthanol. Pufferlösung (pH 10,9) bei 37°: *Reichel, Burkart*, B. **74** [1941] 1802, 1805. Durch Erhitzen von *trans*-Zimtsäure-phenylester mit $AlCl_3$ bis auf 180° (*Simpson, Israelstam*, J. S. African chem. Inst. **2** [1949] 109).

Krystalle (aus A.), F: 88–89° (*Asahina*, Bl. chem. Soc. Japan **9** [1934] 131, 133); goldgelbe Krystalle, F: 87–88° (*Simpson, Israelstam*, J. S. African chem. Inst. **2** [1949] 109). Polarographie: *Schraufstätter*, Experientia **4** [1948] 192; *Geissman, Friess*, Am. Soc. **71** [1949] 3893, 3895. Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure (Nachweis einer Additionsverbindung 2:3): *As*.

Umwandlung in 4-Oxo-2-phenyl-chroman in saurer und alkal. wss. Lösung (vgl. H 193): *Reichel, Burkart*, B. **74** [1941] 1802; in wss.-methanol. NaOH (vgl. E II 220): *Oyamada*, Bl. chem. Soc. Japan **10** [1935] 182, 186; *Reichel, Steudel*, A. **553** [1942] 83, 84. Beim Behandeln von Lösungen in Methanol oder Äthanol mit H_2O_2 in alkal. wss. Lösung sind 3-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-chroman (*Algar, Flynn*, Pr. Irish Acad. **42 B** [1934] 1, 4; *Oy.*) und 3-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-4*H*-chromen (F: 174–179°) (*Murakami, Irie*, Pr. Acad. Tokyo **11** [1935] 229) erhalten worden; Abhängigkeit der Ausbeute von den Reaktionsbedingungen: *Rei., St.*, l. c. S. 84; über den Verlauf der Reaktion s. *Dean, Podimuang*, Soc. **1965** 3978. Bei 12-stdg. Erhitzen mit SeO_2 (2 Mol) in Amylalkohol auf Siedetemperatur entsteht 4-Oxo-2-phenyl-4*H*-chromen (*Mahal, Rai, Venkataraman*, Soc. **1935** 866). Beim Erhitzen mit $NaHSO_3$ in Wasser auf Siedetemperatur oder mit $NaHSO_3$ und SO_2 in Wasser auf 135° bildet sich das Natrium-Salz der 1-Oxo-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan-sulfonsäure-(3) (*Kratzl, Däubner*, B. **77/79** [1944/46] 519, 526).

Bei kurzem Erwärmen mit Äthylendiamin-monohydrat (Überschuss) in wenig Äthanol wird 2'-Hydroxy-trans-chalkon-[2-amino-äthylimin], beim Erwärmen mit Äthylendiamin (3,5 Mol) und Kupfer(II)-acetat bzw. Nickel(II)-acetat in wss. Äthanol wird das Kupfer(II)-Salz bzw. das Nickel(II)-Salz des 1,2-Bis-[1-(2-hydroxy-phenyl)-äthyliden-amino]-äthans erhalten (*Pfeiffer et al.*, A. **503** [1933] 84, 128, 129).

Beim Behandeln mit 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(2) und Natriumäthylat in Äthanol entsteht 3-Phenyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-pentandion-(1,5) (F: 167–168°) (*Hutchins et al.*, Soc. **1938** 1882, 1885). Beim Erhitzen mit Natrium-phenylacetat (1 Mol) und Acetanhydrid bildet sich 3-Phenyl-4-trans(?)styryl-cumarin (F: 174°) (*Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 616). Beim Erhitzen mit 4-Hydroxy-cumarin (1 Mol) in Pyridin wird 4-Hydroxy-3-[3-oxo-1-phenyl-3-(2-hydroxy-phenyl)-propyl]-cumarin erhalten (*Ikawa, Stahmann, Link*, Am. Soc. **66** [1944] 902, 905).

Kupfer(II)-Salz $Cu(C_{15}H_{11}O_2)_2$. Braunrotes Pulver (*Pfeiffer et al.*, A. **503** [1933] 84, 127).

Nickel(II)-Salz $Ni(C_{15}H_{11}O_2)_2$. Gelbe Krystalle mit 4 Mol H_2O , die bei 130° das Wasser abgeben; das wasserfreie Salz ist hellrot (*Pf. et al.*). — Verbindung mit Pyridin $Ni(C_{15}H_{11}O_2)_2 \cdot 2C_5H_5N$. Dunkelrotbraune Nadeln (aus Py. + wss. A.), die bei 140° das Pyridin abgeben (*Pf. et al.*).

1-Oxo-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Methoxy-chalkon, 2-Methoxy- ω -benzyliden-acetophenon
 $C_{16}H_{14}O_2$.

3f-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Methoxy-trans-chalkon, 2'-methoxy-trans-chalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*v. Auwers, Brink*, A. **493** [1932] 218, 235). Durch Be-

handeln von 2'-Hydroxy-*trans*-chalkon in Aceton mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 (*Enebäck, Gripenberg*, Acta chem. scand. **11** [1957] 866, 872).

Gelbes Öl; $KP_{11,5}$: 226° (*v. Au., Br.*); KP_8 : $214-215^\circ$ (*En., Gr.*). $D_4^{18,5}$: 1,1395; D_4^{20} : 1,138 (*v. Au., Br.*). $n_{466,3}^{18,5}$: 1,6362; $n_{587,5}^{18,5}$: 1,6480; $n_{587,6}^{20}$: 1,6473; $n_{486,1}^{18,5}$: 1,6814 (*v. Au., Br.*).

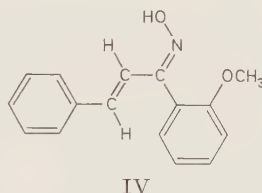
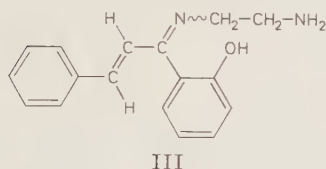
Beim Erhitzen mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Äthanol unter Zusatz von wss. HCl entsteht 2'-Methoxy-*trans*-chalkon-*seqtrans*(?)-oxim (s. u.); beim Behandeln mit 3 Mol Hydroxylamin in wss.-äthanol. NaOH wird dieses Oxim in geringer Menge neben einer als 3-Hydroxyamino-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-oxim angesehenen Verbindung (F: 162°) und geringen Mengen 5-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin erhalten (*v. Au., Br.*).

1-[2-Amino-äthylimino]-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-[2-amino-äthylimin], 2'-Hydroxy-chalkon-[2-amino-äthylimin] $C_{17}H_{18}N_2O$.

3f-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-[2-amino-äthylimin], 2'-Hydroxy-*trans*-chalkon-[2-amino-äthylimin], o-[N-(2-aminoethyl)-*trans*-cinnamimidoyl]phenol $C_{17}H_{18}N_2O$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von 2'-Hydroxy-*trans*-chalkon mit Äthylendiamin-monohydrat in wenig Äthanol (*Pfeiffer et al.*, A. **503** [1933] 84, 128).

Gelbe Nadeln (aus PAe.); F: 122° .



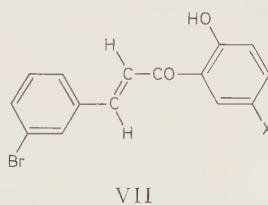
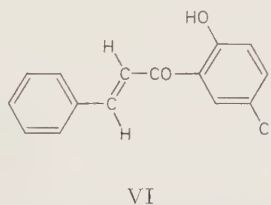
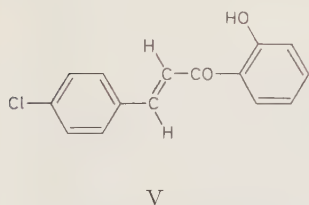
1-Hydroxyimino-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 2'-Methoxy-chalkon-oxim $C_{16}H_{15}NO_2$.

3f-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 2'-methoxy-*trans*-chalcone oxime $C_{16}H_{15}NO_2$, dessen Benzoyl-Derivat bei 141° schmilzt, vermutlich **3f-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-*seqtrans*-oxim, 2'-Methoxy-*trans*-chalkon-*seqtrans*-oxim**, Formel IV.

B. s. o. im Artikel 2'-Methoxy-*trans*-chalkon.

Prismen (aus A.), die auch nach der Reinigung über das Benzoyl-Derivat (F: 140° bis 141°) unscharf zwischen 135° und 145° schmelzen (*v. Auwers, Brink*, A. **493** [1932] 218, 235). In Benzol leicht löslich, in Benzin löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit PCl_5 entsteht *trans*-Zimtsäure-[2-methoxy-anilid].



1-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-[4-Chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4-Chlor-2'-hydroxy-chalkon, 2-Hydroxy- ω -[4-chlor-benzyliden]-acetophenon, 4-chloro-2'-hydroxychalcone $C_{15}H_{11}ClO_2$.

3-[4-Chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_{11}ClO_2$ vom F: 150° , vermutlich **3f-[4-Chlor-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4-Chlor-2'-hydroxy-*trans*-chalkon**, Formel V.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Chlor-benzaldehyd

in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Pfeiffer et al.*, A. **503** [1933] 84, 129).

Orangegelbe Krystalle (aus A.); F: 150° (*Pf. et al.*, l. c. S. 129). In Benzol, Äther und Benzin löslich.

Hydrolyse beim Erhitzen mit wss. NaOH sowie beim Erhitzen mit Nickel(II)-acetat und Äthylendiamin in Wasser: *Pf. et al.*

1-Oxo-3-phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 5'-Chlor-2'-hydroxy-chalkon, 5-Chlor-2-hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon, 5'-chloro-2'-hydroxychalcone $C_{15}H_{11}ClO_2$.

3-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_{11}ClO_2$ vom F: 110°, vermutlich **3t-Phenyl-1-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 5'-Chlor-2'-hydroxy-trans-chalkon**, Formel VI (E I 580).

B. Durch Erwärmen von *trans*-Cinnamoylchlorid mit 4-Chlor-anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Monti*, G. **60** [1930] 43, 46).

Gelbe Nadeln (aus A.) (*Mo.*). F: 109–110° (*Mo.*), 109–110° [kor.] (*Karrer, Yen, Reichstein*, Helv. **13** [1930] 1308, 1315). In Benzol löslich, in Essigsäure schwer löslich (*Mo.*).

Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit wss. HCl bildet sich 6-Chlor-4-oxo-2-phenyl-chroman (*Ka., Yen, Rei.*).

1-Oxo-3-[3-brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-[3-Brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Brom-2'-hydroxy-chalkon, 2-Hydroxy- ω -[3-brom-benzyliden]-acetophenon, 3-bromo-2'-hydroxychalcone $C_{15}H_{11}BrO_2$.

3-[3-Brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_{11}BrO_2$ vom F: 99°, vermutlich **3t-[3-Brom-phenyl]-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Brom-2'-hydroxy-trans-chalkon**, Formel VII (X = H).

B. Durch Behandeln von 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 3-Brom-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Schraufstätter, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 494).

Hellgelbe Nadeln (aus Isopropylalkohol); F: 99°.

Natrium-Salz. In Wasser fast unlöslich.

1-Oxo-3-[3-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-[3-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3,5'-Dibrom-2'-hydroxy-chalkon, 5-Brom-2-hydroxy- ω -[3-brom-benzyliden]-acetophenon, 3,5'-dibromo-2'-hydroxychalcone $C_{15}H_9Br_2O_2$.

3-[3-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_9Br_2O_2$ vom F: 137°, vermutlich **3t-[3-Brom-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3,5'-Dibrom-2'-hydroxy-trans-chalkon**, Formel VII (X = Br).

B. Durch Behandeln von 1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 3-Brom-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Schraufstätter, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 495).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 137°.

Natrium-Salz. In Wasser fast unlöslich.

1-Oxo-3-[4-nitro-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-[4-Nitro-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 5'-Brom-4-nitro-2'-hydroxy-chalkon, 5-Brom-2-hydroxy- ω -[4-nitro-benzyliden]-acetophenon, 5'-bromo-2'-hydroxy-4-nitrochalcone $C_{15}H_9BrNO_4$.

3-[4-Nitro-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{15}H_9BrNO_4$ vom F: 223°, vermutlich **3t-[4-Nitro-phenyl]-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 5'-Brom-4-nitro-2'-hydroxy-trans-chalkon**, Formel VIII.

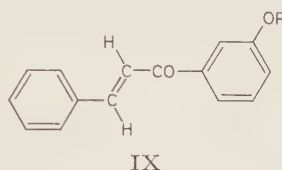
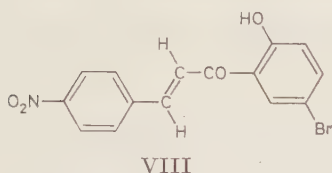
B. Durch Behandeln von 1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Schraufstätter, Deutsch*, B. **81** [1948] 489, 496).

Gelbe Krystalle (aus Toluol); F: 223°.

1-Oxo-3-phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3'-Hydroxy-chalkon, 3-Hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$.

3*t*-Phenyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3'-Hydroxy-*trans*-chalkon, 3'-hydroxy-*trans*-chalcone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IX (R = H) (H 193; E II 220).

F: 127° (Wheeler et al., Canad. J. Chem. **42** [1964] 2580, 2581), 126–127° (Miquel, Bl. **1961** 1369, 1370). UV-Absorptionsmaxima (A.): Wh. et al.; Mi.



1-Oxo-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3'-Methoxy-chalkon, 3-Methoxy- ω -benzyliden-acetophenon, 3'-methoxychalcone $C_{16}H_{14}O_2$.

3-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 43°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3'-Methoxy-*trans*-chalkon**, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[3-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (v. Auwers, Brink, A. **493** [1932] 218, 237).

Gelbliche Krystalle (aus PAe.); F: 41–43°. K_{P12}: 236–238°.

Beim Erhitzen mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Äthanol unter Zusatz von wss. HCl entsteht das im folgenden Artikel beschriebene Oxim; beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit 3 Mol Hydroxylamin und wss. NaOH sind eine als 3-Hydroxy- α -amino-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-oxim angesehene Verbindung (F: 127–128°) und ein Dioxim $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F: 156–158°) erhalten worden (v. Au., Br., l. c. S. 238).

1-Hydroxyimino-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 3'-Methoxy-chalkon-oxim $C_{16}H_{15}NO_2$.

3*t*-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 3'-methoxy-*trans*-chalcone oxime $C_{16}H_{15}NO_2$ vom F: 137°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-*seqtrans*-oxim, 3'-Methoxy-*trans*-chalkon-*seqtrans*-oxim**, Formel X.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus wss. A.); F: 132–137° (v. Auwers, Brink, A. **493** [1932] 218, 238). In Benzol leicht löslich, in Methanol, Äthanol und Benzin schwer löslich; in wss. Alkalilaugen löslich.

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit PCl₅ entsteht *trans*-Zimtsäure-[3-methoxy-anilid].

Benzoyl-Derivat (F: 127–128°): v. Au., Br.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Hydroxy-chalkon, 4-Hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$.

3*t*-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Hydroxy-*trans*-chalkon, 4'-hydroxy-*trans*-chalcone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI (R = H) (H 193; E I 580; E II 220).

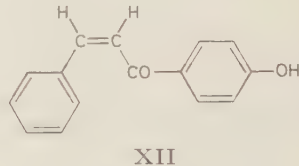
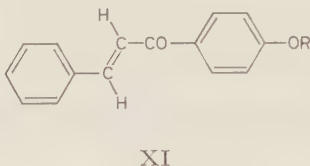
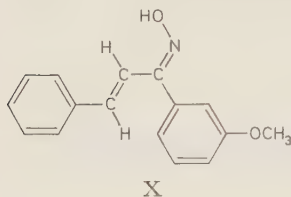
B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (Shriner, Kurosawa, Am. Soc. **52** [1930] 2538, 2539; Asahina, Bl. chem. Soc. Japan **9** [1934] 131, 133; vgl. H 193). Durch 2-tägiges Behandeln von *trans*-Zimtsäure-phenylester mit AlCl₃ in Nitrobenzol (Simpson, Israelstam, J. S. African chem. Inst. [N.S.] **2** [1949] 109).

Gelbliche oder gelbe Krystalle (aus A. oder wss. A.) (Sh., Ku.; Si., Is.). F: 174,5° bis 175,5° (As.), 173–174° (Sh., Ku.), 171–172° (Si., Is.). UV-Spektrum (A.): Alexa, Bulet. **[2]** **1** [1939] 77, 82; UV-Absorptionsmaxima (A.): Miquel, Bl. **1961** 1369, 1370; v. Hahn,

Miquel, C. r. **257** [1963] 1948, 1950. Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure (Nachweis einer Additionsverbindung 1:1): *As. Polarographie: Geissman, Friess*, Am. Soc. **71** [1949] 3893, 3896.

Isomerisierung zu 4'-Hydroxy-*cis*-chalkon [Formel XII] (nicht isoliert) bei der Einwirkung von UV-Licht auf Lösungen in Äthanol und in Dichlormethan: *Mi. v. Hahn*, *Mi.* Beim Erhitzen mit wss. KOH (50 %ig) bilden sich 1-[4-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) und Benzaldehyd (*Sh., Ku.*). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure ist 1,5-Diphenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin erhalten worden (*Raiford, Peterson*, J. org. Chem. **1** [1936] 544, 550).

Natrium-Salz (E II 220). In konz. wss. Alkalilauge fast unlöslich (*Sh., Ku.*, l. c. S. 2539).



1-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-chalkon, 4-Methoxy-*o*-benzyliden-acetophenon $C_{16}H_{14}O_2$.

3*t*-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-*trans*-chalkon, 4'-methoxy-*trans*-chalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI (R = CH₃) (H 193; E I 580; E II 220).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Allen, Frame*, Canad. J. Res. **6** [1932] 605, 609; vgl. E I 580). Durch Behandeln von *trans*-Cinnamoylchlorid mit Anisol unter Zusatz von Schwefelsäure bei 130–160° (*Belton, Nowlan, Wheeler*, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. **25** [1949] 19, 26) oder unter Zusatz von AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur (*v. Auwers, Seyfried*, A. **484** [1930] 178, 203; vgl. H 193).

F: 107° (*Bergmann, Wolff*, Am. Soc. **54** [1932] 1644, 1646), 105–107° (*Belton, Nowlan, Wheeler*, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. **25** [1949] 19, 26), 104° (*Allen, Frame*, Canad. J. Res. **6** [1932] 605, 609). Kp₂₁: 265° (*Ber., Wö.*). UV-Spektrum (A.): *Alexa*, Bulet. [2] **1** [1939] 77, 78; UV-Absorptionsmaxima (A.): *Iimura*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **77** [1956] 1846, 1847; C. A. **1959** 2779. Polarographie: *Geissman, Friess*, Am. Soc. **71** [1949] 3893, 3896.

Beim Schütteln mit wss. H₂O₂ und wss. KOH bildet sich 2,3-Epoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (F: 75°) (*Bergmann, Wolff*, Am. Soc. **54** [1932] 1644, 1646). Beim Erwärmen mit 2 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in Äthanol unter Zusatz von wss. HCl wird 4'-Methoxy-*trans*-chalkon-*segtrans*(?)-oxim erhalten; beim Behandeln mit 3 Mol Hydroxylamin und wss.-äthanol. NaOH entsteht 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin (*v. Auwers, Seyfried*, A. **484** [1930] 178, 203; *v. Auwers, Brink*, A. **493** [1932] 218, 223, 230; vgl. *Barnes, Chigbo*, J. org. Chem. **23** [1958] 1777); in der von *Stockhausen, Gattermann* beim Behandeln mit Hydroxylamin in alkal. Lösung erhaltenen Verbindung vom F: 122–123° (s. H 193) hat 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol vorgelegen (*v. Au., Sey.*, l. c. S. 204). Beim Behandeln mit *O*-Methyl-hydroxylamin (1 Mol) in Äthanol bildet sich in der Wärme 3-Methoxyamino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1); bei Raumtemperatur werden ausserdem geringe Mengen *O*-Methyl-*N,N*-bis-[3-oxo-1-phenyl-3-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-hydroxylamin (F: 183–184°) erhalten (*Blatt*, Am. Soc. **61** [1939] 3494, 3496). Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Phenylhydrazin (1 Mol) und Essigsäure bei Raumtemperatur entsteht 4'-Methoxy-chalkon-phenylhydrazon (*Raiford, Peterson*, J. org. Chem. **1** [1936] 544, 550); beim Erwärmen ist 1,5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin erhalten worden (*v. Au., Sey.*, *Rai., Pe.*). Bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen einer Lösung in Äthanol und wenig Essigsäure mit wss. Kaliumcyanid (6 Mol) entsteht 4-Oxo-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-butyronitril (*Kohler, Leers*, Am. Soc. **56** [1934] 981).

Phenylhydrazon (F: 106–107°): *Raiford, Peterson*, J. org. Chem. **1** [1936] 544, 549.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Äthoxy-chalkon, 4-Äthoxy- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-ethoxychalcone $C_{17}H_{16}O_2$.

3-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{17}H_{16}O_2$ vom F: 74,5°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Äthoxy-trans-chalkon**, Formel XI (R = C_2H_5) (H 193).

F: 73,5—74,5° (*Asahina*, Bl. chem. Soc. Japan 9 [1934] 131, 133). Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure (Nachweis einer Additionsverbindung 1:1): *As*.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Propyloxy-chalkon, 4-Propyloxy- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-propoxychalcone $C_{18}H_{18}O_2$.

3-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{18}H_{18}O_2$ vom F: 76°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Propyloxy-trans-chalkon**, Formel XI (R = $CH_2-C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Propyloxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Lutz et al.*, J. org. Chem. 14 [1949] 982, 986).

Farblose Krystalle (aus A.); F: 76°.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Isopropyloxy-chalkon, 4-Isopropyloxy- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-isopropoxychalcone $C_{18}H_{18}O_2$.

3-Phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{18}H_{18}O_2$ vom F: 87°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Isopropyloxy-trans-chalkon**, Formel XI (R = $CH(CH_3)_2$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Isopropyloxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Lutz et al.*, J. org. Chem. 14 [1949] 982, 986).

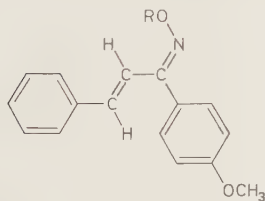
Farblose Krystalle (aus A.); F: 87°.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Butyloxy-chalkon, 4-Butyloxy- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-butoxychalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

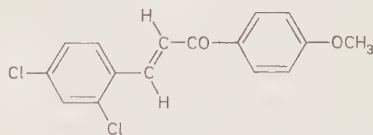
3-Phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 68°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Butyloxy-trans-chalkon**, Formel XI (R = $[CH_2]_3-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Butyloxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Lutz et al.*, J. org. Chem. 14 [1949] 982, 986).

Gelbliche Krystalle (aus A.); F: 67—68°.



I



II

1-Hydroxyimino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 4'-Methoxy-chalkon-oxim $C_{16}H_{15}NO_2$.

3*t*-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, 4'-methoxy-trans-chalcone oxime $C_{16}H_{15}NO_2$ vom F: 142°, vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen(2)-on-(1)-seqtrans-oxim, 4'-Methoxy-trans-chalkon-seqtrans-oxim**, Formel I (R = H).

B. s. S. 1472 im Artikel 4'-Methoxy-trans-chalkon (*v. Auwers, Seyfried*, A. 484 [1930] 178, 205).

Blättchen (aus Bzl.), die auch nach der Reinigung über das Acetyl-Derivat (S. 1474) unscharf bei 140—142° schmelzen (*v. Au., Sey.*). In den gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich (*v. Au., Sey.*). Nach dem Benetzen mit Äthanol in wss. Alkalilaugen löslich (*v. Au., Sey.*).

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit PCl_5 entsteht *trans*-Zimtsäure-[4-methoxy-anilid] (*v. Au., Sey.*). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bildet sich 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -isoxazolin (*v. Auwers, Brink, A. 493 [1932] 218, 239*).

1-Acetoxyimino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-[O-acetyl-oxim], 4'-Methoxy-chalkon-[O-acetyl-oxim]
 $C_{18}H_{17}NO_3$.

3*t*-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-[O-acetyl-oxim], 4'-methoxy-trans-chalcone O-acetyloxime $C_{18}H_{17}NO_3$ vom F: 135° , vermutlich **3*t*-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-[O-acetyl-*seqtrans*-oxim], 4'-Methoxy-trans-chalkon-[O-acetyl-*seqtrans*-oxim]**, Formel I ($R = CO-CH_3$).

B. Aus 4'-Methoxy-trans-chalkon-*seqtrans*(?)-oxim (*v. Auwers, Seyfried, A. 484 [1930] 178, 205*).

Nadeln (aus A.); F: $134-135^\circ$. In Aceton und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

1-Oxo-3-[2,4-dichlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-[2,4-Dichlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2,4-Dichlor-4'-methoxy-chalkon, 4-Methoxy- ω -[2,4-dichlor-benzyliden]-acetophenon, 2,4-dichloro-4'-methoxychalcone
 $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$.

3*t*-[2,4-Dichlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ vom F: 134° , vermutlich **3*t*-[2,4-Dichlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2,4-Dichlor-4'-methoxy-trans-chalkon**, Formel II.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 2,4-Dichlor-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Bradsher, Brown, Blue, Am. Soc. 71 [1949] 3570*).

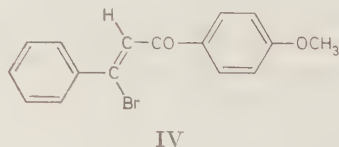
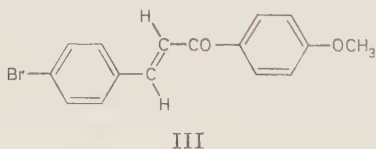
Kristalle (aus A.); F: 134° .

1-Oxo-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-[4-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4-Brom-4'-methoxy-chalkon, 4-Methoxy- ω -[4-brom-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{13}BrO_2$.

3*t*-[4-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4-Brom-4'-methoxy-trans-chalkon, 4-bromo-4'-methoxy-trans-chalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel III.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) und 4-Brom-benzaldehyd in Gegenwart von wss.-alkohol. Alkalilauge (*Barnes, Goodwin, Cotten, Am. Soc. 69 [1947] 3135, 3136*).

F: $152-153^\circ$ (*Ba., Goo., Co.*). UV-Absorptionsmaxima (A.): $230,5\text{ m}\mu$ und $322\text{ m}\mu$ (*Ferguson, Barnes, Am. Soc. 70 [1948] 3907*).



3-Brom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Brom-4'-methoxy-chalkon, 4-Methoxy- ω -[α -brom-benzyliden]-acetophenon, β -bromo-4'-methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$.

3-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), $C_{16}H_{13}BrO_2$ vom F: 66° , vermutlich **3*c*-Brom-3*t*-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Brom-4-methoxy-trans-chalkon**, Formel IV.

B. Durch Sättigen einer Lösung von 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) in Essigsäure mit HBr (*v. Auwers, Seyfried, A. 484 [1930] 178, 208*).

Gelbe Blättchen (aus Bzn.); F: $65-66^\circ$. In organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromid beim Behandeln mit äthanol. KOH: *v. Au., Sey.* Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid (Überschuss) in Äthanol unter

Zusatz von wss. HCl entsteht das im folgenden Artikel beschriebene Oxim; beim Erwärmen mit Hydroxylamin in alkal. Lösung ist 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol erhalten worden.

3-Brom-1-hydroxyimino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, β -Brom-4'-methoxy-chalkon-oxim, β -bromo-4'-methoxychalcone oxime $C_{16}H_{14}BrNO_2$.

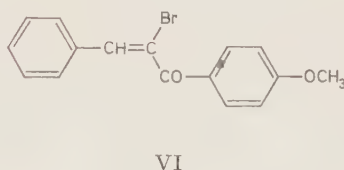
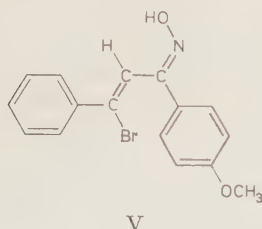
3-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim $C_{16}H_{14}BrNO_2$ vom F: 116° , vermutlich **3c-Brom-3f-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-seqtrans-oxim, β -Brom-4'-methoxy-trans-chalkon-seqtrans-oxim**, Formel V.

Über die Konfiguration an der C,N-Doppelbindung s. *Meisenheimer, Campbell, A. 539* [1939] 93.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Bzn.); F: $115-116^\circ$ (*v. Auwers, Seyfried, A. 484* [1930] 178, 209). In Äther und Benzol leicht löslich, in Äthanol löslich (*v. Au., Sey.*). Aus äthanol. Lösung durch Zusatz von Wasser gefällte Präparate sind in wss. Alkalilauge löslich (*v. Au., Sey.*).

Beim Behandeln einer äther. Lösung mit PCl_5 entsteht β -Brom-trans(?) -zimtsäure-[4-methoxy-anilid] (F: 144°) (*v. Au., Sey.*). Bildung von 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol beim Behandeln mit Alkalilauge: *v. Au., Sey.* Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromid beim Behandeln mit äthanol. KOH und mit wss.-äthanol. NaOH: *v. Au., Sey.*



2-Brom-1-oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), α -Brom-4'-methoxy-chalkon, ω -Brom-4-methoxy- ω -benzyliden-acetophenon, α -bromo-4'-methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel VI (vgl. E II 221).

Ein Präparat (K_{P13} : $250-253^\circ$) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erwärmen von (2*RS*:3*SR*(?))-2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (F: $157-159^\circ$ [S. 1340]) mit Kaliumacetat in Äthanol erhalten worden (*v. Auwers, Seyfried, A. 484* [1930] 178, 207; s. a. *Barnes, Brandon, Am. Soc. 65* [1943] 1070). Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromid beim Behandeln mit äthanol. KOH: *v. Au., Sey.* Beim Behandeln von äthanol. Lösungen mit Hydroxylamin (Überschuss) ist in saurem Medium das im folgenden Artikel beschriebene Oxim, in alkalischem Medium 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol erhalten worden (*v. Au., Sey.*; vgl. E II 221).

Bildung von 2-Brom-3-methoxy-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) (F: 126°) beim Schütteln eines nicht näher beschriebenen Präparats mit geringe Mengen Natriummethylat enthaltendem Methanol: *Kohler, Addinall, Am. Soc. 52* [1930] 3728, 3736.

2-Brom-1-hydroxyimino-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, α -Brom-4'-methoxy-chalkon-oxim, α -bromo-4'-methoxychalcone oxime $C_{16}H_{14}BrNO_2$.

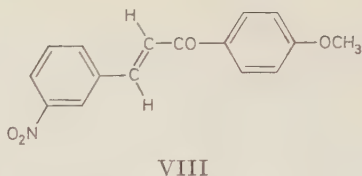
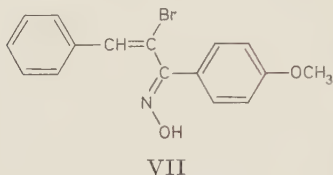
2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-oxim, α -Brom-4'-methoxy-chalkon-oxim $C_{16}H_{14}BrNO_2$ vom F: 153° , vermutlich **2-Brom-3 ξ -phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-seqtrans-oxim**, Formel VII.

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Me.); F: 153° (*v. Auwers, Seyfried, A. 484* [1930] 178, 207). In Benzol und Aceton leicht löslich, in Äther, Äthanol und Benzin schwer löslich.

Geschwindigkeit der Bildung von Bromid beim Behandeln mit äthanol. KOH und

mit wss.-äthanol. NaOH: *v. Au., Sey.* Beim Behandeln einer Suspension in Äther mit PCl_5 und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. NaOH ist 4-Methoxy-benzoesäure erhalten worden.



1-Oxo-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 3-[3-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Nitro-4'-methoxy-chalkon, 4-Methoxy- ω -[3-nitro-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{13}NO_4$.

3t-[3-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Nitro-4'-methoxy-trans-chalkon, 4'-methoxy-3-nitro-trans-chalcone $C_{16}H_{13}NO_4$, Formel VIII (E II 221).

B. Durch Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 3-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Barnes, Snead*, Am. Soc. **67** [1945] 138).

Krystalle (aus A.); F: 153–154° (*Ba., Sn.*), 152–155° (*Imura*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **77** [1956] 1846, 1849; C. A. **1959** 2779). UV-Spektrum (A.): *Ii*.

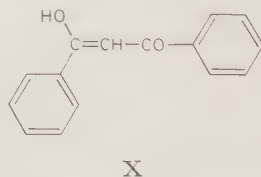
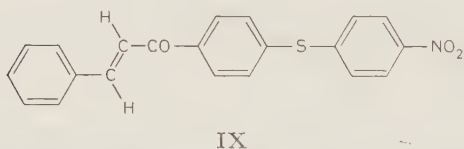
4-[4-Nitro-phenylmercapto]-1-cinnamoyl-benzol, 3-Phenyl-1-[4-(4-nitro-phenylmercapto)-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-[4-Nitro-phenylmercapto]-chalkon, 4-[4-Nitro-phenylmercapto]- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-(p-nitrophenylthio)chalcone $C_{21}H_{15}NO_3S$.

3-Phenyl-1-[4-(4-nitro-phenylmercapto)-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{21}H_{15}NO_3S$ vom F: 142°, vermutlich **3t-Phenyl-1-[4-(4-nitro-phenylmercapto)-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-[4-Nitro-phenylmercapto]-trans-chalkon**, Formel IX.

B. Durch Erwärmen von 1-[4-(4-Nitro-phenylmercapto)-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. Natriummethylat (*Dillthey et al.*, J. pr. [2] **129** [1931] 189, 199).

Gelbe Krystalle (aus Bzn.), die bei 142° eine trübe, bei ca. 180° eine klare Schmelze bilden.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotorangefarbene Lösung erhalten.



1-Hydroxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Hydroxy-chalkon, ω -[α -Hydroxy-benzyliden]-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X, s. E III 7 3838.

1-Methoxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 1-Methoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxy-chalkon, ω -[α -Methoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{16}H_{14}O_2$.

a) **1t-Methoxy-1c.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxy-cis-chalkon, β -methoxy-cis-chalcone** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$) (E II 222; dort als „65°-Form“ bezeichnet; vgl. H 194).

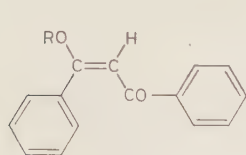
Konfiguration: *Eistert, Merkel*, B. **86** [1953] 895, 913; *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **75** [1954] 569, **76** [1955] 899; C. A. **1955** 10221, **1956** 10039.

B. Durch Erwärmen von α -Brom-trans-chalkon mit Natriummethylat in Methanol (*Weygand, Lanzendorf*, J. pr. [2] **151** [1938] 227, 228; vgl. E II 222).

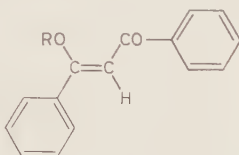
F: 65° (*Wey., La.*). UV-Spektren (Heptan, Me. und A.): *Eistert, Weygand, Csendes*, B. **84** [1951] 745, 763, 765; *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **75** 569; vgl. *Morton, Hassan, Calloway*, Soc. **1934** 883, 891.

b) **1c-Methoxy-1f.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxy-trans-chalkon, β -methoxy-trans-chalcone** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$).

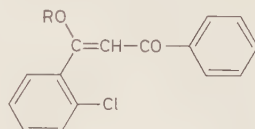
Diese Verbindung hat in den E II 222 als „78°-Form“ und als „81°-Form“ beschriebenen Präparaten vorgelegen (*Eistert, Merkel*, B. **86** [1953] 895, 913; *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **76** [1955] 899; C. A. **1956** 10039); über eine bei 74° schmelzende Modifikation s. *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **75** [1954] 569; C. A. **1955** 10221; *Urushibara, Iimura, Ikeda*, J. chem. Physics **23** [1955] 1724.



XI



XII



XIII

1-Äthoxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 1-Äthoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Äthoxy-chalkon, ω -[α -Äthoxy-benzyliden]-acetophenon $C_{17}H_{16}O_2$.

a) **1f-Äthoxy-1c.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Äthoxy-cis-chalkon, β -ethoxy-cis-chalcone** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XI ($R = C_2H_5$).

Modifikationen dieser Verbindung haben in den E II 222 als „78°-Form“, als „81°-Form“, als „75°-Form“ und als „63°-Form“ beschriebenen Präparaten vorgelegen (*Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **76** [1955] 899, **78** [1957] 302; C. A. **1956** 10039, **1959** 5192; *Urushibara, Iimura, Ikeda*, J. chem. Physics **23** [1955] 1724; vgl. *Eistert, Weygand, Csendes*, B. **84** [1951] 745, 757).

B. Durch Erhitzen von (2RS:3SR(?))-2.3-Dibrom-1.3-diphenyl-propanon-(1) (F: 159° bis 160° [E III 7 2154]) oder von α -Chlor-trans-chalkon mit Natriumäthylat in Äthanol (*Eisenlohr, Metzner*, Z. physik. Chem. [A] **178** [1937] 350, 352; vgl. E II 222; *v. Auwers, Hügel*, J. pr. [2] **143** [1935] 157, 165; *Morton, Hassan, Calloway*, Soc. **1934** 883, 891). Gewinnung der Modifikationen vom F: 81°, F: 78°, F: 75° und F: 63°: *Ei., Me.*

UV-Spektren (Heptan bzw. A.): *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **78** 303; *Mo., Ha., Ca.* Dipolmoment (ϵ ; Bzl.): 3,27–3,30 D (*Ei., Me.*).

b) **1c-Äthoxy-1f.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Äthoxy-trans-chalkon, β -ethoxy-trans-chalcone** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XII ($R = C_2H_5$).

Über zwei Modifikationen (Kristalle; F: 75° bzw. F: 43°) dieser Verbindung s. *Urushibara, Iimura, Ikeda*, J. chem. Physics **23** [1955] 1724; *Ikeda*, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **78** [1957] 302; C. A. **1959** 5192.

1-[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), Orthoessigsäure-diäthylester-[3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1)-ylester], 1-[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-chalkon, β -(1,1-diethoxyethoxy)chalcone $C_{21}H_{24}O_4$, Formeln XI und XII ($R = C(OC_2H_5)_2CH_3$).

1-[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-chalkon $C_{21}H_{24}O_4$ vom F: 87°.

B. Durch Behandeln von Dibenzoylmethan mit Keten-diäthylacetal (2 Mol) (*Barnes, Kundiger, McElvain*, Am. Soc. **62** [1940] 1281, 1284).

Kristalle (aus PAe.); F: 86–87°.

Beim Erhitzen unter Stickstoff (38 Torr) auf 140° bilden sich Dibenzoylmethan und Keten-diäthylacetal. Beim Behandeln mit 5%ig. wss. Schwefelsäure werden Äthanol, Essigsäure und Dibenzoylmethan erhalten.

1-Methoxycarbonyloxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), Kohlensäure-methylester-[3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1)-ylester], 1-Methoxycarbonyloxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxycarbonyloxy-chalkon, carbonic acid methyl ester 3-oxo-1,3-diphenylprop-1-enyl ester $C_{17}H_{14}O_4$, Formeln XI und XII ($R = CO-OCH_3$).

1-Methoxycarbonyloxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxycarbonyloxy-chalkon $C_{17}H_{14}O_4$ vom F: 90°.

B. Neben Dibenzoylessigsäure-methylester beim Behandeln des Natrium-Salzes des

Dibenzoylmethans mit Chlorameisensäure-methylester in Dioxan (*Michael, Weiner, J. org. Chem.* **3** [1938] 372, 380; s. a. *Michael, Ross, Am. Soc.* **53** [1931] 2394, 2403, 2412).

Krystalle (aus Ae. + Bzn. oder aus Me.); F: 90° (*Mi., Ross*), 87–89° (*Mi., Wei.*).

1-Methoxy-3-oxo-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1), 1-Methoxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -methoxy-chalkon, ω -[2-Chlor- α -methoxy-benzyliden]-acetophenon, 2-chloro- β -methoxychalcone $C_{16}H_{13}ClO_2$, Formel XIII (R = CH₃).

1-Methoxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -methoxy-chalkon $C_{16}H_{13}ClO_2$ vom F: 114°.

B. Neben geringen Mengen 3-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propin-(1)-on-(3) beim Erwärmen von (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propanon-(3) (F: 123,5–124,5° [E III **7** 2156]) mit methanol. KOH (*Bickel, Am. Soc.* **68** [1946] 865). Durch Behandeln von 2-Chlor- α -brom-chalkon (F: 59°) (*Bi., l. c.* S. 866) oder von 3-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propin-(1)-on-(3) (*Bickel, Am. Soc.* **69** [1947] 73) mit methanol. KOH bei Raumtemperatur.

Krystalle (aus Acn.); F: 114°. In Äther und Petroläther schwer löslich (*Bi., Am. Soc.* **68** 866).

Beim Erwärmen mit konz. wss. Salzsäure entsteht 3-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propandion-(1.3) (*Bi., Am. Soc.* **68** 866). Beim Erwärmen mit Propanol-(1) und KOH ist 2-Chlor- β -propyloxy-chalkon (F: 55°) erhalten worden (*Bickel, Am. Soc.* **71** [1949] 336).

1-Äthoxy-3-oxo-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1), 1-Äthoxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -äthoxy-chalkon, ω -[2-Chlor- α -äthoxy-benzyliden]-acetophenon, 2-chloro- β -ethoxychalcone $C_{17}H_{15}ClO_2$, Formel XIII (R = C₂H₅).

1-Äthoxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -äthoxy-chalkon $C_{17}H_{15}ClO_2$ vom F: 39°.

B. Durch Behandeln von 3-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propin-(1)-on-(3) mit äthanol. KOH (*Bickel, Am. Soc.* **71** [1949] 336).

Krystalle; F: 39°.

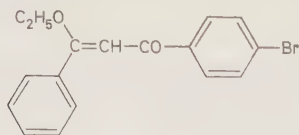
1-Propyloxy-3-oxo-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1), 1-Propyloxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -propyloxy-chalkon, ω -[2-Chlor- α -propyloxy-benzyliden]-acetophenon, 2-chloro- β -propoxychalcone $C_{18}H_{17}ClO_2$, Formel XIII (R = CH₂-C₂H₅).

1-Propyloxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Chlor- β -propyloxy-chalkon $C_{18}H_{17}ClO_2$ vom F: 55°.

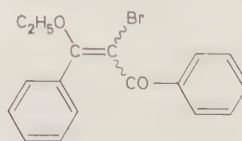
B. Durch Behandeln von 3-Phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propin-(1)-on-(3) mit Propanol-(1) und KOH bei Raumtemperatur (*Bickel, Am. Soc.* **71** [1949] 336). Durch Erwärmen von 2-Chlor- β -methoxy-chalkon (F: 114°) mit Propanol-(1) und KOH (*Bi.*).

Krystalle; F: 55°. In Petroläther schwer löslich.

Beim Erwärmen mit methanol. KOH ist 2-Chlor- β -methoxy-chalkon (F: 114°) erhalten worden.



I



II

3-Äthoxy-1-oxo-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2), 3-Äthoxy-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Brom- β -äthoxy-chalkon, 4-Brom- ω -[α -äthoxy-benzyliden]-acetophenon, 4'-bromo- β -ethoxychalcone $C_{17}H_{15}BrO_2$, Formel I.

3-Äthoxy-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Brom- β -äthoxy-chalkon $C_{17}H_{15}BrO_2$ vom F: 114°.

B. Neben 1.1.3-Triäthoxy-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propanol-(2) (F: 99°) beim Be-

handeln von (2*RS*:3*SR*(?))-2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propanon-(1) (F: 184° [E III 7 2157]) mit Natriumäthylat in Äthanol (Kohler, Addinall, Am. Soc. **52** [1930] 3728, 3733). Durch Behandeln von 3-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propin-(2)-on-(1) mit äthanol. KOH (Bickel, Am. Soc. **69** [1947] 2134).

Kristalle (aus Me., Ae. oder PAe.) (Ko., Add., l. c. S. 2135). F: 114° (Bi.), 112° (Ko., Add.).

2-Brom-1-äthoxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 2-Brom-1-äthoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Brom- β -äthoxy-chalkon, ω -Brom- ω -[α -äthoxy-benzyliden]-acetophenon, α -bromo- β -ethoxychalcone C₁₇H₁₅BrO₂, Formel II.

a) **2-Brom-1-äthoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Brom- β -äthoxy-chalkon** C₁₇H₁₅BrO₂ vom F: 76° (E II 224).

Beim Behandeln mit Piperidin in Äther ist α -Brom- β -piperidino-chalkon (F: 144°) erhalten worden (Dufraisse, Netter, Bl. [4] **51** [1932] 550, 554).

b) **2-Brom-1-äthoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Brom- β -äthoxy-chalkon** C₁₇H₁₅BrO₂ vom F: 85° (E II 224).

Beim Behandeln mit Piperidin in Äther ist α -Brom- β -piperidino-chalkon (F: 144°) erhalten worden (Dufraisse, Netter, Bl. [4] **51** [1932] 550, 554).

1-Phenylsulfon-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 1-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Phenylsulfon-chalkon, ω -[α -Phenylsulfon-benzyliden]-acetophenon, β -(phenylsulfonyl)chalcone C₂₁H₁₆O₃S.

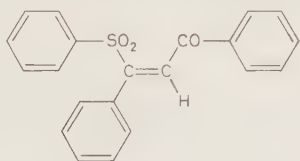
a) **1-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Phenylsulfon-chalkon** C₂₁H₁₆O₃S vom F: 132°.

Diese Verbindung wird von den Autoren als „cis-Form“ (**1c-Phenylsulfon-1t.3-di-phenyl-propen-(1)-on-(3), β -Phenylsulfon-trans-chalkon** [Formel III]) angesehen.

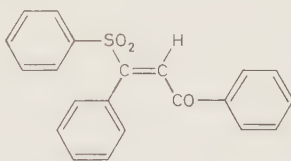
B. Durch Erwärmen von 1.3-Diphenyl-propin-(1)-on-(3) mit Benzolsulfinsäure in Methanol (Kohler, Larsen, Am. Soc. **58** [1936] 1518, 1520). In geringer Menge bei der Bestrahlung des unter b) beschriebenen Stereoisomeren in geringe Mengen Jod enthaltendem Chloroform mit Sonnenlicht (Ko., La.).

Farblose Prismen (aus Me.); F: 132°.

Bei mehrtägiger Bestrahlung einer geringe Mengen Jod enthaltenden Lösung in Chloroform mit Sonnenlicht sowie beim Behandeln mit methanol. Natriummethylat erfolgt Umwandlung in das unter b) beschriebene Stereoisomere. Beim Behandeln mit methanol. HCl bilden sich 3-Chlor-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) und geringe Mengen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren.



III



IV

b) **1-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), β -Phenylsulfon-chalkon** C₂₁H₁₆O₃S vom F: 151°.

Diese Verbindung wird von den Autoren als „trans-Form“ (**1t-Phenylsulfon-1c.3-di-phenyl-propen-(1)-on-(3), β -Phenylsulfon-cis-chalkon** [Formel IV]) angesehen.

B. Durch 18-stdg. bzw. 3-tägiges Erhitzen der beiden opt.-inakt. 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanone-(1) (F: 189° bzw. F: 209°) mit Kaliumacetat und Methanol bzw. mit Kaliumacetat und Essigsäure (Kohler, Larsen, Am. Soc. **58** [1936] 1518, 1520). Bildung aus dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren s. o.

Gelbe Prismen (aus Me.); F: 151°.

Bei 36-stdg. Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit HBr bei 0° entsteht 3-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1).

2-Hydroxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Hydroxy-chalkon, ω -Hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2$, Formel V (R = H), s. E III 7 3834.

2-Methoxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 2-Methoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Methoxy-chalkon, ω -Methoxy- ω -benzyliden-acetophenon, α -methoxychalcone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel V (R = CH₃).

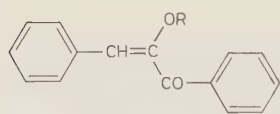
2-Methoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Methoxy-chalkon $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 35° (E II 225).

B. Neben geringeren Mengen 1.3-Diphenyl-butandion-(1.2) beim Behandeln der Natrium-Verbindung des 1.3-Diphenyl-propandions-(1.2) (α -Hydroxy-chalkons) mit Dimethylsulfat in Aceton (oder Äther) oder mit Methyljodid in Aceton (Kohler, Barnes, Am. Soc. **56** [1934] 211, 213). Durch Behandeln von 2-Methoxy-1-phenyl-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (Allen, Scarrow, Canad. J. Res. **11** [1934] 395, 400; vgl. E II 225).

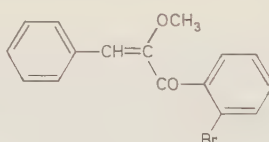
F: 34–35° (Allen, Sc.), 32° (Ko., Ba.). $Kp_{0,05}$: 180–185° (Ko., Ba.).

Bei mehrtägigem Erwärmen mit Cyanessigsäure-amid (1,8 Mol) und Natriummethylat in Methanol ist 6-Hydroxy-5-methoxy-2-oxo-4.6-diphenyl-piperidin-carbonitril-(3) (F: 241–242°) erhalten worden (Allen, Sc.).

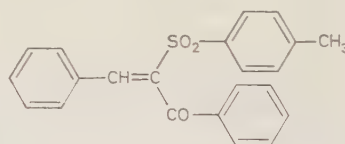
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 210–211°): Allen, Sc.



V



VI



VII

2-Acetoxy-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 2-Acetoxy-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -Acetoxy-chalkon, ω -Acetoxy- ω -benzyliden-acetophenon, α -acetoxychalcone $C_{17}H_{14}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

Präparate (Kp_5 : 195–200°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit sind beim Erhitzen von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.2) (α -Hydroxy-chalkon) (F: 89–90°) mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure sowie beim Behandeln der Natrium-Verbindung des 1.3-Diphenyl-propandions-(1.2) mit Acetylchlorid erhalten worden (Kohler, Barnes, Am. Soc. **56** [1934] 211, 213).

Bildung von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.2) und Äthylacetat beim Behandeln mit äthanol. HCl: Ko., Ba.

2-Methoxy-1-oxo-3-phenyl-1-[2-brom-phenyl]-propen-(2), 2-Methoxy-3-phenyl-1-[2-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Brom- α -methoxy-chalkon, 2-Brom- ω -methoxy- ω -benzyliden-acetophenon, 2'-bromo- α -methoxychalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$, Formel VI.

Ein Präparat (gelbes Öl; Kp_2 : 280–285°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Behandeln von 3-Phenyl-1-[2-brom-phenyl]-propandion-(1.2) (2'-Brom- α -hydroxy-chalkon) mit Dimethylsulfat und wss. KOH erhalten worden (Barnes, Payton, Am. Soc. **58** [1936] 1300).

2-p-Tolylsulfon-3-oxo-1.3-diphenyl-propen-(1), 2-p-Tolylsulfon-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -p-Tolylsulfon-chalkon, ω -p-Tolylsulfon- ω -benzyliden-acetophenon, α -(p-tolylsulfonyl)chalcone $C_{22}H_{18}O_3S$, Formel VII.

2-p-Tolylsulfon-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3), α -p-Tolylsulfon-chalkon $C_{22}H_{18}O_3S$ vom F: 142°.

B. Durch Erwärmen von 2-p-Tolylsulfon-1-phenyl-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von Piperidin (Grothaus, Dains, Am. Soc. **58** [1936] 1334).

Krystalle; F: 142°.

α' -Hydroxy- α -formyl-stilben, α' -Hydroxy-stilben-carbaldehyd-(α), 3-Hydroxy-2.3-di-phenyl-acrylaldehyd $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VIII. und α' -Oxo- α -hydroxymethylen-bibenzyl, 3-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-propen-(2), 3-Hydroxy-1.2-diphenyl-propen-(2)-on-(1), α -Hydroxymethylen-desoxybenzoin $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IX ($R = H$), s. E III 7 3849.

α' -Methoxy- α -formyl-stilben, α' -Methoxy-stilben-carbaldehyd-(α), 3-Methoxy-2.3-di-phenyl-acrylaldehyd, 3-methoxy-2,3-diphenylacrylaldehyde $C_{16}H_{14}O_2$.

3-Methoxy-2.3-diphenyl-acrylaldehyd $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 135° , vermutlich 3c-Methoxy-2.3t-diphenyl-acrylaldehyd, Formel X.

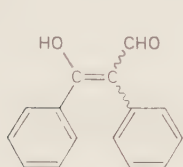
Über die Konstitution und Konfiguration dieser ursprünglich als 3-Methoxy-1.2-diphenyl-propen-(2)-on-(1) angesehenen Verbindung s. Russell, Csendes, Am. Soc. **76** [1954] 5714, 5716.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3c-Hydroxy-2.3t-diphenyl-acrylaldehyd (E III 7 3849) in Chloroform mit Diazomethan in Äther (Blatt, Am. Soc. **60** [1938] 1164). Neben 3-Methoxy-1.2-diphenyl-propen-(2)-on-(1) (s. u.) beim Behandeln von 3c-Hydroxy-2.3t-diphenyl-acrylaldehyd mit Diazomethan in Benzol (Ru., Cs.).

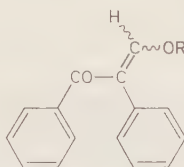
Tafeln (aus Ae.) (Bl.). F: 135° (Ru., Cs.), $130-131^\circ$ (Bl.). UV-Absorptionsmaximum (A., Hexan): $282 m\mu$ (Ru., Cs.).

Beim Erwärmen mit Methanol und geringen Mengen wss. HCl bildet sich 3.3-Dimethoxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) (Bl.).

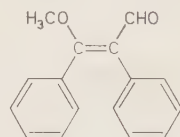
Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit wss. $FeCl_3$ tritt allmählich eine rote Färbung auf (Bl.).



VIII



IX



X

α' -Oxo- α -methoxymethylen-bibenzyl, 3-Methoxy-1-oxo-1.2-diphenyl-propen-(2), 3-Methoxy-1.2-diphenyl-propen-(2)-on-(1), α -Methoxymethylen-desoxybenzoin, 3-methoxy-2-phenylacrylophenone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

Eine von Blatt (Am. Soc. **60** [1938] 1164) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung ist als 3c(?) -Methoxy-2.3t(?) -diphenyl-acrylaldehyd (s. o.) zu formulieren (Russell, Csendes, Am. Soc. **76** [1954] 5714, 5716).

Präparate (z. B. bei $110^\circ/0,15$ Torr destillierbares Öl; λ_{max} [A., Hexan]: $246 m\mu$) von ungewisser Einheitlichkeit sind neben 3c(?) -Methoxy-2.3t(?) -diphenyl-acrylaldehyd (s. o.) beim Behandeln von 3c-Hydroxy-2.3t-diphenyl-acrylaldehyd (E III 7 3849) mit Diazomethan in Benzol sowie neben geringen Mengen 3c(?) -Methoxy-2.3t(?) -diphenyl-acrylaldehyd beim Eintragen von 3c-Hydroxy-1.2-diphenyl-propen-(2)-on-(1) (E III 7 3849) in äther. Diazomethan-Lösung erhalten worden (Ru., Cs.).

3-Oxo-1-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI ($R = H$).

3-Oxo-1-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 3-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd, 3-(p-methoxyphenyl)-3-phenylacrylaldehyde $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

Ein Präparat, in dem eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist beim Behandeln von 1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthylen mit N-Methyl-formanilid und $POCl_3$ unterhalb 20° erhalten und in ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $228-229^\circ$) übergeführt worden (Lorenz, Wizinger, Helv. **28** [1945] 600, 608).

6-Hydroxy-2-[3-oxo-cyclopenten-(1)-yl]-naphthalin, 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3), 3-(6-hydroxy-2-naphthyl)cyclopent-2-en-1-one $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XII ($R = H$).

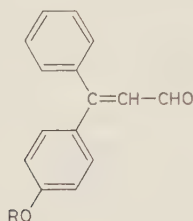
B. Neben 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) beim Erhitzen von 5-Oxo-

3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester mit Essigsäure und konz. wss. Salzsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Morin, Am. Soc. 66* [1944] 553, 556).

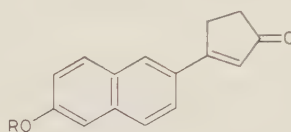
Prismen (aus Me.); F: 252—253° [evakuierte Kapillare]. Bei 200°/0,05 Torr sublimierbar.

Überführung in 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3) durch Hydrierung in Essigsäure an Palladium/Kohle: *Ba., Mo.*

Semicarbazon s. u.



XI



XII

6-Methoxy-2-[3-oxo-cyclopenten-(1)-yl]-naphthalin, 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3), 3-(6-methoxy-2-naphthyl)cyclopent-2-en-1-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Nadeln (aus Me.); F: 169—170° (*Bachmann, Morin, Am. Soc. 66* [1944] 553, 556).

Semicarbazon s. u.

3-Semicarbazono-1-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1), 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 3-(6-hydroxy-2-naphthyl)cyclopent-2-en-1-one semicarbazone $C_{16}H_{15}N_3O_2$, Formel XIII ($R = H$).

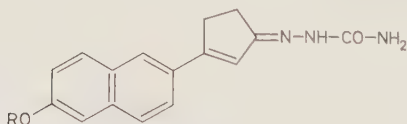
B. Aus 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) (*Bachmann, Morin, Am. Soc. 66* [1944] 553, 556).

F: 260—262° [evakuierte Kapillare].

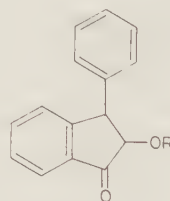
3-Semicarbazono-1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1), 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3)-semicarbazon, 3-(6-methoxy-2-naphthyl)cyclopent-2-en-1-one semicarbazone $C_{17}H_{17}N_3O_2$, Formel XIII ($R = CH_3$).

B. Aus 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) (*Bachmann, Morin, Am. Soc. 66* [1944] 553, 556).

F: 250—251° [evakuierte Kapillare].



XIII



XIV

2-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-indan, 2-Hydroxy-1-phenyl-indanon-(3) $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIV ($R = H$).

2-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-indan, 2-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3), 2-methoxy-3-phenylindan-1-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XIV ($R = CH_3$).

Opt.-inakt, 2-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3) $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 98°.

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-3-phenyl-indanon-(1) mit Zink-Pulver und Essigsäure (*Koelsch, Am. Soc. 58* [1936] 1321, 1324).

Prismen (aus Me.); F: 96—98°.

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-indan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-indanon-(3) $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I ($R = H$).

(±)-3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-indan, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3), (±)-3-(p-methoxyphenyl)indan-1-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 3-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Phosphorsäure und P_2O_5 auf 100° (Barltrop *et al.*, Soc. 1956 2928, 2935).

Krystalle (aus wss. Me.); F: 73° .

Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und wss. KOH wird 2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure erhalten.

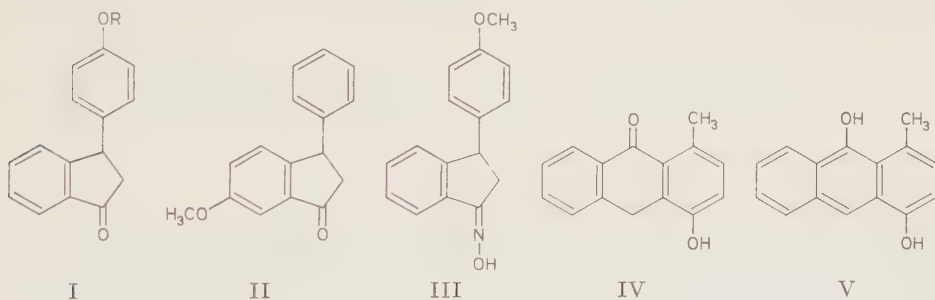
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 182°): Ba. *et al.*; Oxim s. u.

(±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3) hat vermutlich auch in einem von Pfeiffer, Roos (J. pr. [2] 159 [1941] 13, 19) beim Behandeln von 3-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure-chlorid mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhaltenen, als 5-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3) ($C_{16}H_{14}O_2$; Formel II) angesehenes Präparat (Nadeln [aus wss. A.], F: 59° ; Oxime, F: $166,5^\circ$ und F: $146,5^\circ$) vorgelegen (Barltrop *et al.*, Soc. 1956 2928, 2931).

(±)-3-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-indan, (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3)-oxim, (±)-3-(p-methoxyphenyl)indan-1-one oxime $C_{16}H_{15}NO_2$, Formel III.

B. Aus (±)-1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3) (Barltrop *et al.*, Soc. 1956 2928, 2936). Krystalle; F: $166-167^\circ$ (Ba. *et al.*).

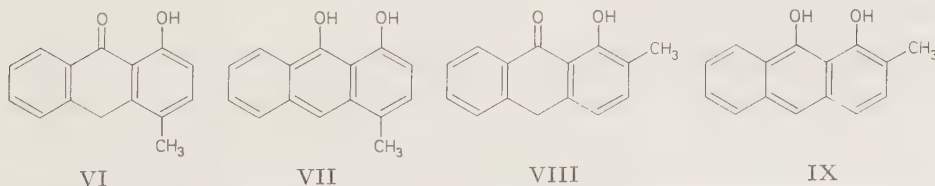
Über ein mit dem vorangehenden vermutlich identisches Oxim sowie über ein stereoisomeres (?) Oxim (F: $146,5^\circ$), die beide ursprünglich als 5-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3)-oxime angesehen worden sind, s. o. im Artikel 1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3).



4-Hydroxy-9-oxo-1-methyl-9,10-dihydro-anthracen, 4-Hydroxy-1-methyl-anthron, 4-hydroxy-1-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IV, und **4,9-Dihydroxy-1-methyl-anthracen, 1-Methyl-anthracendiold-(4,9), 4-methylanthracene-1,10-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 2-[6-Hydroxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (Steiermark, Gardner, Am. Soc. 52 [1930] 4887, 4892). Durch Erwärmen von 4-Acetoxy-1-methyl-anthrachinon mit $Na_2S_2O_4$ und wss. Essigsäure (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 178).

Nadeln (aus Bzl. + PAe.) (St., Ga.). F: $226,2-227^\circ$ (St., Ga.), $223-225^\circ$ (Zahn, Koch).



4-Hydroxy-10-oxo-1-methyl-9,10-dihydro-anthracen, 1-Hydroxy-4-methyl-anthron, 1-hydroxy-4-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VI, und **4,10-Dihydroxy-1-methyl-anthracen, 1-Methyl-anthracendiold-(4,10), 4-methylanthracene-1,9-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VII.

B. Aus 4-Hydroxy-1-methyl-anthrachinon durch Hydrierung in Chlorbenzol an

Nickel/Kieselgur bei 200–205°/100–80 at (Zahn, Koch, B. 71 [1938] 172, 178) sowie durch Erhitzen mit Zinn, konz. wss. Salzsäure und Essigsäure (Steyermark, Gardner, Am. Soc. 52 [1930] 4887, 4892).

Gelbe Nadeln (aus A.) (St., Ga.). F: 167,4–168,2° (St., Ga.), 167–168° (Zahn, Koch).

1-Hydroxy-9-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Hydroxy-2-methyl-anthron, 1-hydroxy-2-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VIII. und **1.9-Dihydroxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthracendiol-(1.9), 2-methylanthracene-1.9-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IX.

B. Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-2-methyl-anthrachinon mit Zinn, konz. wss. Salzsäure und Essigsäure (Steyermark, Gardner, Am. Soc. 52 [1930] 4887, 4892) oder mit Essigsäure, $SnCl_2$ und wss. HCl (Perkin, Haddock, Soc. 1933 1512, 1519).

Gelbliche oder gelbe Krystalle (aus Me. oder A.); F: 136–138° (Pe., Ha.), 136,2–137° (St., Ga.).

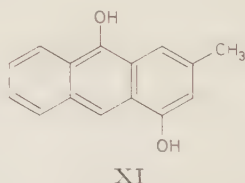
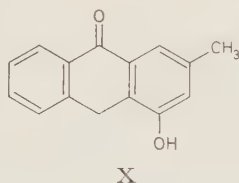
Beim Behandeln einer Lösung in Pyridin mit Jod ist in der Kälte 1.6-Dihydroxy-2.5-dimethyl-dibenzo[a.o.]perylen-chinon-(7.16), bei Siedetemperatur 7.15-Dihydroxy-6.14-dimethyl-dibenzo[a.j]perylen-chinon-(8.16) als Hauptprodukt erhalten worden (Pe., Ha.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten (Pe., Ha.).

4-Hydroxy-9-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 4-Hydroxy-2-methyl-anthron, 4-hydroxy-2-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X. und **4.9-Dihydroxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthracendiol-(4.9), 3-methylanthracene-1.10-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 2-[2-Hydroxy-4-methyl-benzyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (Steyermark, Gardner, Am. Soc. 52 [1930] 4887, 4891).

Gelbbraune Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 258–259°.



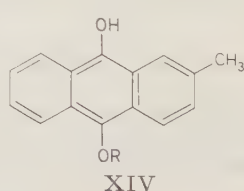
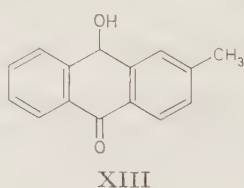
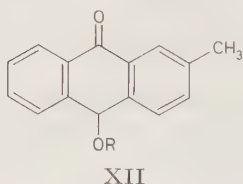
10-Hydroxy-9-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-2-methyl-anthron $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H). **9-Hydroxy-10-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-3-methyl-anthron** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIII. und **9.10-Dihydroxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthracendiol-(9.10)** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIV (R = H).

(±)-**10-Acetoxy-9-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, (±)-10-Acetoxy-2-methyl-anthron, (±)-10-acetoxy-2-methylanthrone** $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃), und **9-Hydroxy-10-acetoxy-2-methyl-anthracen, 10-Acetoxy-2-methyl-anthrol-(9), 10-acetoxy-2-methyl-9-anthrol** $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃).

B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 9-Acetoxy-2-methyl-anthracen mit Blei(IV)-acetat in Essigsäure (Fieser, Putnam, Am. Soc. 69 [1947] 1038, 1041). Durch Behandeln von (±)-10-Brom-2-methyl-anthron mit Silberacetat in Essigsäure (Fieser, Heymann, Am. Soc. 64 [1942] 376, 378; Fie., Pu.).

Krystalle (aus Hexan oder Bzn.); F: 113,4–114,6° [korr.] (Fie., Hey.), 113,4–114° [korr.] (Fie., Pu.). In Äthanol, Aceton und Äther leicht löslich (Fie., Pu.).

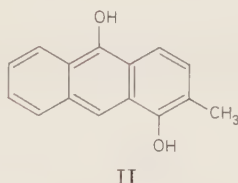
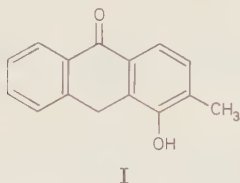
Beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther sind 2.9.10-Trimethyl-anthracen und 2-Methyl-anthrachinon erhalten worden (Fie., Hey.).



1-Hydroxy-10-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 4-Hydroxy-3-methyl-anthron, 4-hydroxy-3-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I. und **1.10-Dihydroxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthracendiol-(1.10), 2-methylanthracene-1.10-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 2-[2-Hydroxy-3-methyl-benzyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (*Steiermark, Gardner*, Am. Soc. **52** [1930] 4887, 4892). Durch Erwärmen von 1-Acetoxy-2-methyl-anthrachinon mit $SnCl_2$, wss. Salzsäure und Essigsäure (*Perkin, Haddock*, Soc. **1938** 541, 544). Neben grösseren Mengen 1-Hydroxy-2-methyl-anthron beim Erhitzen von 1-Hydroxy-2-methyl-anthrachinon mit $SnCl_2$, konz. wss. Salzsäure und Essigsäure (*Perkin, Haddock*, Soc. **1933** 1512, 1519).

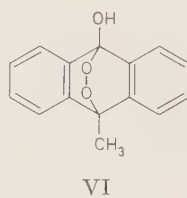
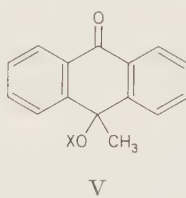
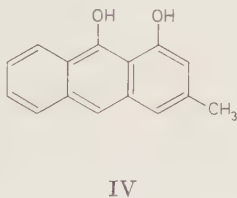
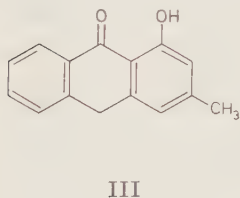
Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F: 207,2—208° (*St., Ga.*), 197° (*Pe., Ha.*).



4-Hydroxy-10-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 1-Hydroxy-3-methyl-anthron, 1-hydroxy-3-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel III. und **4.10-Dihydroxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthracendiol-(4.10), 3-methylanthracene-1.9-diol** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 4-Hydroxy-2-methyl-anthrachinon mit Zinn, konz. wss. Salzsäure und Essigsäure (*Steiermark, Gardner*, Am. Soc. **52** [1930] 4887, 4892). Durch Erhitzen von 1-Brom-4-hydroxy-2-methyl-anthrachinon mit wss. HI (D: 1,7) und Essigsäure auf 125° (*Keimatsu, Hirano, Yoshikawa*, J. pharm. Soc. Japan **51** [1931] 909, 911; dtsh. Ref. S. 121, 123; C. A. **1932** 1601).

Gelbe Nadeln (aus A.) (*St., Ga.*), F: 170—172° (*Kei., Hi., Yo.*), 158,2—159° (*St., Ga.*). In Methanol, Essigsäure, Äther und Benzol löslich, in Wasser fast unlöslich (*Kei., Hi., Yo.*).



9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-methyl-anthron, 10-hydroxy-10-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel V (X = H).

B. Durch Behandeln einer Suspension von Anthrachinon in Benzol mit Methylmagnesiumbromid in Äther (*Julian, Cole, Diemer*, Am. Soc. **67** [1945] 1721). Durch Hydrierung von 10-Hydroperoxy-10-methyl-anthron (s. u.) in Äthanol an Platin (*Ju., Cole, Die.*).

Tafeln (aus Ae. + PAe.); F: 154° (*Ju., Cole, Die.*). Polarographie: *Stone, Furman*, Am. Soc. **70** [1948] 3062.

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-methyl-anthron, 10-hydroperoxy-10-methylanthrone $C_{15}H_{12}O_3$, Formel V (X = OH), und **10-Hydroperoxy-9-methyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen, 10-Methyl-10H-9.10-epidioxy-anthracenol-(9), 10-methyl-9,10-epidioxyanthracen-9(10H)-ol** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel VI.

Die nachstehend beschriebene Verbindung liegt nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (C. r. **226** [1948] 1773) als 10-Hydroperoxy-10-methyl-anthron vor.

B. Durch Erwärmen von 10-Acetoxy-9-methyl-anthracen mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln einer Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts in Äther mit Sauerstoff (*Julian, Cole, Diemer*, Am. Soc. **67** [1945] 1721).

Pulver (aus Ae. + PAe.); F: 160—162° [Zers.] (*Ju., Cole, Die.*).

Beim Erhitzen bilden sich Anthrachinon und Methanol (*Ju., Cole, Die.*). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin entsteht 10-Hydroxy-10-methyl-anthron (*Ju., Cole, Die.*).

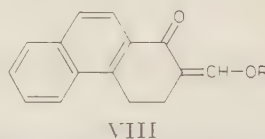
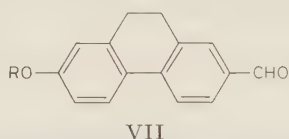
7-Hydroxy-2-formyl-9.10-dihydro-phenanthren, 7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VII ($R = H$).

7-Methoxy-2-formyl-9.10-dihydro-phenanthren, 7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthren-carbaldehyd-(2), 7-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene-2-carbaldehyde $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Durch Hydrierung von 7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-chlorid in Decalin an Palladium/Bariumsulfat (*Stuart, Mosettig, Am. Soc. 62 [1940] 1110, 1113*).

Krystalle (aus Me.); F: 100°.

Beim Erhitzen mit Malonsäure, Pyridin und wenig Piperidin ist 3-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-acrylsäure (F: 192–193°) erhalten worden.



1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Hydroxymethylen-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1) $C_{15}H_{12}O_2$, Formel VIII ($R = H$), s. E III 7 3852.

1-Oxo-2-methoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 2-Methoxymethylen-3.4-dihydro-2H-phenanthrenon-(1), 2-(methoxymethylene)-3,4-dihydrophenanthren-1(2H)-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

1-Oxo-2-methoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 97°.

B. Durch Behandeln von $(\pm)$ -1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) (1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren) mit Diazomethan in Äther (*Meyer, Reichstein, Pharm. Acta Helv. 19 [1944] 127, 141; Cook, Thomson, Soc. 1945 395, 397*).

Gelbliche Blättchen (aus Ae. + Pentan), F: 97° (*Meyer, Rei.*); Tafeln (aus Me.), F: 96° bis 97° (*Cook, Th.*). Bei 140–150°/0,02 Torr destillierbar (*Meyer, Rei.*).

Beim Behandeln einer wss.-methanol. Lösung mit $FeCl_3$ tritt allmählich eine olivgrüne Färbung auf (*Meyer, Rei.*).

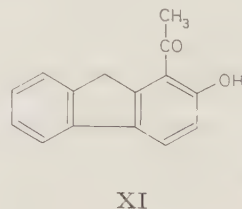
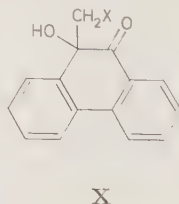
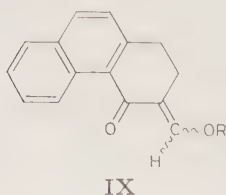
4-Oxo-3-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 3-Hydroxymethylen-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4) $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IX ($R = H$), s. E III 7 3854.

4-Oxo-3-methoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren, 3-Methoxymethylen-1.2-dihydro-3H-phenanthrenon-(4), 3-(methoxymethylene)-1,2-dihydrophenanthren-4(3H)-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

4-Oxo-3-methoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 114°.

B. Durch Behandeln von $(\pm)$ -4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(3) (4-Oxo-3-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren) mit Diazomethan in Äther (*Meyer, Reichstein, Pharm. Acta Helv. 19 [1944] 127, 141; Cook, Thomson, Soc. 1945 395, 397*).

Hellgelbe Prismen (aus Ae. + Pentan oder aus Acn.); F: 114° (*Meyer, Rei.*), 110–112° (*Cook, Th.*). Bei 110–120°/0,02 Torr sublimierbar (*Meyer, Rei.*).



9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, 10-Hydroxy-10-methyl-10*H*-phenanthrenon-(9), 10-Hydroxy-10-methyl-phenanthron $C_{15}H_{12}O_2$, Formel X (X = H).

(±)-**9-Hydroxy-10-oxo-9-chlormethyl-9.10-dihydro-phenanthren**, (±)-10-Hydroxy-10-chlormethyl-10*H*-phenanthrenon-(9), (±)-10-Hydroxy-10-chlormethyl-phenanthron, (+)-10-(chloromethyl)-10-hydroxy-9(10*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{11}ClO_2$, Formel X (X = Cl).

B. Durch kurzes Erwärmen von (±)-10'-Oxo-10'*H*-spiro[oxiran-2.9'-phenanthren] mit methanol. HCl (Arndt, Amende, Ender, M. **59** [1932] 202, 217).

Gelbe Nadeln (aus PAe.); F: 117°. In Äthanol und Benzol leicht löslich.

Benzoyl-Derivat (F: 168°): *Ar.*, *Am.*, *En.*

(±)-**9-Hydroxy-10-oxo-9-nitromethyl-9.10-dihydro-phenanthren**, (±)-10-Hydroxy-10-nitromethyl-10*H*-phenanthrenon-(9), (±)-10-Hydroxy-10-nitromethyl-phenanthron, (+)-10-hydroxy-10-(nitromethyl)-9(10*H*)-phenanthrone $C_{15}H_{11}NO_4$, Formel X (X = NO₂).

B. Durch Behandeln von Suspensionen von Phenanthren-chinon-(9.10) in Methanol mit Nitromethan oder mit Nitromethan unter Zusatz geringer Mengen methanol. KOH (Jakubowitsch, J. pr. [2] **142** [1935] 37, 41).

Gelbliche Nadeln (aus Ae. + Bzn.), F: 148–148,5° [nach Gelbfärbung bei 140° und Sintern bei 145°]; die Schmelze ist orangefarben (*Ja.*). IR-Absorption: Hilbert *et al.*, Am. Soc. **58** [1936] 548, 552.

Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts sowie beim Erwärmen in Lösung wird Phenanthren-chinon-(9.10) erhalten (*Ja.*).

Kalium-Salz $KC_{15}H_{10}NO_4$. In Wasser leicht löslich; beim Aufbewahren der wss. Lösungen bildet sich Phenanthren-chinon-(9.10) (*Ja.*).

2-Hydroxy-1-acetyl-fluoren, 1-[2-Hydroxy-fluorenyl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-fluorenyl-(1)]-keton, 2-hydroxyfluoren-1-yl methyl ketone $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von 2-Acetoxy-fluoren mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Bergmann, Berlin, Am. Soc. **62** [1940] 316).

Gelbliche Nadeln (aus Butanol-(1) oder wss. Eg.); F: 159°.

Ein Oxim ist nicht erhalten worden.

3-Hydroxy-9-oxo-1.2-dimethyl-fluoren, 3-Hydroxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9), 3-hydroxy-1,2-dimethylfluoren-9-one $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9) mit wss. HBr (48 %ig) (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2119).

Orangefarbene Nadeln (aus Eg.); F: 258–259° [Zers.].

3-Methoxy-9-oxo-1.2-dimethyl-fluoren, 3-Methoxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9), 3-methoxy-1,2-dimethylfluoren-9-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

B. Neben 2'-Hydroxy-4-methoxy-2.3-dimethyl-benzophenon beim Erwärmen einer aus 2'-Amino-4-methoxy-2.3-dimethyl-benzophenon in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2119).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 178–179°.

3-Acetoxy-9-oxo-1.2-dimethyl-fluoren, 3-Acetoxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9), 3-acetoxy-1,2-dimethylfluoren-9-one $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

B. Aus 3-Hydroxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9) (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2119).

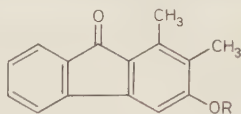
Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 137–138°.

3-Hydroxy-9-oxo-1.4-dimethyl-fluoren, 3-Hydroxy-1.4-dimethyl-fluorenon-(9), 3-hydroxy-1,4-dimethylfluoren-9-one $C_{15}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = H).

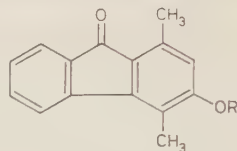
B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-1.4-dimethyl-fluorenon-(9) mit wss. HBr (48 %ig) (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2118). Neben 3-Hydroxy-1.4-dimethyl-fluoren beim Erhitzen von 3-Methoxy-1.4-dimethyl-fluorenon-(9) mit wss. HI, rotem Phosphor und Essigsäure (*Lo.*).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 223–224°.

Beim Behandeln mit wss. Alkalilaugen werden rote Lösungen erhalten.



XII



XIII

3-Methoxy-9-oxo-1,4-dimethyl-fluoren, 3-Methoxy-1,4-dimethyl-fluoren-9-one (9), 3-methoxy-1,4-dimethylfluoren-9-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

B. Neben 2'-Hydroxy-4-methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon beim Erwärmen einer aus 2'-Amino-4-methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2118).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: 140–141°.

3-Acetoxy-9-oxo-1,4-dimethyl-fluoren, 3-Acetoxy-1,4-dimethyl-fluoren-9-one (9), 3-acetoxy-1,4-dimethylfluoren-9-one $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XIII (R = $CO-CH_3$).

B. Aus 3-Hydroxy-1,4-dimethyl-fluoren-9-one (Lothrop, Am. Soc. **61** [1939] 2115, 2118).

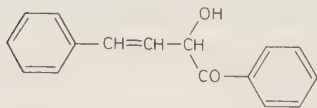
Hellgelbe Nadeln (aus wss. Eg.); F: 133–134°.

[H. Richter]

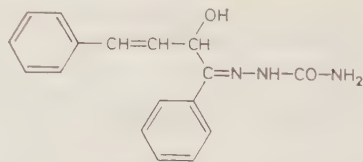
4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$

(±)-3-Hydroxy-4-oxo-1,4-diphenyl-buten-(1), (±)-3-Hydroxy-1,4-diphenyl-buten-(1)-on-(4), (±)-2-hydroxy-1,4-diphenylbut-3-en-1-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I.

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (Öl) ist beim Erwärmen von nicht näher bezeichnetem (±)-3-Hydroxy-1-phenyl-buten-(1)-säure-(4)-nitril (aus nicht näher bezeichnetem Zimtaldehyd hergestellt) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließenden Behandeln mit wss. H_2SO_4 erhalten und in ein Semicarbazon $C_{17}H_{17}N_3O_2$ (Nadeln [aus Me.]; F: 214° [Zers.]; (±)-3-Hydroxy-1,4-diphenyl-buten-(1)-on-(4)-semicarbazon [Formel II]?) übergeführt worden (Willstaedt, Svensk kem. Tidskr. **53** [1941] 416, 420).



I



II

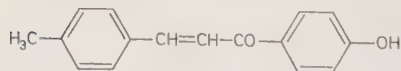
1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), 4'-Hydroxy-4-methyl-chalkon $C_{16}H_{14}O_2$, Formel III.

1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-4-methyl-chalkon, 4'-methoxy-4-methylchalcone $C_{17}H_{16}O_2$.

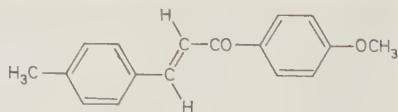
1-[4-Methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2)-on-(1) $C_{17}H_{16}O_2$ vom F: 126°, vermutlich **1-[4-Methoxy-phenyl]-3-t-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-4-methyl-trans-chalkon**, Formel IV.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methyl-benzaldehyd und äthanol. Alkalilauge (Shenoi, Shah, Wheeler, Soc. **1940** 247, 250).

Gelbe Krystalle (aus Eg.); F: 126°.



III



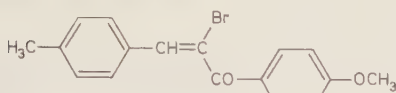
IV

2-Brom-1-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(2), 2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(2)-on-(1), α -Brom-4'-methoxy-4-methyl-chalkon, α -bromo-4'-methoxy-4-methylchalcone $C_{17}H_{15}BrO_2$, Formel V.

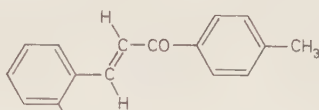
2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(2)-on-(1) $C_{17}H_{15}BrO_2$ vom F: 129° .

B. Durch Erhitzen von (2*RS*:3*SR*(?))-2,3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolylpropanon-(1) (F: 169° [S. 1382]) mit Pyridin auf Siedetemperatur (Shenoi, Shah, Wheeler, Soc. 1940 247, 250).

Gelbe Krystalle (aus Py. + A.); F: 129° .



V



VI

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-4'-methyl-chalkon, 2-hydroxy-4'-methylchalcone $C_{16}H_{14}O_2$ und Tautomeres (2-*p*-Tolyl-2*H*-chromenol-(2)).

1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{14}O_2$ vom F: 159° , vermutlich 1*t*-[2-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-4'-methyl-*trans*-chalkon, Formel VI (H 196; E II 227).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von heisser wss. Kalilauge (Le Fèvre, Le Fèvre, Pearson, Soc. 1934 37, 41; vgl. H 196).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: $158-159^\circ$.

Beim Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure und anschliessenden Behandeln mit wss. $HClO_4$ entsteht 2-*p*-Tolyl-chromenylium-perchlorat (Le Fè., Le Fè., Pea., l. c. S. 41).

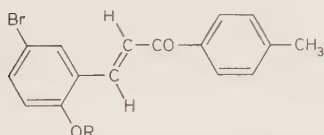
Kalium-Salz. Rote Krystalle.

3-Oxo-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-hydroxy-4'-methyl-chalkon, 5-bromo-2-hydroxy-4'-methylchalcone $C_{16}H_{13}BrO_2$.

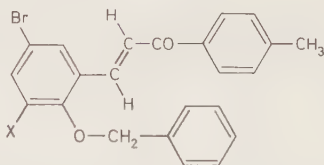
1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{13}BrO_2$ vom F: 188° , vermutlich 1*t*-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-hydroxy-4'-methyl-*trans*-chalkon, Formel VII (R = H) (H 196).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726; vgl. H 196).

Bräunliche Nadeln (aus Toluol); F: 188° [Zers.].



VII



VIII

3-Oxo-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-methoxy-4'-methyl-chalkon, 5-bromo-2-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{15}BrO_2$.

1-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{15}BrO_2$ vom F: 131° , vermutlich 1*t*-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-methoxy-4'-methyl-*trans*-chalkon, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-methoxy-benzaldehyd

in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Toluol + Bzn.); F: 130–131°.

3-Oxo-1-[5-brom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[5-Brom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-äthoxy-4'-methyl-chalkon, 5-bromo-2-ethoxy-4'-methylchalcone $C_{18}H_{17}BrO_2$.

1-[5-Brom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{18}H_{17}BrO_2$ vom F: 145°, vermutlich **1*t***-[5-Brom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **5-Brom-2-äthoxy-4'-methyl-trans-chalkon**, Formel VII ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-äthoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus A. + Acn.); F: 144–145°.

3-Oxo-1-[5-brom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[5-Brom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5-Brom-2-benzyloxy-4'-methyl-chalkon, 2-(benzyl-oxy)-5-bromo-4'-methylchalcone $C_{23}H_{19}BrO_2$.

1-[5-Brom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{23}H_{19}BrO_2$ vom F: 161°, vermutlich **1*t***-[5-Brom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **5-Brom-2-benzyloxy-4'-methyl-trans-chalkon**, Formel VIII ($X = H$).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 5-Brom-2-benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 726).

Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 160–161°.

3-Oxo-1-[3,5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3,5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-hydroxy-4'-methyl-chalkon, 3,5-dibromo-2-hydroxy-4'-methylchalcone $C_{16}H_{12}Br_2O_2$.

1-[3,5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 179°, vermutlich **1*t***-[3,5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **3,5-Dibrom-2-hydroxy-4'-methyl-trans-chalkon**, Formel IX ($R = H$).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3,5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 727).

Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 178–179° [Zers.].

3-Oxo-1-[3,5-dibrom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3,5-Dibrom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-äthoxy-4'-methyl-chalkon, 3,5-dibromo-2-ethoxy-4'-methylchalcone $C_{18}H_{16}Br_2O_2$.

1-[3,5-Dibrom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{18}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 137°, vermutlich **1*t***-[3,5-Dibrom-2-äthoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **3,5-Dibrom-2-äthoxy-4'-methyl-trans-chalkon**, Formel IX ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3,5-Dibrom-2-äthoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 727).

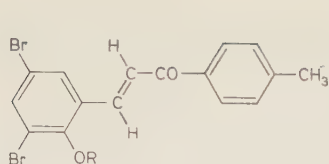
Gelbe Tafeln (aus A.) mit 0,5 Mol Äthanol; F: 136–137°.

3-Oxo-1-[3,5-dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3,5-Dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-4'-methyl-chalkon, 2-(benzyloxy)-3,5-dibromo-4'-methylchalcone $C_{23}H_{18}Br_2O_2$.

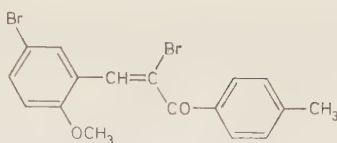
1-[3,5-Dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{23}H_{18}Br_2O_2$ vom F: 129°, vermutlich **1*t***-[3,5-Dibrom-2-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **3,5-Dibrom-2-benzyloxy-4'-methyl-trans-chalkon**, Formel VIII ($X = Br$).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 727).

Gelbe Nadeln (aus Acn.); F: 128–129°.



IX



X

2-Brom-3-oxo-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Brom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 5,α-Dibrom-2-methoxy-4'-methyl-chalkon, 5,α-dibromo-2-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{14}Br_2O_2$, Formel X.

2-Brom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{14}Br_2O_2$ vom F: 127°.

B. Durch Erhitzen von (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 159—160° [S. 1377]) mit Pyridin (Bhagwat, Wheeler, Soc. 1939 94).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 127°.

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-4'-methyl-chalkon $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I.

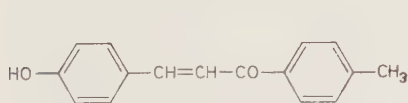
3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-4'-methyl-chalkon, 4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{16}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{16}O_2$ vom F: 98°, vermutlich **1*t***-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **4-Methoxy-4'-methyl-*trans*-chalkon**, Formel II (X = H) (E II 227).

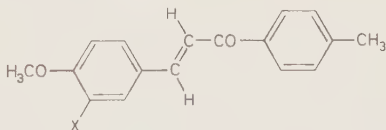
B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. Natriummethylat (Petrov, B. 63 [1930] 898, 901; Ž. russ. fiz.-chim. Obsč. 62 [1930] 925, 929) oder unter Zusatz von wss. NaOH (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801; vgl. E II 227).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 97—98° (Pe.).

Beim Einleiten von Chlor (2 Mol) in eine Lösung in Essigsäure entsteht 1.2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 125°) (Na., Wa., Wh.). Beim Erwärmen mit Cyclohexanon (Überschuss) und wss.-äthanol. NaOH bildet sich 1-[2-Oxo-cyclohexyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 133—134°) (Hutchins et al., Soc. 1938 1882, 1885). Beim Behandeln mit Desoxybenzoin (1 Mol) und äthanol. Natriumäthylat entsteht 1.2-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentandion-(1.5) (F: 152—153°) (Hu. et al.). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester und äthanol. Natriumäthylat ist 6-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 156—157°) erhalten worden (Pe.).



I



II

3-Oxo-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[4-Benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 4-Benzyloxy-4'-methyl-chalkon, 4-(benzyloxy)-4'-methylchalcone $C_{23}H_{20}O_2$.

1-[4-Benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{23}H_{20}O_2$ vom F: 111°, vermutlich **1*t***-[4-Benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), **4-Benzyloxy-4'-methyl-*trans*-chalkon**, Formel III.

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 4-Benzyloxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Rao, Wheeler, Soc. 1939 1004).

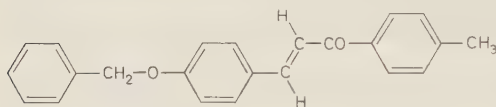
Gelbe Krystalle (aus A.); F: 111°.

3-Oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3-Chlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, 3-chloro-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{15}ClO_2$.

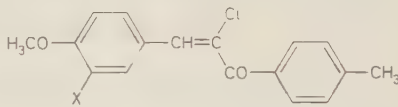
1-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{15}ClO_2$ vom F: 114°, vermutlich 1*t*-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3-Chlor-4-methoxy-4'-methyl-*trans*-chalkon, Formel II (X = Cl).

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3-Chlor-4-methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1801). Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1,2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 125°) mit KI in Aceton (Na., Wa., Wh., l. c. S. 1802).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 114°.



III



IV

2-Chlor-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), α -Chlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, α -chloro-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{15}ClO_2$, Formel IV (X = H).

2-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{15}ClO_2$ vom F: 98°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 1,2-Dichlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propenon-(3) (F: 142°) mit Natriummethylat in Methanol oder mit Pyridin (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1803). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Chlor-1-methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 107°) auf 155° (Na., Wa., Wh., l. c. S. 1803).

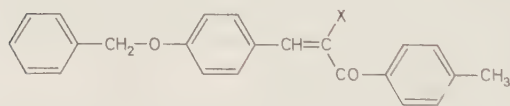
Gelbe Krystalle (aus A.); F: 98°.

2-Chlor-3-oxo-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Chlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), α -Chlor-4-benzyloxy-4'-methyl-chalkon, 4-(benzyloxy)- α -chloro-4'-methylchalcone $C_{23}H_{19}ClO_2$, Formel V (X = Cl).

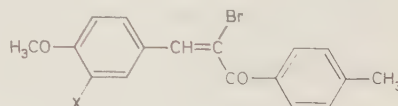
2-Chlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{23}H_{19}ClO_2$ vom F: 116°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 1,2-Dichlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 174°) mit Pyridin (Rao, Wheeler, Soc. 1939 1004).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 116°.



V



VI

2-Chlor-3-oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Chlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3, α -Dichlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, 3, α -dichloro-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{14}Cl_2O_2$, Formel IV (X = Cl).

2-Chlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{14}Cl_2O_2$ vom F: 115°.

B. Aus opt.-inakt. 1,2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 125°) durch Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol, durch Erhitzen mit Pyridin sowie durch Behandeln mit Kaliumcyanid in Äthanol (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. 1937 1798, 1802, 1803). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Chlor-1-äthoxy-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 128°) auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (Na., Wa., Wh.).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 115°.

3-Oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3-Brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, 3-bromo-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{15}BrO_2$.

1-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{15}BrO_2$ vom F: 122°, vermutlich **1t-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3-Brom-4-methoxy-4'-methyl-*trans*-chalkon**, Formel II (X = Br) auf S. 1491.

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1801).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 122°.

2-Brom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, α -bromo-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{15}BrO_2$, Formel VI (X = H).

2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{15}BrO_2$ vom F: 102°.

B. Durch Erhitzen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 172° [S. 1380]) mit Natriummethylat in Methanol oder mit Pyridin (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1803). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Brom-1-äthoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 105°) auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (*Na., Wa., Wh.*).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 102°.

2-Brom-3-oxo-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Brom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-benzyloxy-4'-methyl-chalkon, 4-(benzyloxy)- α -bromo-4'-methylchalcone $C_{23}H_{19}BrO_2$, Formel V (X = Br).

2-Brom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{23}H_{19}BrO_2$ vom F: 126°.

B. Durch Erhitzen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 160° [S. 1380]) mit Pyridin (*Rao, Wheeler*, Soc. 1939 1004).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 126°.

2-Chlor-3-oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Chlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), α -Chlor-3-brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, 3-bromo- α -chloro-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{14}BrClO_2$, Formel IV (X = Br).

2-Chlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{14}BrClO_2$ vom F: 107°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 126°) mit Natriummethylat in Methanol oder mit Pyridin (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1803).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 107°.

2-Brom-3-oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3-Chlor- α -brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon, α -bromo-3-chloro-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{14}BrClO_2$, Formel VI (X = Cl).

2-Brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{14}BrClO_2$ vom F: 117°.

B. Durch Erhitzen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 176° [S. 1381]) mit Natriummethylat in Methanol oder mit Pyridin (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. 1937 1798, 1803).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 117°.

3-Oxo-1-[3.5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-[3.5-Dibrom-4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methyl-chalkon, 3,5-di-*bromo*-4-hydroxy-4'-methylchalcone $C_{16}H_{12}Br_2O_2$.

1-[3.5-Dibrom-4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 176°, vermutlich **1t-[3.5-Dibrom-4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3.5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methyl-*trans*-chalkon**, Formel VII.

B. Durch Behandeln von 1-*p*-Tolyl-äthanon-(1) mit 3.5-Dibrom-4-hydroxy-benz-

aldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Raiford, Tanzer*, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 727).

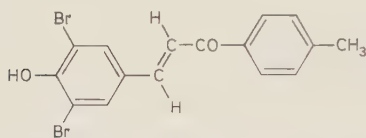
Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 175–176°.

2-Brom-3-oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1), 2-Brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), 3, α -Dibrom-4-methoxy-4'-methylchalkon, 3, α -dibromo-4-methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{14}Br_2O_2$, Formel VI (X = Br) auf S. 1492.

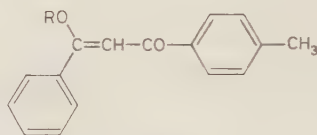
2-Brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) $C_{17}H_{14}Br_2O_2$ vom F: 114°.

B. Durch Erhitzen von (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 176° [S. 1381]) mit Natriummethylat in Methanol oder mit Pyridin (*Nadkarni, Warriar, Wheeler*, Soc. **1937** 1798, 1803). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Brom-1-äthoxy-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) (F: 103°) auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (*Na., Wa., Wh.*).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 114°.



VII



VIII

1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-Hydroxy-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), β -Hydroxy-4'-methyl-chalkon $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H), s. E III 7 3866.

1-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propen-(1), 1-Methoxy-1-phenyl-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3), β -Methoxy-4'-methyl-chalkon, β -methoxy-4'-methylchalcone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = CH₃) (E II 227).

KP₂₂: 221–223° (*Basu*, J. Indian chem. Soc. **7** [1930] 815, 822).

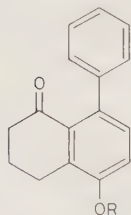
Beim Behandeln mit Cyanessigsäure-amid und Natriumäthylat in Äthanol ist 2-Oxo-4-phenyl-6-*p*-tolyl-1.2-dihydro-pyridin-carbonitril-(3) erhalten worden (*Basu*, l. c. S. 822).

4-Hydroxy-8-oxo-1-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Hydroxy-4-oxo-5-phenyl-tetralin, 5-Hydroxy-8-phenyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IX (R = H).

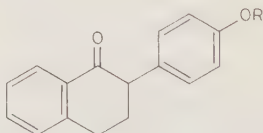
4-Methoxy-8-oxo-1-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 8-Methoxy-4-oxo-5-phenyl-tetralin, 5-Methoxy-8-phenyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 5-methoxy-8-phenyl-3.4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 4-[4-Methoxy-biphenyl-(3)]-buttersäure mit HF (*Fieser, Herschberg*, Am. Soc. **61** [1939] 1272, 1278).

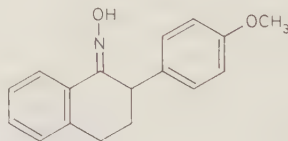
Blättchen (aus Ae. + Bzn.); F: 120–120,5° [korr.].



IX



X



XI

1-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-tetralin, 2-[4-Hydroxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel X ($R = H$).

(±)-1-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-1-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-tetralin, (±)-2-[4-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-(p-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Erhitzen von (±)-4-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure mit $POCl_3$ (Hidayetulla, Shah, Wheeler, Soc. 1941 111).

Krystalle (aus wss. A.); F: 107°.

(±)-1-Hydroxyimino-2-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-1-Hydroxyimino-2-[4-methoxy-phenyl]-tetralin, (±)-2-[4-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1)-oxim, (±)-2-(p-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one oxime $C_{17}H_{17}NO_2$, Formel XI.

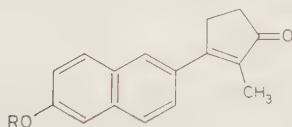
B. Aus (±)-1-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-tetralin (Hidayetulla, Shah, Wheeler, Soc. 1941 111).

Krystalle (aus wss. A.); F: 126°.

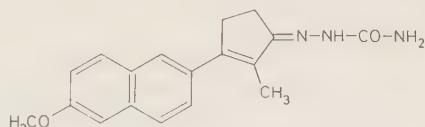
5-Oxo-1-methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1), 1-Methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5), 3-(6-hydroxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopent-2-en-1-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = H$).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 1-Methyl-2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in Essigsäure mit wss. HI (D: 1,7) und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und wss. NaOH (Koebner, Robinson, Soc. 1941 566, 571).

Gelbliche Tafeln (aus A.); F: 204–205°.



XII



XIII

5-Oxo-1-methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1), 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5), 3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$).

B. Durch partielle Hydrierung von 1-Methyl-2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) in KOH enthaltendem Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat bei 35° (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1947).

Krystalle (aus Me. oder aus Acn. + PAe.); F: 113–116°.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium bei 35° bilden sich *cis*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) und *trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5); nach Zusatz von KOH wird nur die zuletzt genannte Verbindung erhalten.

5-Semicarbazono-1-methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1), 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5)-semicarbazon, 3-(6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopent-2-en-1-one semicarbazone $C_{18}H_{19}N_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1948).

F: 269° [Zers.].

Am Licht erfolgt Gelbfärbung.

5-Chlor-6-methoxy-2-[3-oxo-2-methyl-cyclopenten-(1)-yl]-naphthalin, 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5), 3-(5-chloro-6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{15}ClO_2$, Formel I ($X = Cl$).

B. Neben geringeren Mengen 4-Oxo-4-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure

beim Erwärmen von 3-Oxo-2-[2-oxo-2-(5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2))-äthyl]-valeriansäure-äthylester mit wss. NaOH (2%ig) bis auf Siedetemperatur (Koebner, Robinson, Soc. 1941 566, 572).

Prismen (aus A.); F: 165–166°.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat bei 60° sind *trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (F: 84–86°; konfiguratив vermutlich nicht einheitlich) und geringere Mengen 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (F: 137–139°) erhalten worden.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 296–297° [Zers.]): Koe., Ro.

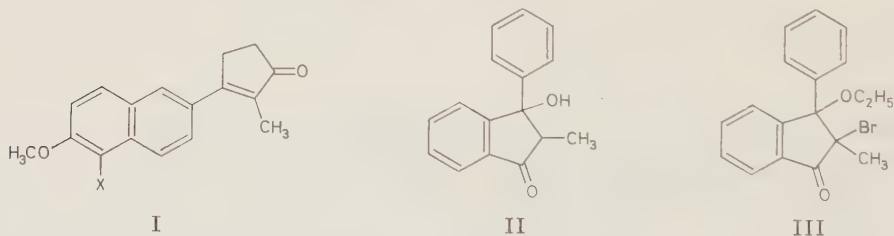
5-Brom-6-methoxy-2-[3-oxo-2-methyl-cyclopenten-(1)-yl]-naphthalin, 1-Methyl-2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on (5), 3-(5-bromo-6-methoxy-2-naphthyl)-2-methylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{15}BrO_2$, Formel I (X = Br).

B. Aus 3-Oxo-2-[2-oxo-2-(5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2))-äthyl]-valeriansäure-äthylester durch Erhitzen mit wss. NaOH (2%ig) bis auf Siedetemperatur (Weidlich, Meyer-Delius, B. 72 [1939] 1941, 1947) sowie durch Erwärmen mit wss.-äthanol. NaOH, in diesem Fall neben geringeren Mengen 4-Oxo-4-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (Koebner, Robinson, Soc. 1941 566, 571).

Gelbliche Krystalle (aus E.); F: 177–178° (Koe., Ro.), 175–177° (Wei., Meyer-De.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich (Wei., Meyer-De.).

Bei der Hydrierung in einem Gemisch von Äthanol und Äthylacetat an Palladium bei 35° entstehen *cis*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) und geringere Mengen 6-Methoxy-2-[*cis*-2-methyl-cyclopentyl]-naphthalin; bei der Hydrierung in KOH enthaltendem Äthanol an Palladium/Calciumcarbonat bei 35° bilden sich 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) und *trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (Wei., Meyer-De.); bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Strontiumcarbonat bei 60° ist konfiguratив vermutlich nicht einheitliches *trans*-1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) (F: 84–86°) erhalten worden (Koe., Ro.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 292–293° [Zers.]): Koe., Ro.



1-Hydroxy-3-oxo-2-methyl-1-phenyl-indan, 1-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel II.

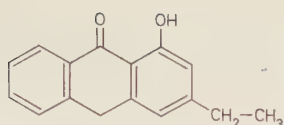
2-Brom-1-äthoxy-3-oxo-2-methyl-1-phenyl-indan, 2-Brom-1-äthoxy-2-methyl-1-phenyl-indanon-(3), 2-bromo-3-ethoxy-2-methyl-3-phenylindan-1-one $C_{18}H_{17}BrO_2$, Formel III.

Eine opt.-inakt. Verbindung dieser Konstitution hat vermutlich in einem von de Fazi, Pirrone (G. 60 [1930] 277, 294) als 1,1'-Dibrom-3,3'-dioxo-2,2'-dimethyl-1,1'-di-phenyl-[2,2']biindanyl ($C_{32}H_{24}Br_2O_2$) angesehenen, beim Behandeln von 2-Methyl-3-phenyl-indanon-(1) mit Brom in Äther und wiederholten Umlösen des Reaktionsprodukts aus Äthanol erhaltenen Präparat (gelbliche Nadeln [aus A.]; F: 143–144°) vorgelegen (vgl. diesbezüglich Carboni, G. 81 [1951] 219).

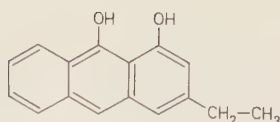
4-Hydroxy-10-oxo-2-äthyl-9,10-dihydro-anthracen, 1-Hydroxy-3-äthyl-anthron, 3-ethyl-1-hydroxyanthrone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel IV, und **4,10-Dihydroxy-2-äthyl-anthracen, 2-Äthyl-anthracendiol-(4,10), 3-ethylanthracene-1,9-diol** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel V.

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-4-äthyl-6-benzyl-isophthalsäure mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (Mühlemann, Pharm. Acta Helv. 24 [1949] 356, 363).

Gelbliche Blättchen (aus A. oder wss. Acn.); F: 113,5–114,5° [Block],



IV



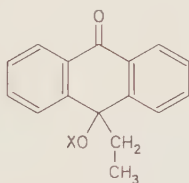
V

9-Hydroxy-10-oxo-9-äthyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-äthyl-anthron, 10-ethyl-10-hydroxyanthrone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VI (X = H) (H 196; E I 582).

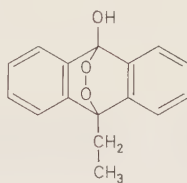
B. Durch Behandeln einer Suspension von Anthrachinon in Benzol mit äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung (*Julian, Cole, Wood*, Am. Soc. **57** [1935] 2508, 2512). Durch Hydrierung von 10-Hydroperoxy-10-äthyl-anthron in Äthanol an Platin (*Julian, Cole, Diemer*, Am. Soc. **67** [1945] 1721).

Prismen (aus Ae. + PAe.); F: 107° (*Ju., Cole, Wood*).

Beim Erhitzen unter Stickstoff auf Siedetemperatur (*Ju., Cole, Wood*, l. c. S. 2510) sowie bei 2-tägigem Behandeln mit geringe Mengen Schwefelsäure enthaltender Essigsäure unter Stickstoff (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. **67** [1945] 1724, 1725) bildet sich 10-Äthyliden-anthron; beim Behandeln mit geringe Mengen Schwefelsäure enthaltender Essigsäure unter Sauerstoff werden Anthrachinon und Acetaldehyd erhalten (*Ju., Cole, Wood*, l. c. S. 2512).



VI



VII

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-äthyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-äthyl-anthron, 10-ethyl-10-hydroperoxyanthrone $C_{16}H_{14}O_3$, Formel VI (X = OH), und **10-Hydroxy-9-äthyl-9,10-dihydro-9,10-epidioxo-anthracen, 10-Äthyl-10H-9,10-epidioxo-anthracenol-(9), 10-ethyl-9,10-epidioxoanthracen-9(10H)-ol** $C_{16}H_{14}O_3$, Formel VII.

Die nachstehend beschriebene Verbindung liegt nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (C. r. **226** [1948] 1773) als 10-Hydroperoxy-10-äthyl-anthron vor.

B. Durch Erwärmen von 10-Methylen-anthron mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts (*Julian, Cole*, Am. Soc. **57** [1935] 1607, 1610). Durch Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung von 10-Äthyl-anthron (*Julian, Cole, Diemer*, Am. Soc. **67** [1945] 1721).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 164° (*Ju., Cole*).

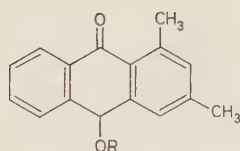
Beim Erhitzen auf $170-180^\circ$ bildet sich Äthanol (*Ju., Cole*, l. c. S. 1610). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin entsteht 10-Hydroxy-10-äthyl-anthron (*Ju., Cole, Die.*).

10-Hydroxy-9-oxo-1.3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-1.3-dimethyl-anthron $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H), **9-Hydroxy-10-oxo-1.3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-2.4-dimethyl-anthron** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H), und **9,10-Dihydroxy-1.3-dimethyl-anthracen, 1.3-Dimethyl-anthracendiol-(9,10)** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel X (R = H).

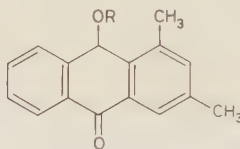
(±)-10-Methoxy-9-oxo-1.3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, (±)-10-Methoxy-1.3-dimethyl-anthron, (±)-10-methoxy-1,3-dimethylanthrone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = CH_3), und 9-Hydroxy-10-methoxy-1.3-dimethyl-anthracen, 10-Methoxy-1.3-dimethyl-anthrol-(9), 10-methoxy-1,3-dimethyl-9-anthrol $C_{17}H_{16}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-10-Brom-1.3-dimethyl-anthron mit Methanol und $CaCO_3$ (*Barnett, Hewett*, B. **64** [1931] 1572, 1579).

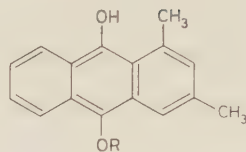
Krystalle (aus PAe.); F: 79° .



VIII



IX

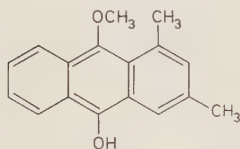


X

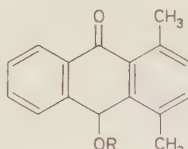
($\pm$)-9-Methoxy-10-oxo-1,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-10-Methoxy-2,4-dimethyl-anthron, ($\pm$)-10-methoxy-2,4-dimethylanthrone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$), und 10-Hydroxy-9-methoxy-1,3-dimethyl-anthracen, 10-Methoxy-2,4-dimethyl-anthrol-(9), 10-methoxy-2,4-dimethyl-9-anthrol $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-10-Brom-2,4-dimethyl-anthron mit Methanol und $CaCO_3$ (Barnett, Hewett, B. 64 [1931] 1572, 1580).

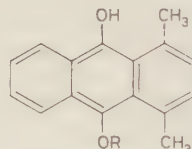
Krystalle (aus PAe.); F: 86° .



XI



XII



XIII

($\pm$)-10-Acetoxy-9-oxo-1,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-10-Acetoxy-1,3-dimethyl-anthron, ($\pm$)-10-acetoxy-1,3-dimethylanthrone $C_{18}H_{16}O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$), und 9-Hydroxy-10-acetoxy-1,3-dimethyl-anthracen, 10-Acetoxy-1,3-dimethyl-anthrol-(9), 10-acetoxy-1,3-dimethyl-9-anthrol $C_{18}H_{16}O_3$, Formel X ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-10-Brom-1,3-dimethyl-anthron mit Silberacetat in Essigsäure (Fieser, Heymann, Am. Soc. 64 [1942] 376, 381).

Nadeln (aus Hexan); F: $107-108,5^\circ$ [korr.].

Beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther sind 1,3-Dimethyl-anthracinon, 1,3-Dimethyl-anthron und 1,3,9,10-Tetramethyl-anthracen erhalten worden.

10-Hydroxy-9-oxo-1,4-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-1,4-dimethyl-anthron $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = H$), und 9,10-Dihydroxy-1,4-dimethyl-anthracen, 1,4-Dimethyl-anthracendiol-(9,10) $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XIII ($R = H$).

($\pm$)-10-Methoxy-9-oxo-1,4-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-10-Methoxy-1,4-dimethyl-anthron, ($\pm$)-10-methoxy-1,4-dimethylanthrone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$), und 10-Hydroxy-9-methoxy-1,4-dimethyl-anthracen, 10-Methoxy-1,4-dimethyl-anthrol-(9), 10-methoxy-1,4-dimethyl-9-anthrol $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XIII ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-10-Brom-1,4-dimethyl-anthron mit Methanol und $CaCO_3$ (Barnett, Low, B. 64 [1931] 49, 55).

Krystalle (aus Me.); F: 76° (Ba., Low).

Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid (3 Mol) in Äther bildet sich 10-Methoxy-1,4,9-trimethyl-9,10-dihydro-anthrol-(9) (F: 148°); beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erwärmen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit konz. wss. Salzsäure und Essigsäure sind geringe Mengen 1,4-Dimethyl-10-phenyl-anthron erhalten worden (Barnett, Soc. 1931 3340).

Beim Erwärmen mit äthanol. NaOH tritt Orangefärbung auf (Barnett, B. 65 [1932] 1301, 1304).

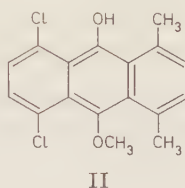
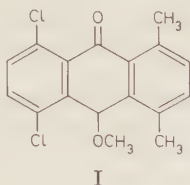
($\pm$)-5,8-Dichlor-10-methoxy-9-oxo-1,4-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-5,8-Dichlor-10-methoxy-1,4-dimethyl-anthron, ($\pm$)-1,4-dichloro-10-methoxy-5,8-dimethylanthrone $C_{17}H_{14}Cl_2O_2$, Formel I, und 5,8-Dichlor-10-hydroxy-9-methoxy-1,4-dimethyl-anthracen, 5,8-Dichlor-10-methoxy-1,4-dimethyl-anthrol-(9), 1,4-dichloro-10-methoxy-5,8-dimethyl-9-anthrol $C_{17}H_{14}Cl_2O_2$, Formel II.

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-5,8-Dichlor-10-brom-1,4-dimethyl-anthron mit Methanol

und CaCO_3 (Barnett, B. **65** [1932] 1301, 1304).

Krystalle (aus Bzl.); F: 181°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine purpurrote Färbung auf.

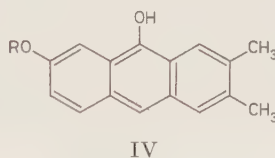
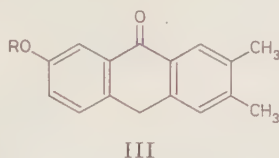


7-Hydroxy-9-oxo-2,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, **7-Hydroxy-2,3-dimethyl-anthron** $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel III (R = H), und **7,9-Dihydroxy-2,3-dimethyl-anthracen**, **2,3-Dimethyl-anthracendiol-(7,9)** $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel IV (R = H).

7-Methoxy-9-oxo-2,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, **7-Methoxy-2,3-dimethyl-anthron**, **7-methoxy-2,3-dimethylanthrone** $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel III (R = CH_3), und **9-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-anthracen**, **7-Methoxy-2,3-dimethyl-anthrol-(9)**, **7-methoxy-2,3-dimethyl-9-anthrol** $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 3,4-Dimethyl-6-[4-methoxy-benzyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (Fieser, Fieser, Am. Soc. **57** [1935] 1679).

Gelbe Tafeln (aus A.); F: 151,5°.

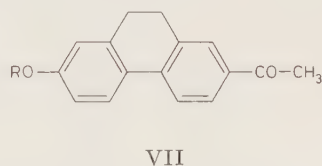
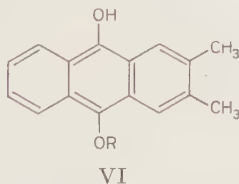
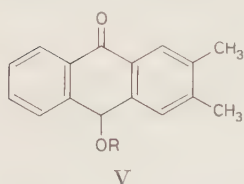


10-Hydroxy-9-oxo-2,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, **10-Hydroxy-2,3-dimethyl-anthron** $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel V (R = H), und **9,10-Dihydroxy-2,3-dimethyl-anthracen**, **2,3-Dimethyl-anthracendiol-(9,10)** $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel VI (R = H).

(±)-**10-Methoxy-9-oxo-2,3-dimethyl-9,10-dihydro-anthracen**, (±)-**10-Methoxy-2,3-dimethyl-anthron**, (·)-**10-methoxy-2,3-dimethylanthrone** $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel V (R = CH_3), und **10-Hydroxy-9-methoxy-2,3-dimethyl-anthracen**, **10-Methoxy-2,3-dimethyl-anthrol-(9)**, **10-methoxy-2,3-dimethyl-9-anthrol** $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-10-Brom-2,3-dimethyl-anthron mit Methanol und CaCO_3 (Barnett, Marrison, B. **64** [1931] 535, 540).

Krystalle (aus Cyclohexan); F: 102°.



7-Hydroxy-2-acetyl-9,10-dihydro-phenanthren, **1-[7-Hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[7-hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton**, **7-hydroxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl methyl ketone** $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel VII (R = H).

Konstitution: Mosettig, Stuart, Am. Soc. **61** [1939] 1, 3.

B. Neben geringeren Mengen 3,7-Diacetyl-9,10-dihydro-phenanthrol-(2) bei 3-tägigem Behandeln von 9,10-Dihydro-phenanthrol-(2) mit Acetylchlorid (2 Mol) und AlCl_3 oder von 2-Acetoxy-9,10-dihydro-phenanthren mit Acetylchlorid (1 Mol) und AlCl_3 , jeweils in Nitrobenzol bei 0°, und Erwärmen des jeweiligen Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Mo., St., l. c. S. 5). Neben 1-[2-Hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1)

beim Behandeln von 2-Acetoxy-9.10-dihydro-phenanthren mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 140° (*Mo., St.*). Durch Erhitzen von 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) mit wss. HBr (D: 1,48) und Essigsäure (*Dane, Höss, A. 552* [1942] 113, 118).

Krystalle (aus Bzl., A. oder wss. Me.); F: 190° (*Mo., St., l. c. S. 6*), $188-189^\circ$ (*Dane, Höss, l. c. S. 118*).

7-Methoxy-2-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton, 7-methoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-chlorid mit Dimethylzink in Toluol unter Kohlendioxyd (*Dane, Höss, A. 552* [1942] 113, 118). Durch Behandeln einer Suspension von 1-[7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) in Aceton und wss. KOH mit Dimethylsulfat (*Mosettig, Stuart, Am. Soc. 61* [1939] 1, 5). Durch partielle Hydrierung von 2-Chlor-1-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) in mit $CaCO_3$ versetztem Methanol an Palladium/Bariumsulfat (*Dane, Höss, l. c. S. 117*).

Krystalle (aus Me.); F: 134° (*Mo., St., l. c. S. 6*), $133-134^\circ$ (*Dane, Höss*). Äthanol. Lösungen fluorescieren schwach (*Dane, Höss*).

Oxim s. u.

7-Acetoxy-2-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton, 7-acetoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl methyl ketone $C_{18}H_{16}O_3$, Formel VII (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 1-[7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Mosettig, Stuart, Am. Soc. 61* [1939] 1, 5, 6).

Krystalle (aus A.); F: 99° (*Mo., St.*).

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit einer äther. Lösung von Brom (1 Mol) in der Kälte unter Bestrahlung mit UV-Licht ist 2-Brom-1-[7-acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) erhalten worden (*Stuart, Mosettig, Am. Soc. 62* [1940] 1110, 1112).

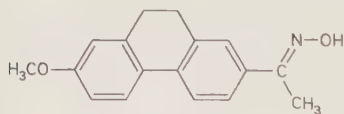
7-Methoxy-2-acetohydroximoyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton-oxim, 7-methoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl methyl ketone oxime $C_{17}H_{17}NO_2$.

1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim $C_{17}H_{17}NO_2$ vom F: 161° , vermutlich 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-*seqtrans*-oxim, Formel VIII.

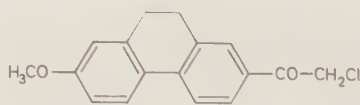
B. Aus 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) (*Mosettig, Stuart, Am. Soc. 61* [1939] 1, 5).

Tafeln (aus Me.); F: 161° .

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure und Acetanhydrid mit HCl entsteht 7-Acetamino-2-methoxy-9.10-dihydro-phenanthren.



VIII



IX

7-Methoxy-2-chloracetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 2-Chlor-1-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Chlormethyl-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton, chloromethyl 7-methoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl ketone $C_{17}H_{15}ClO_2$, Formel IX.

B. Durch Einleiten von HCl in eine Suspension von 2-Diazo-1-[7-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) (*Dane, Höss, A. 552* [1942] 113, 117).

Nadeln (aus Me.); F: 117° .

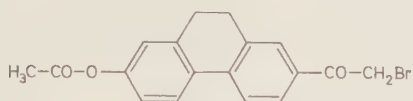
Bei der Hydrierung in mit $CaCO_3$ versetztem Methanol an Palladium/Bariumsulfat ist

nach dem Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), nach dem Verbrauch von 2 Mol Wasserstoff 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanol-(1) isoliert worden.

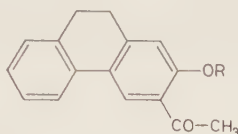
7-Acetoxy-2-bromacetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 2-Brom-1-[7-acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Brommethyl-[7-acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-keton, 7-acetoxy-9.10-dihydro-2-phenanthryl bromomethyl ketone $C_{18}H_{15}BrO_3$, Formel X.

B. Durch Behandeln einer äthanol. Lösung von 1-[7-Acetoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) mit einer äther. Lösung von Brom in der Kälte unter Bestrahlung mit UV-Licht (Stuart, Mosettig, Am. Soc. **62** [1940] 1110, 1112).

Nadeln (aus A.); F: 123–124°.



X



XI

2-Hydroxy-3-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[2-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(3)]-keton, 2-hydroxy-9.10-dihydro-3-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XI (R = H).

Konstitution: Mosettig, Stuart, Am. Soc. **61** [1939] 1, 3.

B. Beim 3-tägigen Behandeln von 9.10-Dihydro-phenanthrol-(2) mit Acetylchlorid (1 Mol) und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Mo., St., l. c. S. 5). Aus 2-Acetoxy-9.10-dihydro-phenanthren durch 3-tägiges Behandeln mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei Raumtemperatur sowie durch $1/2$ -stdg. Erhitzen mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf 140° (Mo., St.).

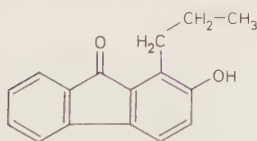
Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 101°.

Bei 4-tägigem Behandeln mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 5° ist 7-Hydroxy-2.6-diacetyl-9.10-dihydro-phenanthren erhalten worden.

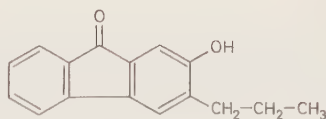
2-Methoxy-3-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[2-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[2-methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(3)]-keton, 2-methoxy-9.10-dihydro-3-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[2-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) in Aceton und wss. KOH mit Dimethylsulfat (Mosettig, Stuart, Am. Soc. **61** [1939] 1, 5, 6).

Krystalle (aus Me.); F: 102°.



XII



XIII

2-Hydroxy-9-oxo-1-propyl-fluoren, 2-Hydroxy-1-propyl-fluoren-(9), 2-hydroxy-1-propyl-fluoren-9-one $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XII, und **2-Hydroxy-9-oxo-3-propyl-fluoren, 2-Hydroxy-3-propyl-fluoren-(9), 2-hydroxy-3-propylfluoren-9-one** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel XIII.

Zwei Präparate (a) gelbe Nadeln [aus wss. A.], F: 202°; b) gelbe Krystalle [aus wss. A.], F: 155°, in denen wahrscheinlich diese Verbindungen vorgelegen haben, sind bei der Hydrierung einer durch Erhitzen von 2-Allyloxy-fluoren-(9) auf 200° und anschließende Destillation unter 0,05 Torr hergestellten, als Additionsverbindung von 2-Hydroxy-1-allyl-fluoren-(9) und 2-Hydroxy-3-allyl-fluoren-(9) angesehenen Substanz (F: 125° bis 126° [s. S. 1446 im Artikel 2-Allyloxy-fluoren-(9)]) in siedendem Propanol-(1) an Palladium erhalten worden (Bergmann, Berlin, Am. Soc. **62** [1940] 316).

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₁₇H₁₆O₂

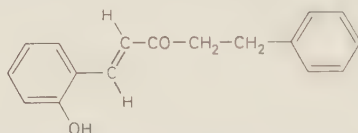
3-Oxo-5-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1), 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3), 1-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylpent-1-en-3-one C₁₇H₁₆O₂ und Tautomeres (2-Phenäthyl-2H-chromenol-(2)).

5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) C₁₇H₁₆O₂ vom F: 129°, vermutlich **5-Phenyl-1t-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)**, Formel I.

B. Durch 5-tägiges bzw. 8-wöchiges Behandeln von 1-Phenyl-butanon-(3) mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH bei -5° bzw. unter Zusatz von Pyridin bei Raumtemperatur (*Heilbron et al.*, Soc. 1931 1336, 1339).

Krystalle (aus wss. A. oder A. + PAe.); F: 128–129°.

Beim 24-stdg. Behandeln mit 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und äthanol. HCl bei 0 und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. NH₃ und Äther entsteht 2-Benzyl-spiro[benzo[f]chromen-3.2'-chromen] („3'-Benzyl-benzo-β-naphthaspiropyran“).



I

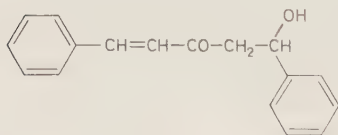
5-Hydroxy-3-oxo-1.5-diphenyl-penten-(1), 5-Hydroxy-1.5-diphenyl-penten-(1)-on-(3) C₁₇H₁₆O₂, Formel II.

1-Hydroxy-3-oxo-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4), 1-Hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3) C₁₇H₁₅NO₄.

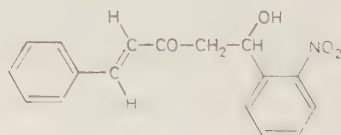
(±)-**1-Hydroxy-5t-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3)**, (-)-**5-hydroxy-5-(o-nitrophenyl)-1t-phenylpent-1-en-3-one** C₁₇H₁₅NO₄, Formel III.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 1t-Phenyl-buten-(1)-on-(3) mit 2-Nitro-benzaldehyd und wss.-äthanol. Alkalilauge, anfangs bei -5° (*Kraszewski*, Roczniki Chem. 14 [1934] 1354, 1356; C. 1935 I 2528).

Nadeln (aus wss. A.); F: 74°.



II



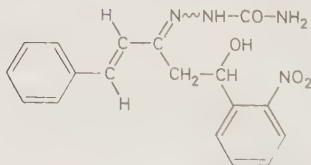
III

1-Hydroxy-3-semicarbazono-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4), 1-Hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazono C₁₈H₁₈N₄O₄.

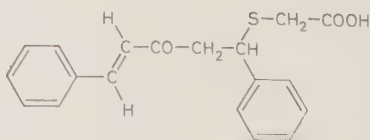
(±)-**1-Hydroxy-5t-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazono**, (±)-**5-hydroxy-5-(o-nitrophenyl)-1t-phenylpent-1-en-3-one semicarbazono** C₁₈H₁₈N₄O₄. Formel IV.

B. Aus (-)-1-Hydroxy-5t-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3) (*Kraszewski*, Roczniki Chem. 14 [1934] 1354, 1357; C. 1935 I 2528).

Gelbliche Nadeln (aus Me.); F: 179–180°.



IV



V

5-Carboxymethylmercapto-3-oxo-1.5-diphenyl-penten-(1), [3-Oxo-1.5-diphenyl-penten-(4)-ylmercapto]-essigsäure $C_{19}H_{18}O_3S$.

($\pm$)-[3-Oxo-1.5*t*-diphenyl-penten-(4)-ylmercapto]-essigsäure, ($\pm$)-(3-oxo-1,5*t*-di-*phenylpent-4-enylthio*)acetic acid $C_{19}H_{18}O_3S$, Formel V.

B. Durch Verschmelzen von 1*t*.5*t*-Diphenyl-pentadien-(1.4)-on-(3) mit Mercaptoessigsäure (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1280).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 126°.

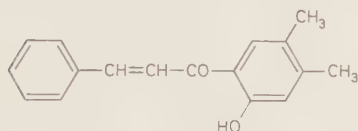
3-Oxo-1-phenyl-3-[6-hydroxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-Phenyl-3-[6-hydroxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 6'-Hydroxy-3'.4'-dimethyl-chalkon $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VI (vgl. E II 228).

3-Oxo-1-phenyl-3-[6-methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-Phenyl-3-[6-methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 6'-Methoxy-3'.4'-dimethyl-chalkon, 2'-methoxy-4'.5'-dimethylchalcone $C_{18}H_{18}O_2$.

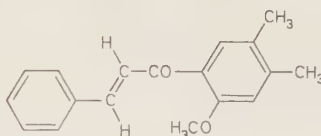
1-Phenyl-3-[6-methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{18}H_{18}O_2$ vom F: 78°, vermutlich 1*t*-Phenyl-3-[6-methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 6'-Methoxy-3'.4'-dimethyl-*trans*-chalkon, Formel VII (E II 228).

B. Durch Behandeln von 1-[6-Methoxy-3.4-dimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (v. Auwers, Risse, B. 64 [1931] 2216, 2222).

Krystalle (aus Bzn.); F: 78°.



VI



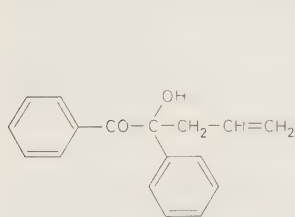
VII

($\pm$)- α -Hydroxy- α' -oxo- α -allyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-penten-(4), ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-penten-(4)-on-(1), ($\pm$)- α -Allyl-benzoin, ($\pm$)-2-hydroxy-2-phenylpent-4-enophenone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VIII.

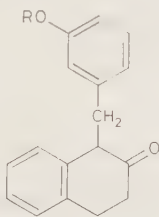
Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als α,α' -Di-allyloxy-stilben angesehenen Verbindung zu (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2722512 [1952]).

B. Durch Behandeln von Benzil mit Natrium-Amalgam in Äther und Benzol unter Stickstoff und anschließendes Versetzen mit Allylbromid (Bachmann, Am. Soc. 56 [1934] 963).

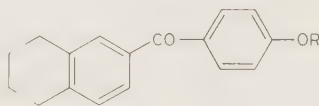
Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: 92—93° (Ba.). In warmem Äthanol löslich (Ba.).



VIII



IX



X

2-Oxo-1-[3-hydroxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Oxo-1-[3-hydroxy-benzyl]-tetralin, 1-[3-Hydroxy-benzyl]-3.4-dihydro-1*H*-naphthalinon-(2) $C_{17}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H).

($\pm$)-2-Oxo-1-[3-methoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, ($\pm$)-2-Oxo-1-[3-methoxy-benzyl]-tetralin, ($\pm$)-1-[3-Methoxy-benzyl]-3.4-dihydro-1*H*-naphthalinon-(2), ($\pm$)-1-(3-methoxybenzyl)-3,4-dihydronaphthalen-2(1*H*)-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 2-Oxo-tetralin mit 3-Methoxy-benzylchlorid und NaNH₂

in Äther (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 710718 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 6 2237).

KP_{0,4}: 195° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 710718).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° bis 10° ist 9(oder 7)-Methoxy-6.11-di-hydro-5H-benzo[*a*]fluoren (F: 122°) erhalten worden (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 725278 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 1, Tl. 2, S. 528).

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-methan, [4-Hydroxy-phenyl]-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton C₁₇H₁₆O₂, Formel X (R = H).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton, *p-methoxyphenyl 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl ketone* C₁₈H₁₈O₂, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von Tetralin mit 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (*Buu-Hoi et al.*, R. 67 [1948] 795, 808).

Prismen (aus Ae.); F: 86°.

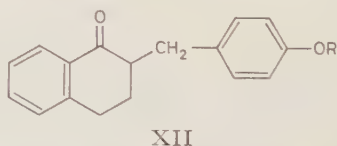
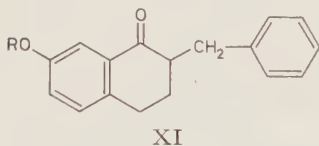
7-Hydroxy-1-oxo-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 7-Hydroxy-1-oxo-2-benzyl-tetralin, 7-Hydroxy-2-benzyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₇H₁₆O₂, Formel XI (R = H).

(±)-7-Methoxy-1-oxo-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-7-Methoxy-2-benzyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-benzyl-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₈H₁₈O₂, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-4-[4-Methoxy-phenyl]-2-benzyl-buttersäure mit PCl₃ und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (*Borsche, Hofmann, Kühn*, A. 554 [1943] 23, 34).

Nadeln (aus Me.); F: 120–121°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 223°): *Bo., Ho., Kühn*.



1-Oxo-2-[4-hydroxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[4-hydroxy-benzyl]-tetralin, 2-[4-Hydroxy-benzyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₇H₁₆O₂, Formel XII (R = H).

(±)-1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyl]-tetralin, (±)-2-[4-Methoxy-benzyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-(4-methoxybenzyl)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₈H₁₈O₂, Formel XII (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-4-Phenyl-2-[4-methoxy-benzyl]-buttersäure mit PCl₃ und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (*Borsche, Hofmann, Kühn*, A. 554 [1943] 23, 35).

Blättchen (aus Me.); F: 65°.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 195°): *Bo., Ho., Kühn*.

8-Oxo-2-methyl-7-[4-hydroxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 4-Oxo-6-methyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-tetralin, 7-Methyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) C₁₇H₁₆O₂, Formel I (R = H).

(±)-8-Oxo-2-methyl-7-[4-methoxy-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, (±)-4-Oxo-6-methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-tetralin, (±)-7-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), (±)-2-(*p*-methoxyphenyl)-7-methyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one C₁₈H₁₈O₂, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-2-[4-Methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-buttersäure mit POCl₃ (*Hidayetulla, Shah, Wheeler*, Soc. 1941 111).

Krystalle (aus wss. A.); F: 108°.

1-Hydroxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 1-Hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3)
 $C_{17}H_{16}O_2$, Formel II (X = H).

2-Chlor-1-hydroxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Chlor-1-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 2-chloro-2-ethyl-3-hydroxy-3-phenylindan-1-one $C_{17}H_{15}ClO_2$, Formel II (X = Cl).

a) Opt.-inakt. **2-Chlor-1-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3)** $C_{17}H_{15}ClO_2$ vom F: 171° .

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln von Lösungen der opt.-inakt. 1.2-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) vom F: $130-131^\circ$ und vom F: $115-116^\circ$ in Aceton mit siedendem Wasser oder mit wss. $AgNO_3$ (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 576, 577, 579).

Blättchen (aus Bzn.); F: $170-171^\circ$ [Kofler-App.]. In Benzin leichter löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere.

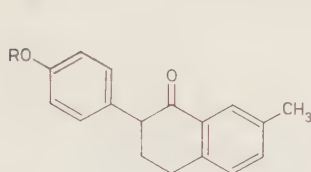
Am Licht erfolgt Gelbfärbung.

b) Opt.-inakt. **2-Chlor-1-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3)** $C_{17}H_{15}ClO_2$ vom F: 113° .

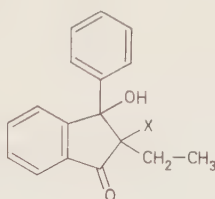
B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Blättchen (aus Bzn.); F: $111-113^\circ$ [Kofler-App.] (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 578, 579). In Benzin schwerer löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere.

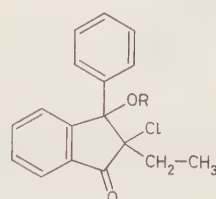
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (*de Fazi, Ca., l. c. S. 579*).



I



II



III

2-Chlor-1-methoxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Chlor-1-methoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 2-chloro-2-ethyl-3-methoxy-3-phenylindan-1-one $C_{18}H_{17}ClO_2$, Formel III (R = CH_3).

Opt.-inakt. **2-Chlor-1-methoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3)** $C_{18}H_{17}ClO_2$ vom F: 139° .

B. Aus den beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) vom F: 130° bis 131° und vom F: $115-116^\circ$ durch Erwärmen mit Methanol (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 577, 580).

Kristalle (aus Me.); F: $137-139^\circ$ [Kofler-App.].

2-Chlor-1-äthoxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Chlor-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 2-chloro-3-ethoxy-2-ethyl-3-phenylindan-1-one $C_{19}H_{19}ClO_2$, Formel III (R = C_2H_5).

a) Opt.-inakt. **2-Chlor-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3)** $C_{19}H_{19}ClO_2$ vom F: 186° .

B. In geringer Menge neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) vom F: 130° bis 131° und vom F: $115-116^\circ$ mit Äthanol (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 572, 577, 580). Aus dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther (*de Fazi, Ca., l. c. S. 573, 580*).

Kristalle (aus Bzl. oder Ae.); F: 186° [Kofler-App.] (*de Fazi, Ca., l. c. S. 580*). In Benzol und Äther schwerer löslich, in Äthanol leichter löslich als das unter b) beschriebene Stereoisomere.

Am Licht erfolgt Gelbfärbung. Beim Umkrystallisieren aus Äthanol erfolgt Umwandlung in das unter b) beschriebene Stereoisomere.

b) Opt.-inakt. 2-Chlor-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{19}H_{19}ClO_2$ vom F: 154°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus A.); F: 152–154° [Kofler-App.] (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 580). In Äthanol schwerer löslich, in Benzol und Äther leichter löslich als das unter a) beschriebene Stereoisomere (*de Fazi, Ca., l. c. S. 573*).

Beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere.

2-Chlor-1-acetoxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Chlor-1-acetoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 3-acetoxy-2-chloro-2-ethyl-3-phenylindan-1-one $C_{19}H_{17}ClO_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

a) Opt.-inakt. 2-Chlor-1-acetoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{19}H_{17}ClO_3$ vom F: 178°.

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erhitzen der beiden opt.-inakt. 1,2-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-indanone-(3) vom F: 130–131° bzw. vom F: 115° bis 116° mit Essigsäure und Silberacetat (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 572, 577, 579).

Krystalle (aus Bzn.); F: 177–178° [Kofler-App.].

Am Licht erfolgt Gelbfärbung.

b) Opt.-inakt. 2-Chlor-1-acetoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{19}H_{17}ClO_3$ vom F: 173°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Bzn.); F: 171–173° [Kofler-App.] (*de Fazi, Carboni, G. 78* [1948] 567, 579, 580).

2-Brom-1-äthoxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Brom-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 2-bromo-3-ethoxy-2-ethyl-3-phenylindan-1-one $C_{19}H_{19}BrO_2$, Formel IV.

Die beiden nachstehend beschriebenen Stereoisomeren haben vermutlich auch in zwei von *de Fazi, Pirrone* (*G. 60* [1930] 277, 289) als 1,1'-Dibrom-3,3'-dioxo-2,2'-di-äthyl-1,1-diphenyl-[2,2']biindanyle ($C_{34}H_{28}Br_2O_2$) angesehenen Präparaten vom F: 149–150° bzw. vom F: 107–108° vorgelegen (*Carboni, G. 81* [1951] 219, 221, 223).

a) Opt.-inakt. 2-Brom-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{19}H_{19}BrO_2$ vom F: 162°.

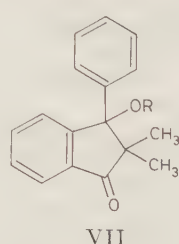
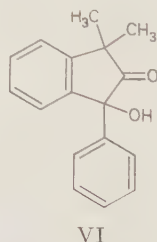
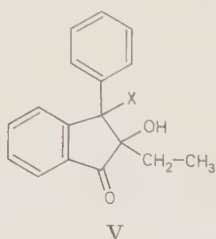
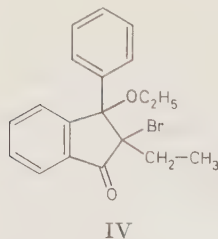
B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln der beiden opt.-inakt. 1,2-Dibrom-2-äthyl-1-phenyl-indanone-(3) (F: 105–106° bzw. F: 90–91°) mit Äthanol (*Carboni, G. 81* [1951] 219, 223).

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: 160–162°.

b) Opt.-inakt. 2-Brom-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{19}H_{19}BrO_2$ vom F: 109°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: 109° (*Carboni, G. 81* [1951] 219, 223).



2-Hydroxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 2-Hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) $C_{17}H_{16}O_2$, Formel V (X = H).

1-Brom-2-hydroxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-indan, 1-Brom-2-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3), 3-bromo-2-ethyl-2-hydroxy-3-phenylindan-1-one $C_{17}H_{15}BrO_2$, Formel V (X = Br).

Opt.-inakt. 1-Brom-2-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) ($C_{17}H_{15}BrO_2$) vom F: 129°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 1.2-Epoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) (F: 59°) mit HBr in Essigsäure (Allen, Gates, Am. Soc. 65 [1943] 1230, 1235).
F: 129°.

(±)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1-dimethyl-3-phenyl-indan, (±)-3-Hydroxy-1.1-dimethyl-3-phenyl-indanon-(2), (±)-1-hydroxy-3,3-dimethyl-1-phenylindan-2-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Toluol unter Kühlung (Koelsch, Le Claire, J. org. Chem. 6 [1941] 516, 528).
Tafeln (aus wss. A.); F: 128—129°.

Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. KOH entsteht 2-Methyl-2-[2-(α-hydroxy-benzyl)-phenyl]-propionsäure.

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-indan, (±)-1-Hydroxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3), (±)-3-hydroxy-2.2-dimethyl-3-phenylindan-1-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VII (R = H) (E II 229).

B. Durch Behandeln von 2.2-Dimethyl-indandion-(1.3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol (Geissman, Tulagin, Am. Soc. 63 [1941] 3352, 3355; vgl. E II 229).
Nadeln (aus Bzn.); F: 141—142°.

Bildung von 2-Benzoyl-benzoesäure beim Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure: Gei., Tu.

(±)-1-Methoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-indan, (±)-1-Methoxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3), (±)-3-methoxy-2.2-methyl-3-phenylindan-1-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VII (R = CH_3) (E II 229).

B. Durch Einleiten von HCl in eine methanol. Lösung von (±)-1-Hydroxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3) (Geissman, Tulagin, Am. Soc. 63 [1941] 3352, 3355).

Kristalle (aus Me.); F: 160—162°.

(±)-1-Äthoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-indan, (±)-1-Äthoxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3), (±)-3-ethoxy-2.2-dimethyl-3-phenylindan-1-one $C_{18}H_{20}O_2$, Formel VII (R = C_2H_5).

B. Durch Einleiten von HCl in eine äthanol. Lösung von (±)-1-Hydroxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3) (Geissman, Tulagin, Am. Soc. 63 [1941] 3352, 3355).

Nadeln (aus A.); F: 135—136°.

(±)-5-Hydroxy-11-oxo-5-methyl-5.6.11.12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cycloocten, (±)-11-Hydroxy-11-methyl-11.12-dihydro-6H-dibenzo[a,e]cyclooctenon-(5), (±)-11-hydroxy-11-methyl-11.12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten-5(6H)-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel VIII, und (±)-11-Hydroxy-5-methyl-5.6.11.12-tetrahydro-5.11-epoxy-dibenzo[a,e]cycloocten, (±)-11-Methyl-11.12-dihydro-6H-5.11-epoxy-dibenzo[a,e]cycloocten-5-ol-(5), (±)-11-methyl-11.12-dihydro-5.11-epoxydibenzo[a,e]cycloocten-5(6H)-ol $C_{17}H_{16}O_2$, Formel IX.

Die nachstehend beschriebene Verbindung wird als (±)-11-Hydroxy-5-methyl-5.6.11.12-tetrahydro-5.11-epoxy-dibenzo[a,e]cycloocten (Formel IX) formuliert (Wawzonek, Am. Soc. 62 [1940] 745, 746).

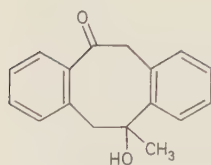
B. Durch Erwärmen von 5.11-Dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-dibenzo[a,e]cycloocten mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol (Wa.).

Kristalle (aus Bzl.); F: 213—215°.

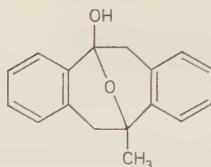
9-Hydroxy-10-oxo-9-propyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-propyl-anthron, 10-hydroxy-10-propylanthrone $C_{17}H_{16}O_2$, Formel X (X = H) (H 197; E I 582).

B. Durch Behandeln einer Suspension von Anthrachinon in Benzol mit Propylmagnesiumbromid in Äther (Julian, Cole, Meyer, Am. Soc. 67 [1945] 1724, 1726).

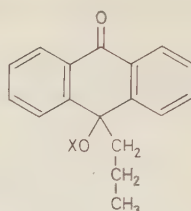
F: 169—171°.



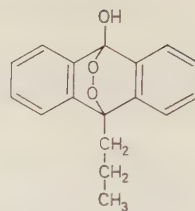
VIII



IX



X



XI

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-propyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-propyl-anthron, 10-hydroperoxy-10-propylanthrone $C_{17}H_{16}O_3$, Formel X (X = OH) und **10-Hydroxy-9-propyl-9,10-dihydro-9,10-epidioxy-anthracen, 10-Propyl-10H-9,10-epidioxy-anthracenol-(9), 10-propyl-9,10-epidioxyanthracen-9(10H)-ol** $C_{17}H_{16}O_3$, Formel XI.

Die nachstehend beschriebene Verbindung liegt nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (C. r. 226 [1948] 1773) als 10-Hydroperoxy-10-propyl-anthron vor.

B. Durch Erwärmen von 10-Methylen-anthron mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts (*Julian, Cole*, Am. Soc. 57 [1935] 1607, 1610).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 122° (*Ju., Cole*).

Beim Erhitzen auf 170–180° bildet sich Propanol-(1) (*Ju., Cole*).

7-Hydroxy-2-propionyl-9,10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1), 1-(7-hydroxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl)propan-1-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H).

Konstitution: *Mosettig, Stuart*, Am. Soc. 61 [1939] 1, 3.

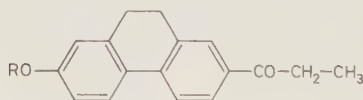
B. Neben 3,7-Dipropionyl-9,10-dihydro-phenanthrol-(2) beim 3-tägigen Behandeln von 9,10-Dihydro-phenanthrol-(2) mit Propionylchlorid (2 Mol) und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (*Mo., St.*, l. c. S. 5, 6).

Krystalle (aus Bzl. oder A.); F: 197–198°.

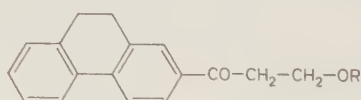
7-Methoxy-2-propionyl-9,10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1), 1-(7-methoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl)propan-1-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[7-Hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) in Aceton und wss. KOH mit Dimethylsulfat (*Mosettig, Stuart*, Am. Soc. 61 [1939] 1, 5, 6).

Krystalle (aus Me.); F: 125°.



XII



XIII

2-[3-Hydroxy-propionyl]-9,10-dihydro-phenanthren, 3-Hydroxy-1-[9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = H).

2-[3-Methoxy-propionyl]-9,10-dihydro-phenanthren, 3-Methoxy-1-[9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1), 1-(9,10-dihydro-2-phenanthryl)-3-methoxypropan-1-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

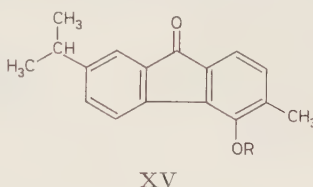
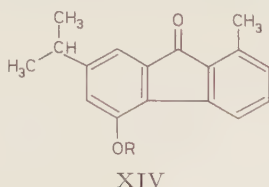
B. Durch Behandeln von 9,10-Dihydro-phenanthren mit 3-Methoxy-propionsäurechlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (*Riegel, Gold, Kubico*, Am. Soc. 65 [1943] 1772, 1775). Durch Erwärmen von 3-Chlor-1-[9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) oder von 3-Brom-1-[9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) mit Natriummethylat in Methanol (*Rie., Gold, Ku.*).

Nadeln (aus Me.); F: 87,8–88,7°.

5-Hydroxy-9-oxo-1-methyl-7-isopropyl-fluoren, 5-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-fluoren- α -on-(9) $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = H), und **4-Hydroxy-9-oxo-3-methyl-7-isopropyl-fluoren, 4-Hydroxy-3-methyl-7-isopropyl-fluoren- α -on-(9)** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel XV (R = H).

5-Methoxy-9-oxo-1-methyl-7-isopropyl-fluoren, 5-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-fluoren- α -on-(9), 7-isopropyl-5-methoxy-1-methylfluoren-9-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XIV (R = CH_3), und **4-Methoxy-9-oxo-3-methyl-7-isopropyl-fluoren, 4-Methoxy-3-methyl-7-isopropyl-fluoren- α -on-(9), 2-isopropyl-5-methoxy-6-methylfluoren-9-one** $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XV (R = CH_3).

Eine Verbindung (gelbe Nadeln [aus A.]; F: 126–126,5° [kor.]), für die diese beiden Formeln in Betracht zu ziehen sind, ist beim Behandeln einer als 2'-Methoxy-3-methyl-4'-isopropyl-biphenyl-carbonsäure-(2) oder 2'-Methoxy-3'-methyl-4-isopropyl-biphenyl-carbonsäure-(2) zu formulierenden Verbindung (F: 122–122,5° [kor.]) mit konz. Schwefelsäure erhalten worden (*Adelson, Hasselstrom, Bogert*, Am. Soc. **58** [1936] 871).



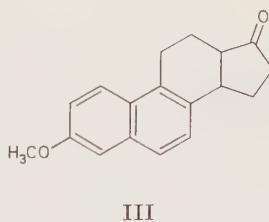
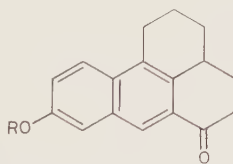
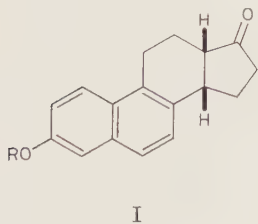
3-Hydroxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{17}H_{16}O_2$.

($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-(13*R*.14*C*H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta- α [a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-13 α -gonapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-13 α -gona-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{17}H_{16}O_2$, Formel I (R = H) + Spiegelbild.

Über die Konfiguration dieser auch als ($\pm$)-Nor-isoequilenin bezeichneten Verbindung s. *Birch, Jaeger, Robinson*, Soc. **1945** 582, 583.

B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9) mit wss. HI (D: 1,75) und Essigsäure auf 130–140° (*Koebner, Robinson*, Soc. **1941** 566, 572). Durch 14-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9)-carbon-säure-(16 ξ)-methylester (F: 139–141°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Gregg, Pratt*, Am. Soc. **65** [1943] 2314, 2317).

Tafeln (aus Me.); F: 245–247° [evakuierte Kapillare] (*Ba., Gr., Pr.*). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich (*Koe., Ro.*).



3-Methoxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{18}O_2$.

($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-(13*R*.14*C*H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta- α [a]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Methoxy-13 α -gonapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-methoxy-13 α -gona-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel I (R = CH_3) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Bachmann, Gregg, Pratt*, Am. Soc. **65** [1943] 2314, 2317). Durch Hydrierung von *rac*-3-Methoxy-11.17-dioxo-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9) in Äthanol an Platin-Palladium/Kohle (*Koebner, Robinson*, Soc. **1938** 1994, 1996).

Krystalle (aus Me.) (*Koe., Ro., Soc.* 1938 1996; *Ba., Gr., Pr.*). F: 116—117° (*Koe., Ro., Soc.* 1938 1996; *Ba., Gr., Pr.*), 115—116° [kor.] (*Johnson, Posvic, Am. Soc.* 69 [1947] 1361, 1366).

Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH und Aufbewahren des Reaktionsgemisches an der Luft ist 3-Methoxy-17-oxo-16-benzyliden-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren (F: 224°) erhalten worden (*Koebner, Robinson, Soc.* 1941 566, 574).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 246—247° [Zers.]): *Koe., Ro., Soc.* 1938 1997.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure wird eine gelbe, in der Wärme grün fluoreszierende Lösung erhalten (*Koe., Ro., Soc.* 1941 572).

3-Acetoxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{18}O_3$.

(±)-3-Acetoxy-17-oxo-(13*R*.14*C*H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta-
[a]phenanthren, *rac*-3-Acetoxy-17-oxo-13α-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Acetoxy-
13α-gonapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-acetoxy-13α-gona-1,3,5,7,9-pentaen-17-one
 $C_{19}H_{18}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch Erwärmen von *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13α-gonapentaen-(1.3.5.7.9) mit Acet-
anhydrid und Pyridin (*Koebner, Robinson, Soc.* 1941 566, 572).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: 135—136°.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure wird eine gelbe, in der Wärme grün fluoreszierende Lösung erhalten.

9-Hydroxy-6-oxo-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen, 9-Hydroxy-
1.2.3.3a.4.5-hexahydro-benz[de]anthracenon-(6) $C_{17}H_{16}O_2$, Formel II (R = H).

(±)-9-Methoxy-6-oxo-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen, (=)-9-Methoxy-
1.2.3.3a.4.5-hexahydro-benz[de]anthracenon-(6), (±)-9-methoxy-1,2,3,3a,4,5-hexa-
hydro-6H-benz[de]anthracen-6-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel II (R = CH₃).

Eine als 3-Methoxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]-
phenanthren (Formel III) angesehene opt.-inakt. Verbindung (gelbe Krystalle; F: 230°
[Zers.]; bei 125—130°/0,002 Torr sublimierbar), die auf Grund ihrer Bildungsweise aber
eher als (±)-9-Methoxy-6-oxo-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen zu formu-
lieren sein dürfte (vgl. diesbezüglich *Bachmann, Kloetzel, Am. Soc.* 59 [1937] 2207,
2208; *Hoch, C. r.* 207 [1938] 921; *Haberland, B.* 76 [1943] 621, 622), ist beim Erwärmen
von (±)-3-[7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure (aus [7-Methoxy-
3.4-dihydro-phenanthryl-(1)]-essigsäure-äthylester hergestellt) mit wss. H₂SO₄ erhalten
worden (*I.G. Farbenind., F.P.* 823901 [1937]).

[Fiedler]

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$

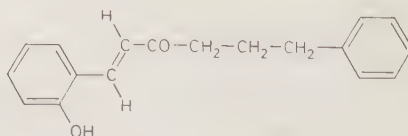
**3-Oxo-6-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(1), 6-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-
hexen-(1)-on-(3), 1-(o-hydroxyphenyl)-6-phenylhex-1-en-3-one** $C_{18}H_{18}O_2$ und Tautomeres
(2-[3-Phenyl-propyl]-2H-chromenol-(2)).

6-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3) $C_{18}H_{18}O_2$ vom F: 114°, vermutlich
6-Phenyl-1*t*-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3), Formel IV.

B. Durch 5-tägiges Behandeln von 1-Phenyl-pentanon-(4) mit Salicylaldehyd und
wss.-äthanol. NaOH bei 0° (*Heilbron et al., Soc.* 1931 1336, 1341).

Krystalle (aus A.); F: 114°.

Beim 24-stdg. Behandeln mit 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) und äthanol. HCl bei 0°
und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wss. NH₃ und Äther entsteht 2-Phenäthyl-
spiro[benzo[*f*]chromen-3.2'-chromen] („3'-β-Phenyl-äthylbenzo-β-naphthaspiropyran“).



IV

2-Hydroxy-5-oxo-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3), 2-Hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5), 4-hydroxy-4-methyl-3-phenylpent-2-enophenone $C_{18}H_{18}O_2$, Formel V (X = H), und **(±)-5-Hydroxy-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furan, (±)-2.2-Dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5), (+)-5,5-dimethyl-2.4-diphenyl-2,5-dihydro-furan-2-ol** $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VI (X = H).

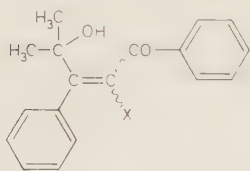
Eine dieser beiden Formeln ist der nachstehend beschriebenen, E I 17 77 als 2.2-Dimethyl-3.5-diphenyl-2.3-dihydro-furanol-(3) formulierten Verbindung zuzuordnen (*Wenuš-Daniłowa*, Ž. obšč. Chim. **13** [1943] 93; C. A. **1944** 353).

B. Durch Erhitzen von (±)-2-Methyl-3.5-diphenyl-pentin-(4)-diol-(2.3) mit 20%ig. wss. Schwefelsäure (*We.-Da.*, l. c. S. 96).

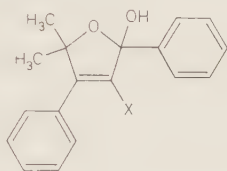
Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 101–102°.

Beim Behandeln mit Brom (Überschuss) in Chloroform bei 0° wird die auf S. 1405 erwähnte rote Verbindung $C_{18}H_{17}Br_5O_2$ erhalten. Beim Erhitzen mit Methanol und Essigsäure entsteht 5-Methoxy-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2389).

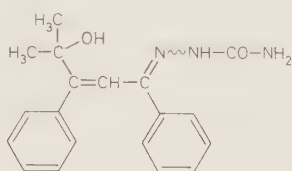
Phenylhydrazon (F: 99–100°): *We.-Da.*, l. c. S. 97; Semicarbazon s. u.



V



VI



VII

2-Hydroxy-5-semicarbazono-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3), 2-Hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazon, 4-hydroxy-4-methyl-3-phenylpent-2-enophenone semicarbazone $C_{19}H_{21}N_3O_2$, Formel VII.

2-Hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_{19}H_{21}N_3O_2$ vom F: 170°.

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (*Wenuš-Daniłowa*, Ž. obšč. Chim. **13** [1943] 93, 97; C. A. **1944** 353).

Kristalle (aus wss. A.); F: 169–170°.

4-Brom-2-hydroxy-5-oxo-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3), 4-Brom-2-hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5), 2-bromo-4-hydroxy-4-methyl-3-phenylpent-2-enophenone $C_{18}H_{17}BrO_2$, Formel V (X = Br), und **(±)-4-Brom-5-hydroxy-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furan, (±)-4-Brom-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5), (+)-3-bromo-5,5-dimethyl-2.4-diphenyl-2,5-dihydrofuran-2-ol** $C_{18}H_{17}BrO_2$, Formel VI (X = Br).

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3.4.4-Tribrom-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) ((±)-3.4.4-Tribrom-2-hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-pentan-ol-(5)) [S. 1405] mit Essigsäure (*Wenuš-Daniłowa*, Ž. obšč. Chim. **13** [1943] 93, 99; C. A. **1944** 353).

Kristalle (aus Ae. + Bzl.); F: 149–150°.

Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform wird die Ausgangsverbindung zurück-erhalten; beim Behandeln mit überschüssigem Brom bildet sich die auf S. 1405 erwähnte rote Verbindung $C_{18}H_{17}Br_5O_2$.

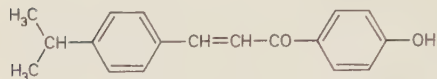
1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Hydroxy-4-isopropyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VIII.

1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-4-isopropyl-chalkon, 4-isopropyl-4'-methoxychalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

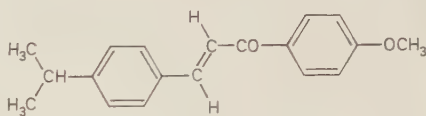
1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 70°, vermutlich **1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-4-isopropyl-trans-chalkon**, Formel IX.

B. Durch 18-stdg. Behandeln von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Isopropyl-

benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Bradsher, Brown, Blue*, Am. Soc. **71** [1949] 3570).
Krystalle (aus A. + Bzl.); F: 69–70°.



VIII



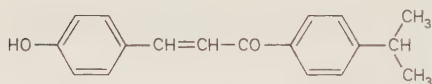
IX

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-4'-isopropyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel X.

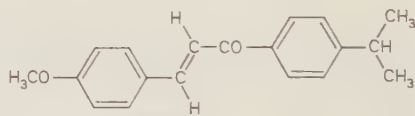
3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-4'-isopropyl-chalkon, 4'-isopropyl-4-methoxychalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 72°, vermutlich **1*t***-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), **4-Methoxy-4'-isopropyl-*trans*-chalkon**, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 1-[4-Isopropyl-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Lutz et al.*, J. org. Chem. **14** [1949] 982, 986, 992).
Krystalle (aus A.); F: 71–72°.



X



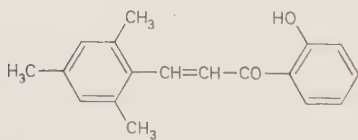
XI

1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XII.

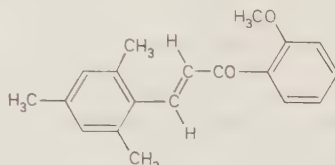
1-Oxo-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 1-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon, 2'-methoxy-2,4,6-trimethylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

1-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 118°, vermutlich **1**-[2-Methoxy-phenyl]-3*t*-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), **2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-*trans*-chalkon**, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Barnes, Cochrane*, Am. Soc. **64** [1942] 2262).
F: 118°.



XII



XIII

1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel I.

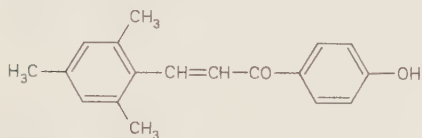
1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon, 4'-methoxy-2,4,6-trimethylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 90°, vermutlich **1-[4-Methoxy-phenyl]-3*t*-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-*trans*-chalkon**, Formel II.

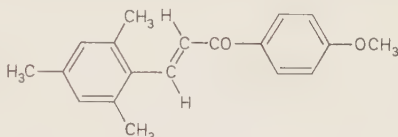
B. Durch Erwärmen einer methanol. Lösung von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd und wss. NaOH (*Barnes, Reed*, Am. Soc. **69** [1947] 3132, 3133).

Krystalle (aus Me.); F: 90° (*Ba., Reed*). UV-Absorption (A.): 319 m μ (*Ferguson, Barnes*, Am. Soc. **70** [1948] 3907).

Beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Schwefelkohlenstoff bilden sich 2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) vom F: 152° und eine mit diesem stereoisomere (?) Verbindung vom F: 105° (S. 1408) (*Ba., Reed*). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wss.-methanol. KOH ist eine vermutlich als **3-[4-Methoxy-phenyl]-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-*A*²-isoxazolin** zu formulierende Verbindung $C_{19}H_{21}NO_2$ (bezüglich der Konstitution s. *Barnes, Pinkney, Phillips*, Am. Soc. **76** [1954] 276) vom F: 131,5–132° erhalten worden (*Ba., Reed*).



I



II

3-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel III (R = H), s. E III 7 3892.

3-Methoxy-1-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Methoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon, β -methoxy-2,4,6-trimethylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel III (R = CH₃).

3-Methoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 113°.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3-Methoxy-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylonitril (Gemisch der Stereoisomeren) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. H₂SO₄ (*Fuson et al.*, Am. Soc. **60** [1938] 1447, 1449). Durch Behandeln von (2*RS*:3*SR*(?))-2.3-Dibrom-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) (F: 140° [E III 7 2264]) (*Kohler, Blanchard*, Am. Soc. **57** [1935] 367, 368) oder von 2-Brom-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 95° [E III 7 2471]) (*Barnes, Pierce, Cochrane*, Am. Soc. **62** [1940] 1084, 1086) mit Natriummethylat in Methanol. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) [E III 7 3892] mit NaNH₂ in Benzol und anschliessend mit Dimethylsulfat (*Fu. et al.*).

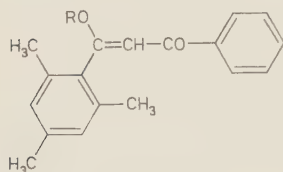
Krystalle (aus Me.) (*Ba., Pie., Co.*). F: 113° (*Ko., Bl.; Ba., Pie., Co.*), 111,5–112,5° (*Fu. et al.*).

Beim Erwärmen einer methanol. Lösung mit wss. HCl entsteht 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) (*Ba., Pie., Co.*).

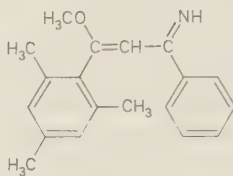
3-Methoxy-1-imino-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Methoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-imin, β -Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon-imin, (γ -methoxy-2,4,6-trimethyl- α -phenylcinnamylidene)amine $C_{19}H_{21}NO$, Formel IV.

Das Hydrobromid $C_{19}H_{21}NO \cdot HBr$ (Nadeln [aus Me. + Ae.], die zwischen 110° und 130° schmelzen; in Äthanol und warmem Chloroform löslich, in Wasser schwer löslich, in Benzol, Petroläther und Tetrachlormethan fast unlöslich) einer Base dieser Konstitution ist neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3-Methoxy-3-[2.4.6-

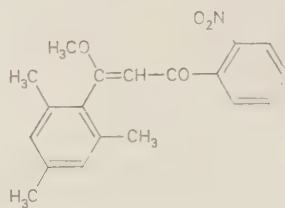
trimethyl-phenyl]-acrylonitril (Gemisch der Stereoisomeren) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. H_2SO_4 erhalten worden (*Fuson et al.*, Am. Soc. **60** [1938] 1447, 1448). Das Hydrobromid liefert beim Erhitzen auf Schmelztemperatur 1-Imino-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), beim Behandeln mit äthanol. HCl 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) [E III 7 3892].



III



IV



V

3-Methoxy-1-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Methoxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Nitro- β -methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon, β -methoxy-2.4.6-trimethyl-2'-nitrochalcone $C_{19}H_{19}NO_4$, Formel V.

3-Methoxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 2'-Nitro- β -methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{19}H_{19}NO_4$ vom F: 138° .

B. Durch Erwärmen von (2RS:3SR(?))-2.3-Dibrom-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) (F: 133° [E III 7 2265]) mit methanol. KOH (*Barnes, Pinkney, DaCosta*, Am. Soc. **69** [1947] 3129, 3131).

Krystalle (aus Me.); F: 138° (*Ba., Pi., DaC.*). UV-Absorption (A.): 262 m μ (*Ferguson, Barnes*, Am. Soc. **70** [1948] 3907).

Beim Erhitzen einer methanol. Lösung mit wss. HCl ist 1-[2-Nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) [E III 7 3894] erhalten worden (*Ba., Pi., DaC.*).

2-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 2-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), α -Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VI, s. E. III 7 3896.

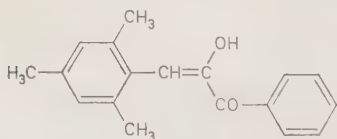
2-Acetoxy-1-oxo-1-phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 2-Acetoxy-1-phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Brom- α -acetoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon, α -acetoxy-3-bromo-2.4.6-trimethylchalcone $C_{20}H_{19}BrO_3$, Formel VII.

2-Acetoxy-1-phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 3-Brom- α -acetoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon $C_{20}H_{19}BrO_3$ vom F: 107° .

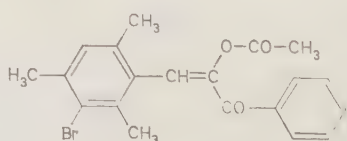
B. Durch Erhitzen einer als 1-Phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.2) angesehenen Verbindung (F: 72° [E III 7 3897]) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat sowie durch Erhitzen einer als 2-Hydroxy-1-phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) angesehenen Verbindung (F: 147° [E III 7 3897]) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat oder mit Acetylchlorid (*Barnes, Brown*, Am. Soc. **65** [1943] 412, 414).

Krystalle (aus Me.); F: 107° .

Beim Behandeln mit kalter verd. wss. Schwefelsäure ist die erwähnte, als 2-Hydroxy-1-phenyl-3-[3-brom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) angesehenen Verbindung (F: 147°) erhalten worden.



VI



VII

3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VIII.

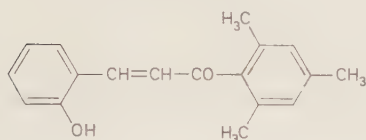
3-Oxo-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, 2-methoxy-2'.4'.6'-trimethylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

1-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 95°, vermutlich **1t-[2-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-trans-chalkon**, Formel IX.

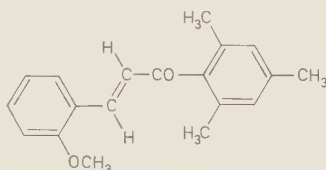
B. Durch Behandeln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit 2-Methoxybenzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Barnes, Lucas*, Am. Soc. **64** [1942] 2260).

Krystalle (aus A.); F: 95°.

Beim Behandeln mit wss. H_2O_2 und wss.-äthanol. NaOH ist 1.2-Epoxy-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 74°) erhalten worden.



VIII



IX

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel X.

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{19}H_{20}O_2$.

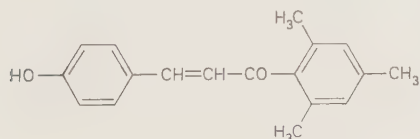
1t-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-trans-chalkon, 4-methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-trans-chalcone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XI (X = H).

Konfiguration: *Black, Lutz*, Am. Soc. **77** [1955] 5134, 5139.

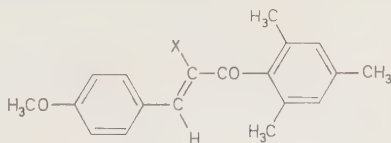
B. Durch Behandeln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit 4-Methoxybenzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Barnes, Delaney*, Am. Soc. **65** [1943] 2155, 2156).

Krystalle (aus A.) (*Ba., De.*). F: 106,5–107,5° (*Bl., Lutz*), 103–104° (*Ba., De.*); über eine Modifikation vom F: 78–79° (aus A. oder Isooctan) s. *Bl., Lutz*. UV-Absorptionsmaximum (A.): 330 mμ (*Ferguson, Barnes*, Am. Soc. **70** [1948] 3907).

Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Tetrachlormethan entsteht (1*RS*:2*SR*(?))-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 137° [*S. 1407*]) (*Bl., Lutz*); eine von *Barnes, Reed* (Am. Soc. **69** [1947] 3132, 3133) beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methanol erhaltene, ursprünglich als 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) angegebene Verbindung vom F: 153,5–154,5° ist als 2-Brom-1-methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) zu formulieren (*Bl., Lutz*). Beim Behandeln mit wss. H_2O_2 und wss.-äthanol. NaOH und Erwärmen des gebildeten 1.2-Epoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanons-(3) (Öl) mit wss.-methanol. NaOH ist 2-Hydroxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (Syst. Nr. 780) erhalten worden (*Ba., De.*).



X



XI

2-Brom-3-oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{19}H_{19}BrO_2$.

2-Brom-1f-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom-4-methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-*trans*-chalkon, α -bromo-4-methoxy-2',4',6'-trimethyl-*trans*-chalcone $C_{19}H_{19}BrO_2$, Formel XI (X = Br).

B. Durch Behandeln von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 137° [S. 1407]) mit Triäthylamin in Aceton (Black, Lutz, Am. Soc. 77 [1955] 5134, 5139). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Brom-1-methoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 153,5–154,5°; über die Konstitution s. S. 1515 im Artikel 1f-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3)) mit Kaliumacetat in Essigsäure oder mit methanol. KOH (Barnes, Reed, Am. Soc. 69 [1947] 3132, 3133).

Krystalle (aus A. oder aus Me.); F: 91–92° (Bl., Lutz, l. c. S. 5140), 87,5° (Ba., Reed).

Bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit methanol. KOH und mit verd. wss. Salzsäure entsteht 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) (Ba., Reed, l. c. S. 3134).

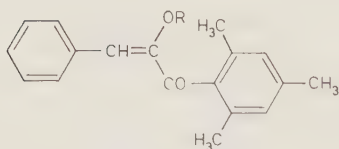
2-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XII (R = H), s. E III 7 3890.

2-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Methoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, α -methoxy-2',4',6'-trimethylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XII (R = CH₃).

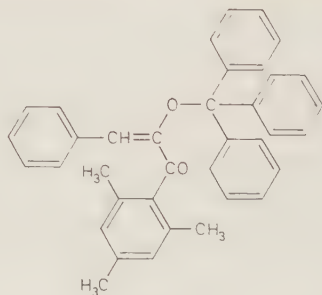
2-Methoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{20}O_2$ vom F: 75°.

B. Aus 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(2.3) (α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon) durch Behandeln mit Dimethylsulfat und wss. KOH sowie durch Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (Barnes, Am. Soc. 57 [1935] 937, 938).

Hellgelbe Krystalle; F: 75°. Kp₂: 157°.



XII



XIII

2-Allyloxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Allyloxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Allyloxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, α -(allyloxy)-2',4',6'-trimethylchalcone $C_{21}H_{22}O_2$, Formel XII (R = CH₂-CH=CH₂).

2-Allyloxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Allyloxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{21}H_{22}O_2$ vom F: 55°.

B. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(2.3) (α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon) mit Allylbromid und K₂CO₃ in Aceton (Barnes, Am. Soc. 57 [1935] 937, 938).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: 55°. Kp₃₀: 230°.

2-Triphenylmethoxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Triphenylmethoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Triphenylmethoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, α -Trityloxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, 2'.4'.6'-trimethyl- α -(trityloxy)chalcone $C_{37}H_{32}O_2$, Formel XIII.

2-Triphenylmethoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Triphenylmethoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{37}H_{32}O_2$ vom F: 198°.

B. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(2.3) (α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon) mit Triphenylmethylchlorid und K_2CO_3 in Aceton (Barnes, Am. Soc. 57 [1935] 937, 939).

Krystalle (aus Acn.); F: 195–198°. In Äthanol schwer löslich.

2-Acetoxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Acetoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, α -acetoxy-2'.4'.6'-trimethylchalcone $C_{20}H_{20}O_3$, Formel XII (R = CO-CH₃).

2-Acetoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{20}H_{20}O_3$ vom F: 109°.

B. Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(2.3) (α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure (Barnes, Am. Soc. 57 [1935] 937, 939).

Krystalle; F: 109°.

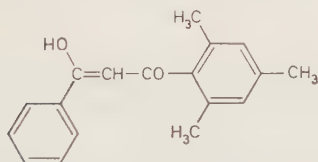
1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), β -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel I, s. E III 7 3892.

2-Brom-1-acetoxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Brom-1-acetoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom- β -acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, β -acetoxy- α -bromo-2'.4'.6'-trimethylchalcone $C_{20}H_{19}BrO_3$, Formel II.

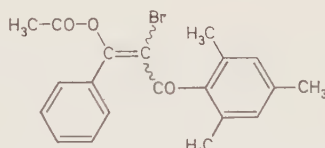
2-Brom-1-acetoxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Brom- β -acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{20}H_{19}BrO_3$ vom F: 96°.

B. Durch Erhitzen von 2-Brom-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) (E III 7 3893) mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid (Barnes, Pierce, Cochrane, Am. Soc. 62 [1940] 1084, 1087).

Krystalle (aus Me.); F: 96°.



I



II

1-Methoxy-3-oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-Methoxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Nitro- β -methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon, β -methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-2-nitrochalcone $C_{19}H_{19}NO_4$, Formel III.

1-Methoxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Nitro- β -methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon $C_{19}H_{19}NO_4$ vom F: 92°.

B. Durch Erwärmen von (1RS:2SR(?))-1.2-Dibrom-1-[2-nitro-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 125° [E III 7 2262]) mit methanol. KOH (Barnes, Pinkney, DaCosta, Am. Soc. 69 [1947] 3129, 3131).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: 92° (Ba., Pi., DaC.). UV-Absorptionsmaximum (A.): 263 m μ (Ferguson, Barnes, Am. Soc. 70 [1948] 3907).

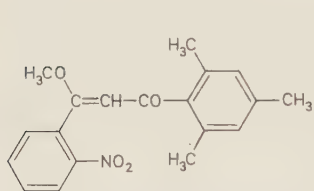
2-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Hydroxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Hydroxy-3-phenyl-3-mesityl-acrylaldehyd $C_{18}H_{18}O_2$, Formel IV (R = H), s. E III 7 3902.

2-Acetoxy-3-oxo-1-phenyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Acetoxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd, 2-Acetoxy-3-phenyl-3-mesityl-acrylaldehyd $C_{20}H_{20}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

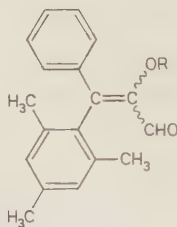
2-Acetoxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd $C_{20}H_{20}O_3$ vom F: 101°.

B. Durch Behandeln von 2-Oxo-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propionaldehyd (2-Hydroxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Fuson, Tan*, Am. Soc. **70** [1948] 602, 603).

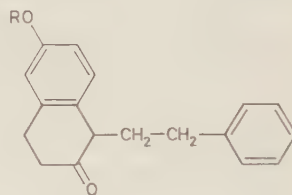
Kristalle (aus PAe.); F: 100–101°.



III



IV



V

6-Hydroxy-2-oxo-1-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Hydroxy-2-oxo-1-phenäthyl-tetralin, 6-Hydroxy-1-phenäthyl-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2) $C_{18}H_{18}O_2$, Formel V (R = H).

(±)-6-Methoxy-2-oxo-1-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, (±)-6-Methoxy-2-oxo-1-phenäthyl-tetralin, (±)-6-Methoxy-1-phenäthyl-3.4-dihydro-1H-naphthalinon-(2), (±)-6-methoxy-1-phenäthyl-3.4-dihydronaphthalen-2(1H)-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-2-oxo-tetralin mit Phenäthylbromid und NaNH₂ in Äther (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 710718 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **6** 2237).

Kp_{0,1}: 185–190°.

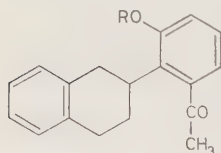
Beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 0° entsteht 2-Methoxy-5.6.11.12-tetrahydro-chrysen (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 725278 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **1**, Tl. 2, S. 528; *Winthrop Chem. Co.*, U.S.P. 2265 315 [1939]).

3-Hydroxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol, 1-[3-Hydroxy-2-(1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1), 3-Hydroxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-acetophenon $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VI (R = H).

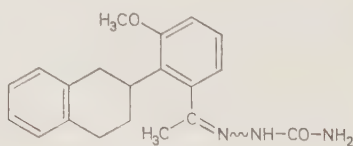
(±)-3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol, (±)-1-[3-Methoxy-2-(1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1), (±)-3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-acetophenon, (±)-3'-methoxy-2'-(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)acetophenone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (±)-3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-benzonnitril mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit wss. HCl (*Richtzenhain*, B. **81** [1948] 92, 97).

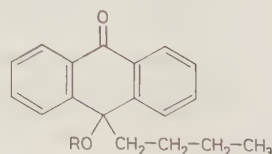
Kristalle (aus A.); F: 97–98°.



VI



VII



VIII

(±)-3-Methoxy-1-[1-semicarbazono-äthyl]-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-benzol, (±)-1-[3-Methoxy-2-(1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, (±)-3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-acetophenon-semicarbazon, (±)-3'-methoxy-2'-(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)acetophenone semicarbazone $C_{20}H_{23}N_3O_2$, Formel VII.

B. Aus (±)-1-[3-Methoxy-2-(1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1) (Richtzenhain, B. 81 [1948] 92, 97).

F: 179—181°.

9-Hydroxy-10-oxo-9-butyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-butyl-anthron, 10-butyl-10-hydroxyanthrone $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Behandeln von Anthrachinon mit Butylmagnesiumbromid in Äther und Benzol (Julian, Cole, Meyer, Am. Soc. 67 [1945] 1724, 1726).

Prismen (aus Ae. oder Eg.); F: 121—122°.

Beim Erwärmen mit Brom (1 Mol) in Essigsäure in Gegenwart von HBr entsteht 10-Brom-10-[1-brom-butyl]-anthron.

9-Acetoxy-10-oxo-9-butyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Acetoxy-10-butyl-anthron, 10-acetoxy-10-butylanthrone $C_{20}H_{20}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

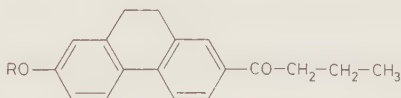
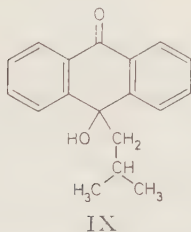
B. Durch Erhitzen von 10-Hydroxy-10-butyl-anthron mit Acetanhydrid (Julian, Cole, Meyer, Am. Soc. 67 [1945] 1724, 1726).

Krystalle; F: 126°.

9-Hydroxy-10-oxo-9-isobutyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-isobutyl-anthron, 10-hydroxy-10-isobutylanthrone $C_{18}H_{18}O_2$, Formel IX (H 197; dort auch als *ms*-Oxy-*ms*-isobutyl-anthron bezeichnet).

B. Durch Erhitzen von Anthron mit Isobutylbromid oder Isobutyljodid und wss. KOH (Martin, Ann. Off. Combust. liq. 12 [1937] 97, 140).

F: 128—130°.



7-Hydroxy-2-butyryl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-butanon-(1), 1-(7-hydroxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl)butan-1-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel X (R = H).

B. Neben 3.7-Dibutyryl-9.10-dihydro-phenanthrol-(2) beim 3-tägigen Behandeln von 9.10-Dihydro-phenanthrol-(2) mit Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH (Mosettig, Stuart, Am. Soc. 61 [1939] 1, 5, 6).

Krystalle (aus Bzl. oder A.); F: 176°.

7-Methoxy-2-butyryl-9.10-dihydro-phenanthren, 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-butanon-(1), 1-(7-methoxy-9,10-dihydro-2-phenanthryl)butan-1-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel X (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-butanon-(1) in Aceton mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Mosettig, Stuart, Am. Soc. 61 [1939] 1, 5, 6).

Krystalle (aus Me.); F: 61,5°.

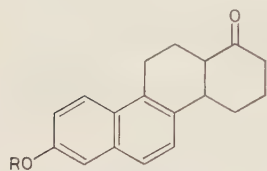
8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.11.12.12a-octahydro-chrysen, 8-Hydroxy-3.4.4a.11.12.12a-hexahydro-2H-chrysenon-(1), 8-hydroxy-3,4,4a,11,12,12a-hexahydrochrysen-1(2H)-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XI (R = H).

Ein opt.-inakt. Präparat (Nadeln [aus Acn. + Me.]; F: 273—275° [unter N₂]; Benzoyl-

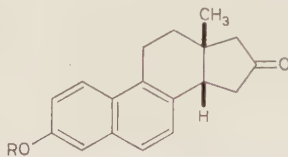
Derivat, F: 204–208°) ist neben einem 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.11.12.12a-octahydrochrysen (F: 139–140°) beim Erhitzen von opt.-inakt. 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.11.12.12a-octahydrochrysen-carbonsäure-(2)-methylester (F: 167,5–168°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff erhalten worden (Bachmann, Gregg, Pratt, Am. Soc. 65 [1943] 2314, 2318).

8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.11.12.12a-octahydrochrysen, 8-Methoxy-3.4.4a.11.12.12a-hexahydro-2H-chrysenon-(1), 8-methoxy-3,4,4a,11,12,12a-hexahydrochrysen-1(2H)-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

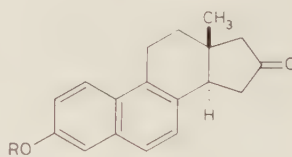
Ein opt.-inakt. Präparat (Krystalle [aus Acn. + Me.]; F: 140,5–141,5° [unter N₂]) von zweifelhafter konfigurativer Einheitlichkeit (Nasipuri, Roy, Soc. 1960 1571, 1572) ist aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Hydroxyketon-Präparat durch Methylierung erhalten worden (Bachmann, Gregg, Pratt, Am. Soc. 65 [1943] 2314, 2318). Über ein Präparat vom F: 139–140° s. im vorangehenden Artikel; über ein Präparat vom F: 159–160° s. Na., Roy.



XI



XII



XIII

3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{18}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden folgenden Stereoisomeren s. Wilds, Johnson, Sutton, Am. Soc. 72 [1950] 5524.

a) (±)-3-Hydroxy-16-oxo-13 r -methyl-(14 H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11 H -cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(16), *rac*-3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-16-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XII (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von (±)-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11 H -cyclopenta[a]phenanthren in äthanol. KOH an Palladium/Kohle (Wilds, Johnson, Sutton, Am. Soc. 72 [1950] 5524, 5527). Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) mit wss. HBr (42%ig) und Essigsäure unter Stickstoff (Wi., Jo., Su.).

Krystalle (aus Acn. + PAe.); F: 160–160,7° [korrr.].

b) (±)-3-Hydroxy-16-oxo-13 r -methyl-(14 H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11 H -cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16), *rac*-3-Hydroxy-östrapentaen-(A.B)-on-(16), *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-16-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von (±)-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11 H -cyclopenta[a]phenanthren in Dioxan an Palladium/Kohle (Wilds, Close, Am. Soc. 69 [1947] 3079, 3083). Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) mit wss. HBr (42%ig) und Essigsäure unter Stickstoff (Wi., Cl.).

Krystalle (aus A.); F: 265–266° [unkorr.; evakuierte Kapillare].

3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{20}O_2$.

a) (±)-3-Methoxy-16-oxo-13 r -methyl-(14 H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11 H -cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16), *rac*-3-methoxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-16-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von *rac*-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetra-

hydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren in Äthanol. KOH an Palladium/Kohle (*Wilds, Johnson, Sutton*, Am. Soc. **72** [1950] 5524, 5527).

Nadeln (aus Me. + Acn.); F: 171–172° [korr.].

b) (±)-3-Methoxy-16-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16), *rac*-3-methoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-16-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XIII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von *rac*-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren in Dioxan (oder in Essigsäure enthaltendem Dioxan) an Palladium/Kohle (*Wilds, Close*, Am. Soc. **69** [1947] 3079, 3083; s. a. *Wilds, Johnson, Sutton*, Am. Soc. **72** [1950] 5524, 5526).

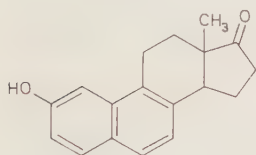
Nadeln (aus Me. + Acn.); F: 169,5–171° [korr.] (*Wi., Cl.*).

2-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2-Hydroxy-13-methyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 2-hydroxy-13-methyl-11.12,13,14,15,16-hexahydro-17*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel I.

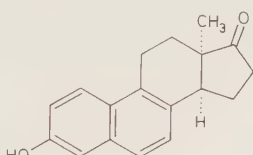
Opt.-inakt. 2-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{18}O_2$ vom F: 204°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 2-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester (F: 137°) mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff auf Siedetemperatur (*Bachmann, Horton*, Am. Soc. **69** [1947] 58, 61).

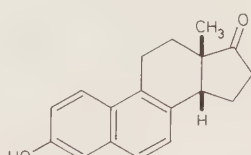
Tafeln (aus A. + wenig Acn.); F: 203–204° [evakuierte Kapillare].



I



II



III

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{18}H_{18}O_2$.

Über die Konfiguration der folgenden Stereoisomeren s. *Shoppee*, Nature **161** [1948] 207; *Klyne*, Nature **161** [1948] 434; *Bachmann, Dreiding*, Am. Soc. **72** [1950] 1323; *Stork, Singh*, Nature **165** [1950] 816; s. a. *Djerassi et al.*, Am. Soc. **84** [1962] 4544, 4551.

a) (13*R*)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13α-gonapentaen-(1.3.5.7.9), 3-Hydroxy-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), 3-Hydroxy-13α-östrapentaen-(A.B)-on-(17), (-)-Isoequilenin, 3-hydroxy-13α-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel II.

B. Durch Erhitzen von (-)-Lumiöstron (3-Hydroxy-13α-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) mit Palladium auf 260° (*Butenandt, Wolff, Karlson*, B. **74** [1941] 1308, 1312). Durch 24-stdg. Erwärmen von (+)-Lumiequilin (3-Hydroxy-13α-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17)) mit Äthanol und Palladium unter Stickstoff im geschlossenen Gefäß auf 55° (*Hess, Banes*, J. biol. Chem. **200** [1953] 629, 635). Durch Erwärmen von 3-[(1*S*)-7-Methoxy-2*t*-methyl-2*c*-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(1*r*)]-propionsäuremethylester mit Natriummethylat in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und wss. HCl (*Bachmann, Cole, Wilds*, Am. Soc. **62** [1940] 824, 839).

Krystalle (aus A. + Acn., aus Acn. oder aus E.); F: 257–258° [evakuierte Kapillare] (*Bach., Cole, Wi.*), 256–258° [unkorr.] (*Bu., Wo., Ka.*), 251–252° [unkorr.] (*Hess, Banes*); beim Ansäuern einer Lösung in wss. KOH sind Krystalle vom F: 272–273° [evakuierte Kapillare] erhalten worden (*Bach., Cole, Wi.*). $[\alpha]_D^{20}$: –151° [Dioxan; c = 0,6] (*Bu., Wo., Ka.*); $[\alpha]_D^{28}$: –147° [Dioxan; c = 1,5]; $[\alpha]_D^{20}$: –155° [A.; c = 0,2] (*Hess, Banes*); $[\alpha]_D^{28}$: –162° [A.; c = 0,4] (*Bach., Cole, Wi.*).

b) (13S)-3-Hydroxy-17-oxo-13r-methyl-(14cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *ent*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *ent*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *ent*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(17), (+)-Isoequilenin, *ent*-3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel III.

B. Durch kurzes Erhitzen (8 min) von (+)-Equilenin (S. 1523) mit Palladium/Kohle unter Stickstoff auf 250° (Bachmann, Dreiding, Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 50. 54). Durch Erhitzen von (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) mit Palladium auf 260° (Butenandt, Wolff, Karlson, B. 74 [1941] 1308, 1311). Durch Erwärmen von *ent*-3-Hydroxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) (S. 1418) mit Palladium in Benzol (Banes, Carol, J. biol. Chem. 204 [1953] 509, 513; s. a. Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem. 126 [1938] 737, 747). Durch Erhitzen von *ent*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 150°; „Methyläther des 16-Carbomethoxy-isoequilenins“) mit Essigsäure und wss. HCl (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 838).

Über Präparate, die vermutlich überwiegend aus (+)-Isoequilenin bestanden haben, s. S. 1523 im Artikel (+)-Equilenin.

Krystalle (aus Eg., aus Acn. + A. oder aus A.); F: 257–258° [evakuierte Kapillare], 265–266° [korr.; evakuierte Kapillare] (Bach., Cole, Wilds), 257–258° [unkorr.] (Bu., Wo., Ka.), 264,5–265° [korr.; evakuierte Kapillare] (Bach., Dr.). Über eine instabile Modifikation vom F: 272–273° [evakuierte Kapillare] s. Bach., Cole, Wilds, l. c. S. 838. $[\alpha]_D^{20}$: +152° [Dioxan; c = 0,4] (Bu., Wo., Ka.); $[\alpha]_D^{20}$: +146° [Dioxan; c = 2] (Bach., Dr.); $[\alpha]_D^{20}$: +147° [Dioxan; c = 1,5]; $[\alpha]_D^{20}$: +173° [A.; c = 0,4] (Bach., Cole, Wilds).

c) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13r-methyl-(14cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(17), ($\pm$)-Isoequilenin, *rac*-3-hydroxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel II + III.

B. Aus äquimolaren Mengen der opt. Antipoden in Essigsäure (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 839). Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) mit Essigsäure und wss. HBr (D: 1,7) unter Stickstoff (Birch, Jaeger, Robinson, Soc. 1945 582, 586) oder mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. 69 [1947] 2942, 2954). Neben geringen Mengen *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 153,5°; „Methyläther des 16-Carbomethoxy-dl-isoequilenins“) mit Essigsäure und wss. HCl (Ba., Cole, Wi., l. c. S. 837).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 223–224° [evakuierte Kapillare] (Ba., Cole, Wi.), 222° bis 223° (Bi., Jae., Ro.), 221–222° [evakuierte Kapillare] (Jo., Pe., Gu.); aus Aceton-Äthanol-Gemischen werden Tafeln vom F: 206–206,5° erhalten, aus deren Schmelze sich bei weiterem Erhitzen Krystalle vom F: 221–222° abscheiden (Ba., Cole, Wi.). Bei 0,01 Torr sublimierbar (Ba., Cole, Wi.).

Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{18}H_{18}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_6$. Gelbe Nadeln (aus A.); F: 186–187° [evakuierte Kapillare] (Ba., Cole, Wi.).

d) (13R)-3-Hydroxy-17-oxo-13r-methyl-(14tH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *ent*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *ent*-3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *ent*-3-Hydroxy-östrapentaen-(A.B)-on-(17), (–)-Equilenin, *ent*-3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel IV (R = H) auf S. 1525.

Gewinnung aus dem Racemat (S. 1525) durch Umsetzung mit [(1S)-Menthyl-oxo]-acetylchlorid und Erhitzen des aus dem erhaltenen Gemisch von Estern isolierten 3-[(1S)-Menthyl-oxo]-acetoxy-*ent*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ons-(17) (S. 1529) mit Essigsäure und wss. HCl unter Kohlendioxyd: Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 836.

Nadeln (aus Acn. + Me.); F: 250–251° [evakuierte Kapillare], 258–259° [korr.; evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D^{20}$: –85° [Dioxan; c = 1].

e) (13S)-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), 3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), 3-Hydroxy-östrapentaen-(A.B)-on-(17), (+)-Equilenin, Equilenin, 3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₈H₁₈O₂, Formel V (R = H) auf S. 1525.

Von Marker *et al.* (Am. Soc. **60** [1938] 1512, 1901) als (-)-Equilenin angesichene Präparate, die aus 5 β -Östrandiol-(3 α .17 β) (E III 6 4752) sowie aus sog. Östrandiol-A (E III 6 4753) beim Erhitzen mit Platin unter Stickstoff auf 220° erhalten worden sind, haben vermutlich überwiegend aus (-)-Isoequilenin (S. 1522) bestanden (Bachmann, Dreiding, Am. Soc. **72** [1950] 1323, 1324 Anm. 10).

Vorkommen.

Isolierung aus dem Harn trächtiger Stuten: Girard *et al.*, C. r. **195** [1932] 981; Sandulesco, Tchong, Girard, C. r. **196** [1933] 137, 139; Labor. français de Chimiothérapie, F. P. 761 871 [1932]; Kober, Arch. int. Pharmacod. **59** [1938] 61; Duschinsky, Lederer, Bl. Soc. Chim. biol. **17** [1935] 1534.

Bildungsweisen.

Gewinnung aus dem Racemat (S. 1525) durch Umsetzung mit [(1R)-Menthyl-oxo]-acetylchlorid und Erhitzen des aus dem erhaltenen Gemisch von Estern isolierten 3-[(1R)-Menthyl-oxo]-acetoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ons-(17) (S. 1529) mit Essigsäure und wss. HCl unter Kohlendioxyd: Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836; s. a. Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2952.

Durch Erwärmen von O-Benzoyl-equilenin (3-Benzoyloxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)) mit Äthanol. KOH (Marker, Am. Soc. **60** [1938] 1897, 1899). Durch 16-stdg. Schütteln von (+)-Equilin (3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17)) in Äthanol mit Palladium unter Stickstoff bei 80–90 (Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **236** [1935] 131, 135; s. a. Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 27).

Trennung von (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) durch Chromatographie der 2,4-Dinitro-phenylhydrazon an Aluminiumoxyd: Veitch, Milone, J. biol. Chem. **157** [1945] 417.

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus A., wss. Me. oder wss. Acn.); F: 258–259° [korr.; evakuierte Kapillare] (Girard *et al.*, C. r. **195** [1932] 981; Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836), 258–259° [evakuierte Kapillare] (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2952), 257–258° [unkorr.] (Marker, Am. Soc. **60** [1938] 1897, 1899), 256–257° [korr.] (Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **236** [1935] 131, 135). Krystallographische Untersuchung: Gi. *et al.* [α]_D¹⁸: +87° [Dioxan; c = 1] (Gi. *et al.*); [α]_D³⁰: +84° [Dioxan; c = 0,7] (Ba., Cole, Wi.); [α]_D²⁵: +89° [A.?] (Ma.); [α]_D²⁸: +89° [A.; c = 0,4] (Di., Ha., Z. physiol. Chem. **236** 135). IR-Spektrum eines festen Films (2–12,4 μ): Furchgott, Rosenkrantz, Shorr, J. biol. Chem. **164** [1946] 621, 623. UV-Spektrum einer Lösung in Äther: Ba., Cole, Wi., l. c. S. 828; von Lösungen in Äthanol: Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 18; Hirschmann, Wintersteiner, J. biol. Chem. **122** [1938] 303, 304; Dannenberg, Abh. Preuss. Akad. Wiss. **1939** Nr. 21, S. 41.

In 1 l Petroläther lösen sich bei 30° 9,8 mg; in 100 g Benzol lösen sich bei 10° 0,093 g, bei 30° 0,13 g; in 100 g Toluol lösen sich bei 10° 0,058 g, bei 30° 0,101 g; in 100 g Chloroform lösen sich bei 10° 0,18 g, bei 30° 0,388 g; in 100 g Methanol lösen sich bei 10° 0,665 g, bei 30° 0,982 g; in 100 g Äthanol lösen sich bei 10° 0,753 g, bei 30° 1,12 g (Doisy *et al.*, J. biol. Chem. **138** [1941] 283); in 1 l wasserfreiem Äthanol lösen sich bei 18° 6,3 g, bei Siedetemperatur 25 g (Gi. *et al.*); in 100 g Butanol-(1) lösen sich bei 10° 0,500 g, bei 30° 0,943 g; in 100 g Dibutyläther lösen sich bei 10° 0,066 g, bei 30° 0,105 g; in 100 g Dioxan lösen sich bei 10° 0,18 g, bei 30° 0,388 g; in 100 g Aceton lösen sich bei 10° 1,70 g, bei 30° 4,09 g (Doisy *et al.*). Verteilung zwischen Benzol und 70%ig. wss. Äthanol: Westerfeld *et al.*, J. biol. Chem. **126** [1938] 181, 190.

Chemisches Verhalten.

Bei kurzem Erhitzen (8 min) mit Palladium/Kohle unter Stickstoff auf 250° erfolgt Umwandlung in (+)-Isoequilenin (S. 1522) (Bachmann, Dreiding, Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 50, 54).

Bildung eines x-Brom-3-hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ons-(17) C₁₈H₁₇BrO₂ (Nadeln [aus Propanol-(1)]; F: 225–227° [korr.; Zers.]) bei der Bromierung: Girard *et al.*, C. r. **195** [1932] 981.

Bei der Hydrierung in Äthanol enthaltendem Äther an Platin entsteht Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 β) (Marker, Rohrmann, Am. Soc. **61** [1939] 3314, 3316). Bei der Hydrierung in mit wss. HCl versetztem Äthanol an Platin sind Östratrien-(5.7.9)-ol-(17 β) (Marker et al., Am. Soc. **59** [1937] 768; Ruzicka, Müller, Mörgeli, Helv. **21** [1938] 1394, 1396, 1399), Östratrien-(5.7.9)-diol-(3 β .17 β) und Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 β) (Ru., Mü., Mö.) erhalten worden. Bildung von Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 β) bei der Hydrierung in alkal. wss. Lösung an einem Nickel-Katalysator: Heer, Billeter, Miescher, Helv. **28** [1945] 991, 1000; beim Erwärmen mit Magnesium und ammoniakal. wss. NH_4Cl -Lösung: Schering A.G., D.R.P. **737 572** [1934]; D.R.P. Org. Chem. **3** 476. Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol bilden sich Östratrien-(5.7.9)-diol-(3 β .17 β) und Östratrien-(5.7.9)-diol-(3 α .17 β) (David, Acta brevia neerl. Physiol. **8** [1938] 244; s. a. Marker, Am. Soc. **60** [1938] 1897, 1899; Marker et al., Am. Soc. **60** [1938] 2440; Ru., Mü., Mö., l. c. S. 1397, 1398) sowie Phenole, die sich durch Benzoylierung, Oxydation (CrO_3) und Hydrolyse in (+)-Östron (3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17)) überführen lassen (Ma.). Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol werden Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 β) und Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 α) erhalten (Ma. et al., Am. Soc. **59** 768; Ma., l. c. S. 1899).

Beim Erhitzen mit KOH und wenig Wasser auf 275° sind (1R)-7-Hydroxy-2t-methyl-1r-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2c), (1S)-7-Hydroxy-2c-methyl-1r-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2t) und eine bei 230–232° schmelzende Säure erhalten worden (Heer, Billeter, Miescher, Helv. **28** [1945] 991, 1001).

Nachweis und Bestimmung.

Charakterisierung als Benzoyl-Derivat (F: 225° bzw. F: 222–223° [korr.]): Marker, Am. Soc. **60** [1938] 1897, 1899; Girard et al., C. r. **195** [1932] 981; Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836; als Benzolsulfonyl-Derivat (F: 182,4–183,6° [korr.]): Carol, Molitor, Haenni, J. Am. pharm. Assoc. **37** [1948] 173, 174; als 4-Phenyl-azo-benzoyl-Derivat (F: 251–253°): Umberger, Curtis, J. biol. Chem. **178** [1949] 265, 266; als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 268–270° [Zers.]): Veitch, Milone, J. biol. Chem. **157** [1945] 417; Hilmer, Hess, Am. Soc. **71** [1949] 2947. Oxim und Semicarbazon s. S. 1530.

Equilenin wandelt sich beim Erhitzen an der Luft auf 245° in eine rotviolette Substanz („Equileninrot“) um, die sich in Alkalilaugen mit grünblauer Farbe löst (Girard et al., C. r. **195** [1932] 981); colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: Sandulesco, Tchung, Girard, C. r. **196** [1933] 137. Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: Woker, Antener, Helv. **22** [1939] 47, 57; Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **233** [1935] 13, 17. Absorptionsspektrum einer beim Erwärmen mit 90%ig. wss. Schwefelsäure erhaltenen Lösung: Umberger, Curtis, J. biol. Chem. **178** [1949] 275, 284. Lösungen in einem Gemisch von Essigsäure und 88%ig. wss. Phosphorsäure fluorescieren im UV-Licht grün (Boscott, Nature **162** [1948] 577). Farbreaktion beim Behandeln mit 1,3-Dinitro-benzol und Pyridin: Pesez, Herbain, Bl. **1948** 104; s. a. W. Zimmermann, Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten [Berlin 1955] S. 54. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat tritt orangegelbe Fluorescenz auf (Dhéré, Laszt, C. r. **224** [1947] 681). Farbreaktionen beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Furfural: Wo., An., l. c. S. 57; mit Naphthochinon-(1.2)-1-oxim (1-Nitroso-naphthol-(2)) und Salpetersäure: Voss, Z. physiol. Chem. **250** [1937] 218; s. a. Di., Ha.

Bestimmung mit Hilfe des IR-Spektrums nach Überführung in das Benzolsulfonyl-Derivat: Carol, Molitor, Haenni, J. Am. pharm. Assoc. **37** [1948] 173; s. a. Nachod, Hinkel, Zippin, J. Am. pharm. Assoc. **38** [1949] 173.

Additionsverbindungen.

Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{18}H_{18}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_6$. Gelbe Nadeln (aus A.); F: 205,5–207° [evakuierte Kapillare] (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{18}H_{18}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus äthanol. Pikrinsäure); F: 209° [korr.] (Dirscherl, Hanusch, Z. physiol. Chem. **236** [1935] 131, 135), 205–208° [Zers.] (Sandulesco, Tchung, Girard, C. r. **196** [1933] 137, 140).

Verbindung mit Styphninsäure. Orangegelbe Krystalle; F: 212–213° [Zers.] (Sa., Tch., Gi.).

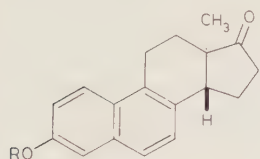
f) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-östrapentaen-(A.B)-on-(17), ($\pm$)-Equilenin, *rac*-3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_2$, Formel IV + V (R = H).

B. Durch 14-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. 69 [1947] 2942, 2952). Neben geringeren Mengen *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16*ξ*)-methylester (F: 181–182°; „Methyläther des Carbomethoxy-*dl*-equilens“) mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff oder Kohlendioxyd (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 835).

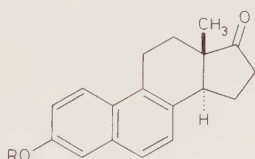
Krystalle (aus Acn. + Me. oder aus Acn. + A.); F: 279–280,5° [unkorr.; evakuierte Kapillare] (Jo., Pe., Gu.), 276–278° [evakuierte Kapillare] (Ba., Cole, Wi.); über Modifikationen vom F: 287–288° [evakuierte Kapillare] und vom F: 265° sowie über Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Bzl.), die bei 180° unter Abgabe des Lösungsmittels schmelzen, s. Ba., Cole, Wi.

Zerlegung in die optischen Antipoden mit Hilfe von [(1*R*)-Menthyl-oxo]-acetylchlorid und [(1*S*)-Menthyl-oxo]-acetylchlorid: Ba., Cole, Wi.; s. a. Jo., Pe., Gu.

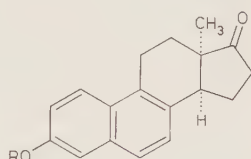
Benzoyl-Derivat (F: 248,5–249,5° [evakuierte Kapillare]): Ba., Cole, Wi.



IV



V



VI

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{20}O_2$.

a) (13*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-13*α*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *O*-Methyl-isoequilenin, 3-methoxy-13*α*-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von (–)-Isoequilenin (S. 1521) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Butenandt, Wolff, Karlson, B. 74 [1941] 1308, 1312). Bildung bei der Bestrahlung von 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) in Dioxan mit UV-Licht: Heer, Miescher, Helv. 30 [1947] 550, 556.

Krystalle; F: 119° [unkorr.] (Bu., Wo., Ka.).

b) (13*S*)-3-Methoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3-Methoxy-13*α*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), (+)-*O*-Methyl-isoequilenin, *ent*-3-methoxy-13*α*-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VII (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von (+)-Isoequilenin (S. 1522) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH oder wss. KOH (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 838; Butenandt, Wolff, Karlson, B. 74 [1941] 1308, 1312). Aus 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) bei kurzem Erhitzen (8 min) mit Palladium/Kohle unter Stickstoff auf 250° (Bachmann, Dreiding, Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 50, 54).

Krystalle (aus Me.); F: 119–119,5° [unkorr.] (Bu., Wo., Ka.), 118,5–119,5° (Ba., Cole, Wi.), 118–118,5° [korr.] (Ba., Dr.). $[\alpha]_D^{25}$: +164° [CHCl₃; c = 0,9] (Ba., Dr.); $[\alpha]_D^{25}$: +176° [A.; c = 0,9] (Heer, Miescher, Helv. 30 [1947] 550, 555).

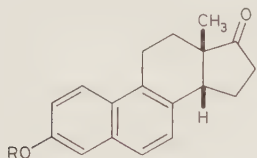
Beim Behandeln mit wss.-methanol. KOI, anschliessenden Erwärmen mit methanol. NaOH und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Diazomethan in Äther ist [(1*R*)-7-Methoxy-2*t*-methyl-2*c*-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(1*r*)]-essigsäure-methylester („(–)-7-Methyl-bisdehydro-marrianolsäure-dimethylester“) erhalten worden (Heer, Mie.).

c) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -methyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), ($\pm$)-*O*-Methyl-isoequilenin, *rac*-3-methoxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VI + VII ($R = CH_3$).

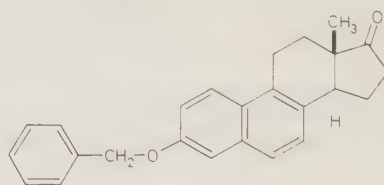
B. Durch Erwärmen von *rac*-3-Methoxy-16-[isopropoxyloxy-methylen-(ξ)]-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (aus *rac*-3-Methoxy-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) hergestellt) mit KNH_2 und Methyljodid in Äther, Behandeln des Reaktionsprodukts mit $FeCl_3$ in Methanol und Äther unter Stickstoff und Erhitzen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss. Alkalilauge unter Stickstoff (Johnson, Posvic, Am. Soc. **69** [1947] 1361, 1366). Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-16-[(*N*-methyl-anilin)-methylen-(ξ)]-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (F: 165° und 152° [dimorph]) mit wss.-äthanol. H_2SO_4 und anschliessend mit wss.-äthanol. KOH unter Stickstoff (Birch, Jaeger, Robinson, Soc. **1945** 582, 586). Durch Erwärmen von *rac*-3-Methoxy-13 α -östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) mit Palladium/Kohle in Aceton auf 100° (Heer, Miescher, Helv. **31** [1948] 1289, 1291, 1294). Durch Hydrierung von *rac*-3-Methoxy-13 α -östrahexaen-(1.3.5.7.9.15)-on-(17) in Äthylacetat an Palladium/Kohle (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2947, 2954). Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren in Äthanol an Palladium/Kohle in Gegenwart von Piperidin oder KOH (Jo., Pe., Gu., l. c. S. 2948, 2954). In geringer Menge neben ($\pm$)-Isoequilenin (S. 1522) beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 153,5°) mit Essigsäure und wss. HCl (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 837).

Krystalle (aus Acn. + Me. oder aus Me.); F: 130–130,5° [evakuierte Kapillare] (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 837), 129–130° (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2954), 125–126° (Birch, Jaeger, Robinson, Soc. **1945** 582, 586; Heer, Miescher, Helv. **31** [1948] 1289, 1294). IR-Spektrum (CS_2 ; 7–12,5 μ): K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen, R. N. Jones, Infrared Absorption Spectra of Steroids [New York 1953] Nr. 15.

Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit $KHSO_4$ auf 160–170° und anschliessenden Erhitzen mit Palladium/Kohle auf 360° sind geringe Mengen 3-Methoxy-17.17-dimethyl-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren erhalten worden (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 838).



VII



VIII

d) (13*S*)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), (-)-*O*-Methyl-equilenin, 3-methoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von (+)-Equilenin (S. 1523) mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester und wss. KOH (Cohen et al., Soc. **1934** 653, 655) oder mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836; Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc. **1942** 689, 691).

Krystalle (aus A. oder Me.); F: 197–198° [korr.] (Sandulesco, Tchung, Girard, C. r. **196** [1933] 137, 140), 195,5–197,5° [korr.] (Cohen et al., Soc. **1934** 653, 655), 193,5° bis 194° [evakuierte Kapillare] (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. **62** [1940] 824, 837). $[\alpha]_D^{25}$: +79° [Dioxan] (Heer, Miescher, Helv. **30** [1947] 550, 556); $[\alpha]_D^{25}$: +66° [A.; c = 0,8] (Heer, Billeter, Miescher, Helv. **28** [1945] 991, 999).

Bei $2\frac{1}{2}$ -tägiger Bestrahlung einer Lösung in Dioxan unter Stickstoff mit UV-Licht sind in geringen Mengen 3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) und eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_3$ (Nadeln [aus Me.]; F: 135–138°; $[\alpha]_D^{25}$: -40° [Dioxan; c = 0,3]) erhalten worden (Heer, Miescher, Helv. **30** [1947] 550, 552, 556). Bildung von *ent*-3-Meth-

oxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) bei kurzem Erhitzen (8 min) mit Palladium/Kohle unter Stickstoff auf 250°: *Bachmann, Dreiding, Karrer-Festschr.* [Basel 1949] S. 50, 54. Beim Behandeln mit wss.-methanol. KOI und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH bildet sich [(1*S*)-7-Methoxy-2*c*-methyl-2*t*-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(1*r*)]-essigsäure („Bisdehydro-marrianolsäure-methyläther“) (*Heer, Billeter, Miescher*, *Helv.* **28** [1945] 991, 999). Beim Erwärmen mit Natrium und Äthanol und anschließenden Erhitzen mit wss. HCl entsteht 17 β -Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(3) (S. 1198) (*Cornforth, Cornforth, Robinson, Soc.* **1942** 689, 691). Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther ist 3-Methoxy-17 α -methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-ol-(17 β) erhalten worden (*Cohen, Cook, Hewett, Soc.* **1935** 445, 450; s. a. *Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc.* **62** [1940] 824, 836). Bildung von 3-Methoxy-16-[piperonyliden-(ξ)]-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (F: 208–209°) beim Behandeln mit Piperonal und KOH in Äthanol: *Koebner, Robinson, Soc.* **1941** 566, 573.

Semicarbazon s. S. 1530.

e) ($\pm$)-3-Methoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), ($\pm$)-*O*-Methyl-equilenin, *rac*-3-methoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₉H₂₀O₂, Formel IV + V (R = CH₃) auf S. 1525.

B. Aus ($\pm$)-Equilenin (S. 1525), Dimethylsulfat und Alkali (*Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc.* **62** [1940] 824, 835). Neben geringeren Mengen *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) bei der Hydrierung von ($\pm$)-3-Methoxy-östrahexaen-(1.3.5.7.9.14)-on-(17) in Äthylacetat an Palladium/Kohle (*Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc.* **69** [1947] 2942, 2952). Neben grösseren Mengen ($\pm$)-Equilenin beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 181–182°; „Methyläther des Carbomethoxy-*dl*-equilenins“) mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff oder Kohlendioxyd (*Ba., Cole, Wi.*).

Krystalle (aus Acn. + Me.); F: 189–190,5° [korr.] (*Jo., Pe., Gu.*), 185–186,5° [evakuierte Kapillare] (*Ba., Cole, Wi.*). IR-Spektrum (CCl₄ und CS₂; 5,7–14 μ): *K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen, R. N. Jones, Infrared Absorption Spectra of Steroids* [New York 1953] Nr. 14.

Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit KHSO₄ auf 170° ist 3-Methoxy-17.17-di-methyl-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren erhalten worden (*Ba., Cole, Wi.*).

3-Benzylxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₅H₂₄O₂.

(13*S*)-3-Benzylxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Benzylxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), ($\pm$)-*O*-Benzyl-equilenin, 3-(benzylxy)estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₂₅H₂₄O₂, Formel VIII.

B. Durch Eindampfen einer Lösung von (+)-Equilenin (S. 1523) in methanol. KOH und Erwärmen des Rückstands mit Benzylchlorid in Äthanol (*Heer, Billeter, Miescher, Helv.* **28** [1945] 991, 997).

Krystalle (aus A.); F: 178° [korr.]; [α]_D²⁰: +71° [A.; c = 0,3].

Beim Behandeln mit wss.-methanol. KOI und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH ist [(1*S*)-7-Benzylxy-2*c*-methyl-2*t*-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(1*r*)]-essigsäure („Bisdehydro-marrianolsäure-benzyläther“) erhalten worden (*Heer, Bi., Mie.*; s. a. *Miescher, Helv.* **27** [1944] 1727, 1730).

3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₀H₂₀O₃.

a) (13*S*)-3-Acetoxy-17-oxo-13*r*-methyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *ent*-3-Acetoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), (+)-*O*-Acetyl-isoequilenin, *ent*-3-acetoxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₂₀H₂₀O₃, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von (+)-Isoequilenin (S. 1522) in Essigsäure mit Acetylchlorid und Pyridin (*Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc.* **62** [1940] 824, 838).

Prismen (aus Me.); F: 149–149,5°, 146–147° [evakuierte Kapillare]. [α]_D²²: +129° [A.; c = 0,3].

b) ($\pm$)-3-Acetoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Acetoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), ($\pm$)-*O*-Acetyl-isoequilenin, *rac*-3-acetoxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{20}H_{20}O_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$) + Spiegelbild.

B. Aus ($\pm$)-Isoequilenin (S. 1522) (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 837).

Prismen (aus Acn. + Me.); F: 159–160° [evakuierte Kapillare].

c) (13*S*)-3-Acetoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *O*-Acetyl-equilenin, 3-acetoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{20}H_{20}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von (+)-Equilenin (S. 1523) in Essigsäure mit Acetylchlorid und Pyridin (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 836).

Nadeln (aus Me.) (Ba., Cole, Wi.; Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. 69 [1947] 2942, 2952). F: 156–157° [korr.] (Girard et al., C. r. 195 [1932] 981; Ba., Cole, Wi.), 155,5–156,5° [korr.] (Jo., Pe., Gu.). IR-Absorption: Jones et al., Am. Soc. 70 [1948] 2024, 2028.

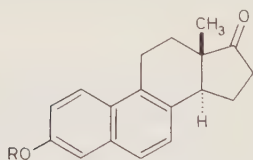
Bei 4-tägigem Behandeln mit Peroxyessigsäure in Essigsäure unter Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4) bildet sich 13-Hydroxy-3-acetoxy-13 α *H*-13.17-seco-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-säure-(17)-lacton („Bis-dehydroöstrolacton-acetat“) (Jacobsen, Picha, Lévy, J. biol. Chem. 171 [1947] 81, 83; über die Konstitution und Konfiguration dieser Verbindung s. Picha, Am. Soc. 74 [1952] 703 Anm. 8; Murray et al., Am. Soc. 78 [1956] 981). Beim Behandeln mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure sind 3-Acetoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-dion-(11.17) (Marker, Rohrmann, Am. Soc. 61 [1939] 3314, 3316; McNiven, Am. Soc. 76 [1954] 1725, 1727) und 14 α (?)-Hydroxy-3-acetoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (Krystalle [aus Me.]; F: 178–179,5° [Kofler-App.]; $[\alpha]_D^{25}$: +105° [$CHCl_3$] (McN.) erhalten worden. Beim Behandeln einer Lösung in Benzol und Äther mit Monokalium-acetylenid in flüssigem Ammoniak und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. KOH entsteht 17 α -Äthynyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-diol-(3.17 β) (Inhoffen et al., B. 71 [1938] 1024, 1031).

Verbindung mit Pikrinsäure. Orangerote Krystalle; F: 106–107° (Sandulesco, Tchung, Girard, C. r. 196 [1933] 137, 140).

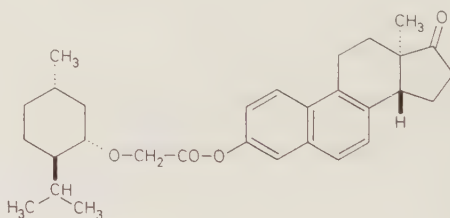
d) ($\pm$)-3-Acetoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Acetoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), (–)-*O*-Acetyl-equilenin, *rac*-3-acetoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{20}H_{20}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$) + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-Equilenin (S. 1525) in Essigsäure mit Acetylchlorid und Pyridin (Bachmann, Cole, Wilds, Am. Soc. 62 [1940] 824, 835).

Nadeln (aus Me.), F: 153–154° [evakuierte Kapillare]; aus der Schmelze scheiden sich bei weiterem Erhitzen Krystalle vom F: 159,5–160° ab.



IX



X

[17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure $C_{20}H_{20}O_4$.

[(13*S*)-17-Oxo-13 r -methyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure, [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure, *O*-[17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)]-glykolsäure, *O*-Carboxymethyl-equilenin, (17-oxoestra-1,3,5,7,9-pentaen-3-yloxy)acetic acid $C_{20}H_{20}O_4$, Formel IX ($R = CH_2-COOH$).

B. Neben geringen Mengen [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure-

äthylester bei 16-stdg. Erwärmen von (+)-Equilenin (S. 1523) mit Chloressigsäure-äthylester und Natriumäthylat in Äthanol, zuletzt unter Zusatz von KOH (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 3314, 3317). Durch Behandeln von [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure-äthylester mit äthanol. KOH (*Ma., Ro.*).

Nadeln (aus Acn. + Ae.); F: 233—236°.

Bei der Hydrierung in geringe Mengen wss. HCl enthaltendem Äthanol an Platin ist Östratrien-(5.7.9)-ol-(17β) erhalten worden.

[17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester $C_{21}H_{22}O_4$.

[(13S)-17-Oxo-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester, [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester, (17-oxoestra-1,3,5,7,9-pentaen-3-yloxy)acetic acid methyl ester $C_{21}H_{22}O_4$, Formel IX (R = CH_2COOCH_3).

B. Aus [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure und Diazomethan (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 3314, 3317).

Tafeln (aus Me.); F: 180—182°.

[17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-äthylester $C_{22}H_{24}O_4$.

[(13S)-17-Oxo-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-äthylester, [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure-äthylester, (17-oxoestra-1,3,5,7,9-pentaen-3-yloxy)acetic acid ethyl ester $C_{22}H_{24}O_4$, Formel IX (R = $CH_2COOC_2H_5$).

B. s. S. 1528 im Artikel [17-Oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-oxy]-essigsäure.

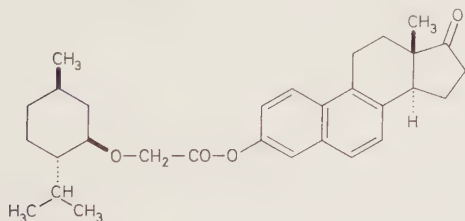
Krystalle (aus wss. Acn.); F: 141,5—143° (*Marker, Rohrmann*, Am. Soc. **61** [1939] 3314, 3317).

[3-Methyl-6-isopropyl-cyclohexyloxy]-essigsäure-[17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{30}H_{38}O_4$.

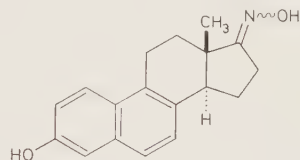
a) [(1S)-3c-Methyl-6t-isopropyl-cyclohexyl-(r)-oxy]-essigsäure-[(13R)-17-oxo-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester], (1S)-Menthyloxy-essigsäure-[17-oxo-ent-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-ester], 3-[(1S)-Menthyloxy]-acetoxy]-ent-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), 3-[(1S:3S:4R)-p-menth-3-yloxy]acetoxy]-ent-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{30}H_{38}O_4$, Formel X.

B. Aus (±)-Equilenin (S. 1525) und dem (nicht näher beschriebenen) Chlorid der [(1S)-Menthyloxy]-essigsäure (*Bachmann, Cole, Wilds*, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836).

Tafeln (aus Acn.); F: 174,5—175° [evakuierte Kapillare]. $[\alpha]_D^{20}$: -16° [Bzl.; c = 1,5].



XI



XII

b) 3-[(1R)-3c-Methyl-6t-isopropyl-cyclohexyl-(r)-oxy]-essigsäure-[(13S)-17-oxo-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] (1R)-Menthyloxy-essigsäure-[17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-ester], 3-[(1R)-Menthyloxy]-acetoxy]-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), 3-[(1R:3R:4S)-p-menth-3-yloxy]acetoxy]estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{30}H_{38}O_4$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von (±)-Equilenin (S. 1525) in Dioxan mit [(1R)-Menthyloxy]-acetylchlorid und Pyridin unter Stickstoff (*Bachmann, Cole, Wilds*, Am. Soc. **62** [1940] 824, 836).

Tafeln (aus Acn.); F: 177,2—177,8° [evakuierte Kapillare] (Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2952), 174—174,5° [evakuierte Kapillare] (Ba., Cole, Wi.). $[\alpha]_D^{30}$: +18° [Bzl.; c = 1,5] (Ba., Cole, Wi.).

3-Sulfooxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, Schwefelsäure-mono-[17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] $C_{18}H_{18}O_5S$.

(13S)-3-Sulfooxy-17-oxo-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Sulfooxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), Schwefelsäure-mono-[17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-yl-(3)-ester], (-)-O-Sulfo-equilenin, 3-(sulfooxy)estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{18}H_{18}O_5S$, Formel IX (R = SO₂OH).

Natrium-Salz $NaC_{18}H_{17}O_5S$. B. Durch Behandeln von (+)-Equilenin (S. 1523) in Chloroform mit Chloroschwefelsäure und Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH (Grant, Glen, Am. Soc. **71** [1949] 2255). — Krystalle mit 1 Mol H₂O. $[\alpha]_D^{20}$: +70° [W.]. In Wasser löslich.

Chinidin-Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_{18}H_{18}O_5S$: Gr., Glen.

3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{18}H_{19}NO_2$.

(13S)-3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)-oxim, Equilenin-oxim, 3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one oxime $C_{18}H_{19}NO_2$, Formel XII.

B. Aus (+)-Equilenin (S. 1523) (Girard et al., C. r. **195** [1932] 981).

Nadeln (aus wss. A.); F: 249—250° [korrt.].

3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{21}N_3O_2$.

(13S)-3-Hydroxy-17-semicarbazono-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)-semicarbazon, Equilenin-semicarbazon, 3-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one semicarbazone $C_{19}H_{21}N_3O_2$, Formel I (R = H).

B. Aus (+)-Equilenin (S. 1523) (Sandulesco, Tchung, Girard, C. r. **196** [1933] 137, 140).

Krystalle; F: 268° [Zers.; evakuierte Kapillare].

3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{23}N_3O_2$.

(13S)-3-Methoxy-17-semicarbazono-13r-methyl-(14H)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)-semicarbazon, O-Methyl-equilenin-semicarbazon, 3-methoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one semicarbazone $C_{20}H_{23}N_3O_2$, Formel I (R = CH₃).

B. Aus 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (Cohen et al., Soc. **1934** 653, 655).

Amorph; F: 273—275° [unkorr.; Zers.]. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

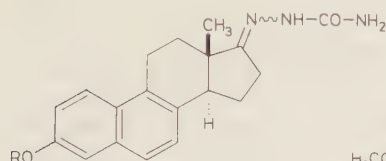
Beim Erhitzen mit äthanol. Natriumäthylat auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester und wss. KOH entsteht 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9).

4-Chlor-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{19}ClO_2$.

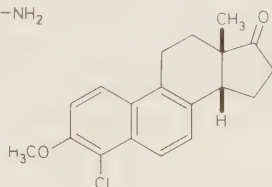
(±)-4-Chlor-3-methoxy-17-oxo-13r-methyl-(14cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, rac-4-Chlor-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-13α-gona-pentaen-(1.3.5.7.9), rac-4-Chlor-3-methoxy-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), rac-4-chloro-3-methoxy-13α-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{19}ClO_2$, Formel II + Spiegelbild.

Eine Verbindung (Prismen [aus A.]; F: 183—184°; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, F: 290°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist beim Erhitzen einer als rac-

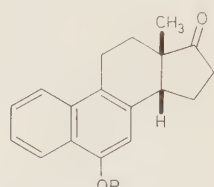
4-Chlor-3-methoxy-16 ξ -[3.4-methylenedioxy-benzoyl]-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) angesehenen Verbindung (F: 178°) mit wss.-äthanol. KOH erhalten worden (Birch, Jaeger, Robinson, Soc. 1945 582, 585).



I



II



III

6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren C₁₈H₁₈O₂.

Über die Konfiguration der beiden folgenden, ursprünglich als β -6-Hydroxy-equilenon-(17) bzw. α -6-Hydroxy-equilenon-(17) bezeichneten Stereoisomeren s. Hirschmann, Johnson, Am. Soc. 73 [1951] 326, 327.

a) ($\pm$)-6-Hydroxy-17-oxo-13 r -methyl-(14 cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-6-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-6-Hydroxy-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-6-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₈H₁₈O₂, Formel III (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch 2-stdg. Erhitzen von *rac*-6-Methoxy-17-oxo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 140–141°; „ β -6-Methoxy-16-carbomethoxy-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62 [1940] 2750, 2754).

Nadeln (aus wss. A.), F: 171,5–172,5° [evakuierte Kapillare]; lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Bzl. + PAc.), F: 101–102° [unter Gasentwicklung].

b) ($\pm$)-6-Hydroxy-17-oxo-13 r -methyl-(14 tH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-6-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-6-Hydroxy-östrapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-6-hydroxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₈H₁₈O₂, Formel IV (R = H) + Spiegelbild.

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von *rac*-6-Methoxy-17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 151–152°; „ α -6-Methoxy-16-carbomethoxy-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62 [1940] 2750, 2754).

Prismen (aus wss. A.); F: 240–242° [evakuierte Kapillare; im auf 220° vorgeheizten Bad].

6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren C₁₉H₂₀O₂.

a) ($\pm$)-6-Methoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14 cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-6-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-6-methoxy-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₉H₂₀O₂, Formel III (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von *rac*-6-Methoxy-17-oxo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 140–141°; „ β -6-Methoxy-16-carbomethoxy-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62 [1940] 2750, 2754).

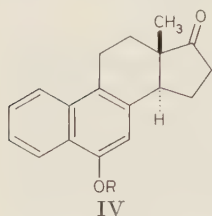
Nadeln (aus Me.); F: 112–113° [evakuierte Kapillare].

b) ($\pm$)-6-Methoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14 tH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, *rac*-6-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-6-methoxyestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₉H₂₀O₂, Formel IV (R = CH₃) + Spiegelbild.

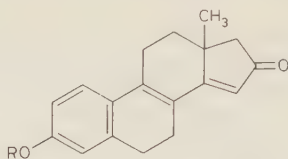
B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von *rac*-6-Methoxy-17-oxo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 151–152°; „ α -6-Methoxy-16-carbomethoxy-equilenon-(17)“)

mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2754).

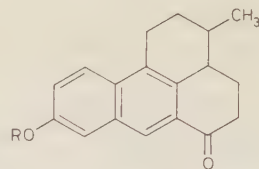
Prismen (aus Me.); F: 147,5–149° [evakuierte Kapillare].



IV



V



VI

3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7,11,12,13,16,17-hexahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-methyl-6,7,11,12,13,17-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16) $C_{18}H_{18}O_2$, Formel V (R = H).

(±)-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7,11,12,13,16,17-hexahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, (±)-3-Methoxy-13-methyl-6,7,11,12,13,17-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16), (±)-3-methoxy-13-methyl-6,7,11,12,13,17-hexahydro-16H-cyclopenta[a]phenanthren-16-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Neben geringen Mengen 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12,13,16,17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren beim 18-stdg. Behandeln von (-)-[7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-phenanthryl-(2)]-essigsäure-methylester mit Triphenylmethyl-natrium und Phenylacetat in Benzol unter Stickstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH (Wilds, Johnson, Am. Soc. **70** [1948] 1166, 1169, 1172).

Gelbe Prismen (aus Me.); F: 122,5–128° [korr.] [nicht rein erhalten] (Wi., Jo.), 122,5° bis 124,5° (D. W. Stoutamire, Diss. [Univ. of Wisconsin 1957] S. 137). UV-Absorption (A.): Wi., Jo., l. c. S. 1172.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Kohle ist *rac*-3-Methoxy-8α-östratrien-(1,3,5(10))-on-(16) erhalten worden (St., l. c. S. 54, 141). Beim Behandeln mit $NaBH_4$ in Methanol unter Stickstoff, Hydrieren des Reaktionsprodukts in Äthanol an Palladium/Kohle und Erhitzen des erhaltenen Hydrierungsprodukts mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol entsteht *rac*-3-Methoxy-östratetraen-(1,3,5(10),8)-on-(16); beim Behandeln mit $NaBH_4$ in Methanol, Hydrieren des Reaktionsprodukts (in Äthanol?) an Palladium/Kohle, Behandeln einer Lösung des erhaltenen Hydrierungsprodukts in Dioxan mit Natrium und flüssigem Ammoniak und anschliessend mit K_2CrO_4 und Essigsäure bei 5° bildet sich *rac*-3-Methoxy-östratrien-(1,3,5(10))-on-(16) (St., l. c. S. 157, 167, 172).

9-Hydroxy-6-oxo-3-methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen, 9-Hydroxy-3-methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-benz[de]anthracenon-(6) $C_{18}H_{18}O_2$, Formel VI (R = H).

9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen, 9-Methoxy-3-methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-benz[de]anthracenon-(6), 9-methoxy-3-methyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-6H-benz[de]anthracen-6-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

Opt.-inakt. 9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1H-benz[de]anthracen $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 148°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3-[7-Methoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure (F: 139°) mit PCl_5 in Benzin und Behandeln des Reaktionsgemisches mit $SnCl_4$, zuletzt unter Erwärmen (Haberland, B. **76** [1943] 621, 622, 624).

Blättchen (aus wss. Me.); F: 148°.

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O_2$

2-Hydroxy-5-oxo-2-methyl-5-phenyl-3-p-tolyl-penten-(3), 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-3-p-tolyl-penten-(3)-on-(5), 4-hydroxy-4-methyl-3-p-tolylpent-2-enophenone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VII, und (±)-5-Hydroxy-2,2-dimethyl-5-phenyl-3-p-tolyl-2,5-dihydro-furan,

(±)-2,2-Dimethyl-5-phenyl-3-p-tolyl-2,5-dihydro-furanol-(5), (±)-5,5-dimethyl-2-phenyl-4-p-tolyl-2,5-dihydrofuran-2-ol $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Erhitzen von (±)-2-Methyl-5-phenyl-3-p-tolyl-pentin-(4)-diol-(2,3) mit

30 %ig. wss. Schwefelsäure (*Wenuš-Danilowa, Britschko, Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1849, 1855; C. A. **1948** 4160).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 100–101°.

An der Luft erfolgt Grünfärbung. Gegen Säuren nicht beständig. Beim Erwärmen mit Äthanol und wenig Essigsäure entsteht 5-Äthoxy-2,2-dimethyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-2,5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2389).

Die nachstehend beschriebenen Salze sind als Oxoniumsalze (2,2-Dimethyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-2*H*-furanium-Salze ?) aufzufassen (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1850).

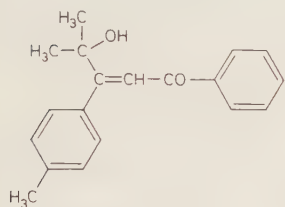
Hydrochlorid $C_{19}H_{20}O_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle; F: 119–121° [Zers.] (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1856).

Hydrobromid $C_{19}H_{20}O_2 \cdot 2HBr \cdot 2H_2O$. Orangegelb; F: 140–142° [Zers.].

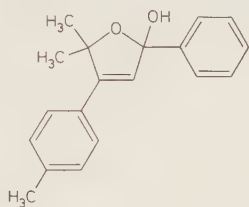
Hydrojodid $C_{19}H_{20}O_2 \cdot 2HI \cdot 2H_2O$. Dunkelviolette Krystalle; F: 172–174° [Zers.] (*We.-Da., Br., l. c.* S. 1857).

Tetrachloraurat $C_{19}H_{20}O_2 \cdot HAuCl_4$. Gelb; F: 157–158° [Zers.].

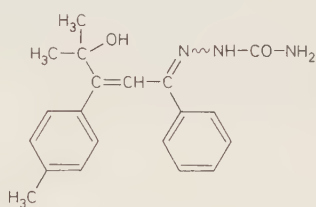
Hexachloroplatinat $2C_{19}H_{20}O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarben; F: 212–213° [Zers.].



VII



VIII



IX

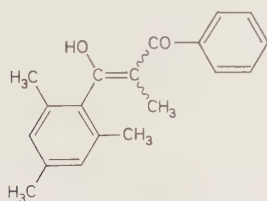
2-Hydroxy-5-phenyl-3-*p*-tolyl-2-methyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-penten-(3), 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazone, 4-hydroxy-4-methyl-3-*p*-tolylpent-2-enophenone semicarbazone $C_{20}H_{23}N_3O_2$, Formel IX.

2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazone $C_{20}H_{23}N_3O_2$ vom F: 187°.

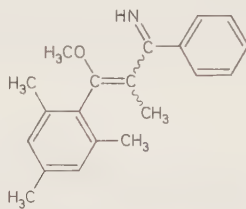
B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (*Wenuš-Danilowa, Britschko, Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1849, 1855; C. A. **1948** 4160).

Krystalle (aus wss. A.); F: 186–187°.

3-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1), β -Hydroxy-2,4,6- α -tetramethyl-chalkon $C_{19}H_{20}O_2$, Formel X, s. E III 7 3907.



X



XI

3-Methoxy-1-imino-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propen-(2), 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-imin, β -Methoxy-2,4,6- α -tetramethyl-chalkon-imin, (γ -methoxy-2,4,6- β -tetramethyl- α -phenylcinnamylidene)amine $C_{20}H_{23}NO$, Formel XI.

Das Hydrobromid $C_{20}H_{23}NO \cdot HBr$ (Krystalle [aus Bzl. oder aus Me. + Ae.], die zwischen 110° und 130° unter Zersetzung schmelzen) einer Base dieser Konstitution bildet sich neben 2-Methyl-1-phenyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1,3) beim Erwärmen von 3-Methoxy-2-methyl-3-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-acrylonitril (F: 83–84°)

mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit kalter wss. Schwefelsäure (*Fuson et al.*, Am. Soc. **60** [1938] 1446, 1448, 1449). — Beim Schmelzen des Hydrobromids wird neben Methylbromid ein Öl erhalten, das beim Behandeln mit äthanol. HCl 2-Methyl-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.3) liefert.

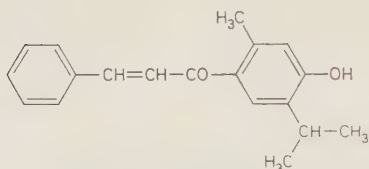
3-Oxo-1-phenyl-3-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1), 1-Phenyl-3-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Hydroxy-2'-methyl-5'-isopropyl-chalkon $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XII.

3-Oxo-1-phenyl-3-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1), 1-Phenyl-3-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Methoxy-2'-methyl-5'-isopropyl-chalkon, 5'-isopropyl-4'-methoxy-2'-methylchalcone $C_{20}H_{22}O_2$.

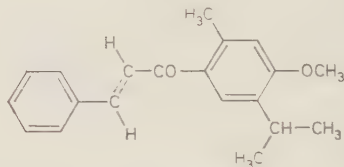
1-Phenyl-3-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 70°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Methoxy-2'-methyl-5'-isopropyl-trans-chalkon**, Formel XIII.

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-methanol. KOH (*Kuroda, Nakamura*, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. **18** [1932] 61, 78; C. **1932** I 2170).

Nadeln (aus wss. Me.); F: 70°.



XII



XIII

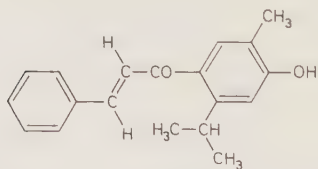
3-Oxo-1-phenyl-3-[4-hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-propen-(1), 1-Phenyl-3-[4-hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Hydroxy-3'-methyl-6'-isopropyl-chalkon, 4'-hydroxy-2'-isopropyl-5'-methylchalcone $C_{19}H_{20}O_2$.

1-Phenyl-3-[4-hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 104°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 4'-Hydroxy-3'-methyl-6'-isopropyl-trans-chalkon**, Formel I.

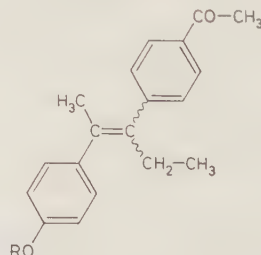
Über die Konstitution dieser ursprünglich als 2'-Hydroxy-3'-methyl-6'-isopropylchalkon angesehenen Verbindung s. *John, Beetz*, J. pr. [2] **143** [1935] 253, 254.

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*John*, J. pr. [2] **137** [1933] 365, 371).

Gelbliche Tafeln (aus wss. Me.); F: 104° (*John*). In Methanol, Äthanol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Benzin und Wasser schwer löslich (*John*).



I



II

4-Hydroxy-α-methyl-α'-äthyl-4'-acetyl-stilben, 2-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2), 1-[4'-Hydroxy-α'-methyl-α'-äthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-propenyl]-acetophenon, 4'-(α-ethyl-4-hydroxy-β-methylstyryl)acetophenone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel II (R = H).

Ein Präparat (Kp_{0,4}: 210–218°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist

beim Erhitzen des im folgenden Artikel beschriebenen Methoxyketon-Präparats mit wss. HBr (D: 1,5) und Essigsäure erhalten worden (*Jaeger, Robinson, Soc. 1941 744, 747*).

4-Methoxy- α -methyl- α' -äthyl-4'-acetyl-stilben, 2-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2), 1-[4'-Methoxy- α' -methyl- α -äthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-propenyl]-acetophenon, 4'-(4-ethyl-4-methoxy- β -methylstyryl)acetophenone $C_{20}H_{22}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

Ein Präparat ($Kp_{0,3}$: 191–194°) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Erwärmen von ($\pm$)-4-[1-(4-Methoxy-benzoyl)-propyl]-benzonitril mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser und Essigsäure erhalten worden (*Jaeger, Robinson, Soc. 1941 744, 747*).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 115°): *Jae., Ro.*

4-Acetoxy- α -methyl- α' -äthyl-4'-acetyl-stilben, 2-[4-Acetoxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2), 1-[4'-Acetoxy- α' -methyl- α -äthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-acetoxy-phenyl)-propenyl]-acetophenon, 4'-(4-acetoxy- α -ethyl- β -methylstyryl)acetophenone $C_{21}H_{22}O_3$, Formel II ($R = CO-CH_3$).

1-[4'-Acetoxy- α' -methyl- α -äthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1) $C_{21}H_{22}O_3$ vom F: 102°.

B. Durch Erhitzen von 1-[4'-Hydroxy- α' -methyl- α -äthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1) ($Kp_{0,4}$: 210–218°) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Jaeger, Robinson, Soc. 1941 744, 747*).

Nadeln (aus A.); F: 102°.

4'-Hydroxy- α' -oxo- α -cyclopentyl-bibenzyl, 1-Cyclopentyl-1-phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2), 4-Hydroxy- α -cyclopentyl-desoxybenzoin $C_{19}H_{20}O_2$, Formel III ($R = H$).

($\pm$)-4'-Methoxy- α' -oxo- α -cyclopentyl-bibenzyl, ($\pm$)-1-Cyclopentyl-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)-4-Methoxy- α -cyclopentyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-2-cyclopentyl-4'-methoxy-2-phenylacetophenone $C_{20}H_{22}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-Cyclopentyl-phenyl-essigsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Anisol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hey, Musgrave, Soc. 1949 3156, 3158, 3161*).

Nadeln (aus PAe.); F: 104–105,5°.

Beim Erwärmen mit $LiAlH_4$ in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Essigsäure und wenig Schwefelsäure entsteht 4'-Methoxy- α -cyclopentyl-stilben (F: 79° [*E III 6 3593*]). Beim Erwärmen mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Schwefelsäure ist eine Substanz der Zusammensetzung $C_{23}H_{28}O$ ($Kp_{0,0002}$: 148–151°; n_D^{18} : 1,5768; vermutlich 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(3) [4-Methoxy- α -isopropyl- α' -cyclopentyl-stilben] oder/und 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) [4-Methoxy- α' -cyclopentyl- α -isopropyliden-bibenzyl]) erhalten worden.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 150–151,5°): *Hey, Mu.*

($\pm$)-4'-Äthoxy- α' -oxo- α -cyclopentyl-bibenzyl, ($\pm$)-1-Cyclopentyl-1-phenyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2), ($\pm$)-4-Äthoxy- α -cyclopentyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-2-cyclopentyl-4'-ethoxy-2-phenylacetophenone $C_{21}H_{24}O_2$, Formel III ($R = C_2H_5$).

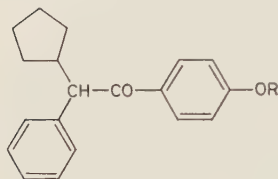
B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-Cyclopentyl-phenyl-essigsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Phenetol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hey, Musgrave, Soc. 1949 3156, 3158, 3161*).

Nadeln (aus PAe.); F: 96–97°.

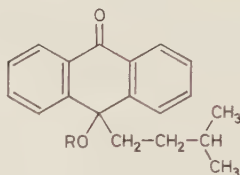
Beim Erwärmen mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Schwefelsäure ist eine Substanz der Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O$ ($Kp_{0,0006}$: 123–129°; n_D^{18} : 1,5619; vermutlich 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(3) [4-Äthoxy- α -isopropyl- α' -cyclopentyl-stilben] oder/und 2-Methyl-

4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) [4'-Äthoxy- α' -cyclopentyl- α -isopropyliden-bibenzyl]) erhalten worden.

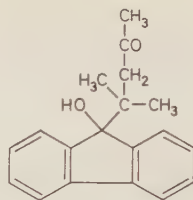
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 148,5—149°): *Hey, Mu.*



III



IV



V

9-Hydroxy-10-oxo-9-isopentyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-isopentyl-anthron, 10-hydroxy-10-isopentylanthrone $C_{19}H_{20}O_2$, Formel IV (R = H) (H 198; dort auch als *ms*-Oxy-*ms*-isoamyl-anthron bezeichnet).

B. Herstellung aus Anthrachinon und Isopentylbromid (vgl. H 198): *Ghigi*, B. **70** [1937] 2469, 2474. Durch Behandeln von 9-Isopentyl-anthracen mit CrO_3 in wss. Essigsäure unter Kühlung (*Ghigi*).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 125° (*Ghigi*).

Bei 9-tägigem Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit geringen Mengen Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß bilden sich Anthrachinon und Isovaleraldehyd (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. **67** [1945] 1724, 1727). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° wird 7-Oxo-2,3-dimethyl-7H-benz[de]anthracen (H 198 als „Verbindung $C_{18}H_{14}O$ oder $C_{18}H_{12}O$ “ bezeichnet) erhalten (*Ghigi*, l. c. S. 2470, 2474).

9-Acetoxy-10-oxo-9-isopentyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Acetoxy-10-isopentyl-anthron, 10-acetoxy-10-isopentylanthrone $C_{21}H_{22}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 10-Hydroxy-10-isopentyl-anthron in Essigsäure mit Acetanhydrid (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. **67** [1945] 1724, 1727).

Prismen (aus Me.); F: 107,5—109°.

9-Hydroxy-9-[3-oxo-1,1-dimethyl-butyl]-fluoren, 2-Methyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(4), 4-(9-hydroxyfluoren-9-yl)-4-methylpentan-2-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel V.

Eine Verbindung (Prismen [aus A.]; F: 120—122°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln einer Lösung von 2-Methyl-2-[fluorenyl-(9)]-pentanon-(4) in Aceton mit $KMnO_4$ erhalten worden (*France, Maitland, Tucker*, Soc. **1937** 1739, 1740, 1742).

9-Hydroxy-9-[2-oxo-3,3-dimethyl-butyl]-fluoren, 2,2-Dimethyl-4-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-butanon-(3), 1-(9-hydroxyfluoren-9-yl)-3,3-dimethylbutan-2-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von Fluorennon-(9) mit Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Benzol und anschliessend mit 2,2-Dimethyl-butanon-(3) (*Colonge*, Bl. [5] **1** [1934] 1101, 1111).

Nadeln (aus PAe.); F: 95° (*Co.*, Bl. [5] **1** 1111).

Beim Erwärmen mit wasserhaltiger Ameisensäure entsteht 2,2-Dimethyl-4-[fluorenyliden-(9)]-butanon-(3) (*Colonge*, Bl. [5] **2** [1935] 57, 62).

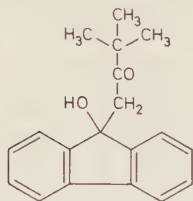
2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{19}H_{20}O_2$.

a) ($\pm$)-2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-(10a*H*)-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, *rac*-3-Hydroxy-D-homo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a), *rac*-3-Hydroxy-D-homo-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(17a), *rac*-3-hydroxy-D-homo-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17a-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VII (R = H) + Spiegelbild (in der Literatur auch als ($\pm$)-D-Homo-isoequilenin bezeichnet).

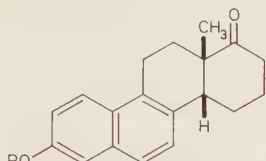
B. Durch 12-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17a-oxo-D-homo-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(17 ξ)-methylester (F: 133—135°) mit wss. HCl und Essigsäure

unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 2592, 2593, 2597).

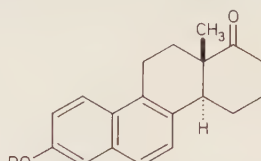
Prismen (aus A.); F: 239—240° [evakuierte Kapillare].



VI



VII



VIII

b) ($\pm$)-2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-(10aH)-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, *rac*-3-Hydroxy-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a), *rac*-3-Hydroxy-D-homo-östra-pentaen-(A.B)-on-(17a), *rac*-3-hydroxy-D-homoestra-1,3,5,7,9-pentaen-17a-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel VIII (R = H) + Spiegelbild (in der Literatur auch als ($\pm$)-D-Homo-equilenin bezeichnet).

B. Durch 12-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17a-oxo-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(17ξ)-methylester (F: 158,5—160°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 2592, 2593, 2597).

Tafeln (aus Me.); F: 232—233° [evakuierte Kapillare].

2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{20}H_{22}O_2$.

a) ($\pm$)-2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-(10aH)-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, *rac*-3-Methoxy-D-homo-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a), *rac*-3-methoxy-D-homo-13α-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17a-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel VII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Aus *rac*-3-Hydroxy-D-homo-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a) und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 2592, 2597).

Krystalle (aus Me.); F: 125—126° (*Ba., Ho.*); nach *Anantschenko, Torgow* (Doklady Akad. S.S.S.R. **127** [1959] 553, 555; Pr. Acad. Sci. U.S.S.R. Chem. Sect. [Übers.] **127** [1959] 567, 569) schmilzt die Verbindung bei 175—176°.

b) ($\pm$)-2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-(10aH)-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, *rac*-3-Methoxy-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a), *rac*-3-methoxy-D-homoestra-1,3,5,7,9-pentaen-17a-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Durch partielle Hydrierung von ($\pm$)-2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexa-hydro-chrysen in Essigsäure an Platin (*Burnop, Elliott, Linstead*, Soc. **1940** 727, 733). Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17a-oxo-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(17ξ)-methylester (F: 158,5—160°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 2592, 2597).

Tafeln (aus wss. A.) (*Ba., Ho.*). F: 213—214° [evakuierte Kapillare] (*Ba., Ho.*), 212° bis 213° (*Bu., Ell., Li.*).

2-Methoxy-7-semicarbazono-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{21}H_{25}N_3O_2$.

($\pm$)-2-Methoxy-7-semicarbazono-6a-methyl-(10aH)-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octa-hydro-chrysen, *rac*-3-Methoxy-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a)-semicarbazon, *rac*-3-methoxy-D-homoestra-1,3,5,7,9-pentaen-17a-one semicarbazone $C_{21}H_{25}N_3O_2$, Formel IX + Spiegelbild.

B. Aus *rac*-3-Methoxy-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a) (*Burnop, Elliott, Linstead*, Soc. **1940** 727, 733; *Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 2592, 2597).

F: 244—246° (*Ba., Ho.*), 245° (*Bu., Ell., Li.*).

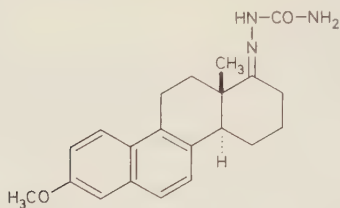
12-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, 6-Hydroxy-12a-methyl-3.4.4a.11.12.12a-hexahydro-2H-chrysenon-(1), 6-hydroxy-12a-methyl-3,4,4a,11,12,12a-hexahydrochrysen-1(2H)-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel X (R = H).

a) Opt.-inakt. 12-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 229° (von den Autoren als α-6-Hydroxy-D-homo-equilenon-(17a) bezeichnet).

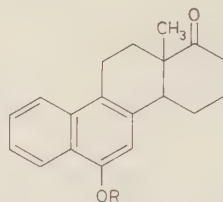
B. Durch 10-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-1-oxo-12a-methyl-1.2.3.4.4a.5

11.12.12a-octahydro-chrysen-carbonsäure-(2)-methylester vom F: 152–154° („ α -6-Methoxy-D-homo-17-carbomethoxy-equilenon-(17a)“) mit wss. HCl und Essigsäure (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2751, 2757).

Tafeln (aus wss. A.); F: 227–229° [evakuierte Kapillare].



IX



X

b) Opt.-inakt. 12-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 225° (von den Autoren als β -6-Hydroxy-D-homo-equilenon-(17a) bezeichnet).

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-1-oxo-12a-methyl-1.2.3.4.4a.≡ 11.12.12a-octahydro-chrysen-carbonsäure-(2)-methylester vom F: 150–151° („ β -6-Methoxy-D-homo-17-carbomethoxy-equilenon-(17a)“) mit wss. HCl und Essigsäure (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2751, 2757).

Prismen (aus wss. A.); F: 223–225° [evakuierte Kapillare].

12-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, 6-Methoxy-12a-methyl-3.4.4a.11.12.12a-hexahydro-2H-chrysenon-(1), 6-methoxy-12a-methyl-3.4.4a.11.12.12a-hexahydrochrysen-1(2H)-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel X (R = CH₃).

a) Opt.-inakt. 12-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 132° (von den Autoren als α -6-Methoxy-D-homo-equilenon-(17a) bezeichnet).

B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-1-oxo-12a-methyl-1.2.3.4.4a.≡ 11.12.12a-octahydro-chrysen-carbonsäure-(2)-methylester vom F: 152–154° („ α -6-Methoxy-D-homo-17-carbomethoxy-equilenon-(17a)“) mit wss. HCl und Essigsäure (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2756).

Nadeln (aus Me.); F: 131–132,5° [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 12-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 143° (von den Autoren als β -6-Methoxy-D-homo-equilenon-(17a) bezeichnet).

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 12-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen vom F: 223–225° (s. o.) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **62** [1940] 2750, 2756).

Prismen (aus Me.); F: 142–143°.

3-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{19}H_{20}O_2$.

a) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13r-äthyl-(14cH)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, rac-3-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9), rac-3-Hydroxy-18-methyl-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), rac-3-Hydroxy-18-methyl-13 α -östrapentaen-(A.B)-on-(17), rac-3-hydroxy-18-methyl-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XI (R = H) + Spiegelbild.

Diese Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung („($\pm$)- α -3-Hydroxy-19-methyl-equilenon-(17)“) zu (*Bachmann, Holmes*, Am. Soc. **63** [1941] 595, 596).

B. Durch 12-stdg. Erhitzen von rac-3-Methoxy-17-oxo-18-methyl-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16 ξ)-methylester (F: 137–138°; „ α -3-Methoxy-16-carbomethoxy-19-methyl-equilenon-(17)“) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Ba., Ho.*, l. c. S. 597).

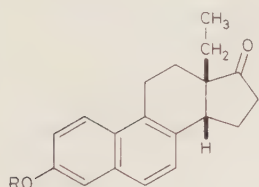
Prismen (aus A.); F: 219—220° [evakuierte Kapillare].

b) (±)-3-Hydroxy-17-oxo-13 α -äthyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-18-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-18-methyl-östrapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-18-methylestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₁₉H₂₀O₂, Formel XII (R = H) + Spiegelbild.

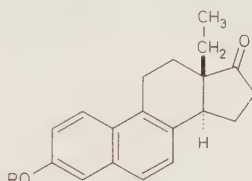
Diese Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung („(±)-β-3-Hydroxy-19-methyl-equilenon-(17)“⁴) zu (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 595, 596).

B. Durch 12-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-18-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16ξ)-methylester (F: 167—168,5°; „β-3-Methoxy-16-carbomethoxy-19-methyl-equilenon-(17)“⁴) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Ba., Ho., l. c. S. 597).

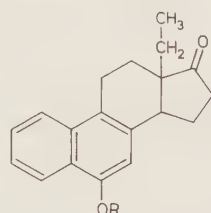
Tafeln (aus A.); F: 253—255° [evakuierte Kapillare].



XI



XII



XIII

3-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₂₀H₂₂O₂.

a) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -äthyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-18-methyl-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-methoxy-18-methyl-13 α -estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₂₀H₂₂O₂, Formel XI (R = CH₃) + Spiegelbild.

Diese Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung („(±)-α-3-Methoxy-19-methyl-equilenon-(17)“⁴) zu (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 595, 596).

B. Durch 1/2-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-18-methyl-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16ξ)-methylester (F: 137—138°; „α-3-Methoxy-16-carbomethoxy-19-methyl-equilenon-(17)“⁴) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (Ba., Ho., l. c. S. 597).

Nadeln (aus Me.); F: 124,5—125,5°.

b) (±)-3-Methoxy-17-oxo-13 α -äthyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-18-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-methoxy-18-methylestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one C₂₀H₂₂O₂, Formel XII (R = CH₃) + Spiegelbild.

Diese Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung („(±)-β-3-Methoxy-19-methyl-equilenon-(17)“⁴) zu (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 595, 596).

B. Durch Schütteln von *rac*-3-Hydroxy-18-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17)(?) (F: 253—255° [s. o.]) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Ba., Ho., l. c. S. 597).

Prismen (aus Me.); F: 171—173° [evakuierte Kapillare].

6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6-Hydroxy-13-äthyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[*a*]phenanthren-on-(17), 13-ethyl-6-hydroxy-11,12,13,14,15,16-hexahydro-17*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one C₁₉H₂₀O₂, Formel XIII (R = H).

a) Opt.-inakt. 6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren C₁₉H₂₀O₂ vom F: 208° (von den Autoren als α-6-Hydroxy-19-methyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16-

16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 161—162° mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62* [1940] 2750, 2756).

Prismen (aus Acn. + PAe.); F: 206—208° [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{20}O_2$ vom F: 123° (von den Autoren als β -6-Hydroxy-19-methyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 118—120° mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62* [1940] 2750, 2756).

Nadeln (aus wss. A.), F: 121,5—123°; Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Acn. + PAe.), F: 109—110° [unter Gasentwicklung].

6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6-Methoxy-13-äthyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 13-ethyl-6-methoxy-11,12,13,14,15,16-hexahydro-17*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

a) Opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 142° (von den Autoren als α -6-Methoxy-19-methyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Neben geringen Mengen 6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 206—208° (S. 1539) bei 1/2-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester (F: 161—162°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62* [1940] 2750, 2756).

Nadeln (aus Me.); F: 142—142,5°.

b) Opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 76° (von den Autoren als β -6-Methoxy-19-methyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Neben geringen Mengen 6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 121,5—123° (s. o.) bei 1/2-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester (F: 117—120°) mit wss. HCl und Essigsäure unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 62* [1940] 2750, 2756).

Nadeln (aus Me.); F: 75—76°.

3-Hydroxy-17-oxo-13.16-dimethyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{19}H_{20}O_2$.

a) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*.16*\xi*-dimethyl-(14*cH*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13.16*\xi*-dimethyl-13*\alpha*-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-16*\xi*-methyl-13*\alpha*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-16*\xi*-methyl-13*\alpha*-östrapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-16*\xi*-methyl-13*\alpha*-estra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XIV + Spiegelbild, vom F: 184° (von den Autoren als ($\pm$)-16-Methyl-isoequilenin bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-16*\xi*-methyl-13*\alpha*-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16*\xi*)-methylester vom F: 145,5—147° mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63* [1941] 2592, 2596).

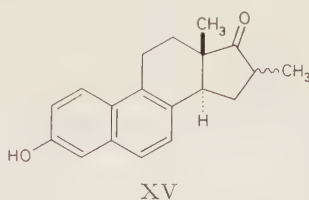
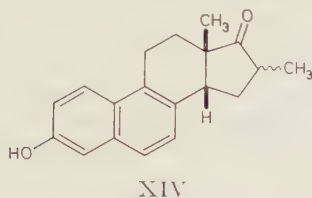
Nadeln (aus Me.); F: 183—184° [evakuierte Kapillare].

b) ($\pm$)-3-Hydroxy-17-oxo-13*r*.16*\xi*-dimethyl-(14*H*)-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, *rac*-3-Hydroxy-17-oxo-13.16*\xi*-dimethyl-gonapentaen-(1.3.5.7.9), *rac*-3-Hydroxy-16*\xi*-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17), *rac*-3-Hydroxy-16*\xi*-methyl-östrapentaen-(A.B)-on-(17), *rac*-3-hydroxy-16*\xi*-methylestra-1,3,5,7,9-pentaen-17-one $C_{19}H_{20}O_2$, Formel XV + Spiegelbild, vom F: 263° (von den Autoren als ($\pm$)-16-Methyl-equilenin bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-16*\xi*-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-carbonsäure-(16*\xi*)-methylester vom F: 163—164° mit Essigsäure und wss.

HCl unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc.* **63** [1941] 2592, 2596).

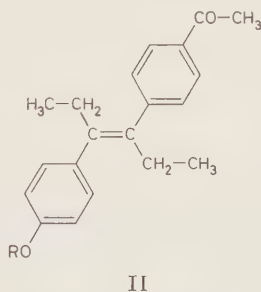
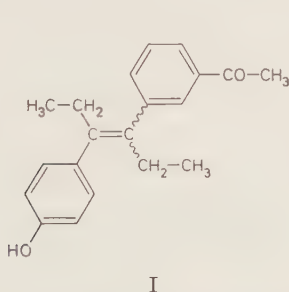
Krystalle; F: 261,5—263° [evakuierte Kapillare].



8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$

4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-3-acetyl-stilben, 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[3-acetyl-phenyl]-hexen-(3), 1-[4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-stilbenyl-(3)]-äthanon-(1), 3-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-buten-(1)-yl]-acetophenon, 3'-(α,β -diethyl-4-hydroxy-styryl)acetophenone $C_{20}H_{22}O_2$, Formel I.

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (glasige Masse, die sich zwischen 80° und 110° zersetzt) von zweifelhafter Einheitlichkeit ist beim Erwärmen des Silber-Salzes der 4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-stilben-carbonsäure-(3) (F: 45—50°) mit Methyljodid in Äthanol. Behandeln des gebildeten Methylesters mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Behandeln des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts mit MgI_2 in Äther und Benzol und Erhitzen des vom Äther und Benzol befreiten Reaktionsgemisches auf 160° erhalten worden (*Linnell, Roushdi, Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **14** [1941] 270, 279).



4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-stilben, 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexen-(3), 1-[4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-buten-(1)-yl]-acetophenon, 4'-(α,β -diethyl-4-hydroxy-styryl)acetophenone $C_{20}H_{22}O_2$.

4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-stilben $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 146°, vermutlich

4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-trans-stilben, Formel II (R = H).

B. Durch Erwärmen des aus 4'-Acetoxy- α,α' -diäthyl-trans(?)stilben-carbonsäure-(4) (F: 181—182,5°) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Dimethylcadmium in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss.-methanol. KOH (*Biggerstaff, Wilds, Am. Soc.* **71** [1949] 2132, 2136).

Tafeln (aus Acn. + PAe.); F: 144,5—146,5° [kor.] (*Bi., Wi.*).

Ein Präparat ($Kp_{0,2}$: 202—206°) von zweifelhafter Einheitlichkeit (s. *Biggerstaff, Wilds, Am. Soc.* **71** [1949] 2132, 2133) ist beim Erwärmen von 4-[2-Hydroxy-1-äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-benzonitril ($Kp_{0,2}$: 192—198°) mit Methylmagnesiumbromid in Äther, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts (4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-stilben; $Kp_{0,4}$: 162° bis 172° [Einheitlichkeit zweifelhaft]; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, F: 102°) mit wss. HBr (D: 1,5) und Essigsäure erhalten worden (*Jaeger, Robinson, Soc.* **1941** 744, 746).

4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-stilben, 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexen-(3), 1-[4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), 4-[1-Äthyl-2-(4-methoxy-phenyl)-buten-(1)-yl]-acetophenon, 4'-(α,β -diethyl-4-methoxystyryl)acetophenone $C_{21}H_{24}O_2$.

4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-stilben $C_{21}H_{24}O_2$ vom F: 105° , vermutlich **4'-Methoxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-trans-stilben**, Formel II ($R = CH_3$).

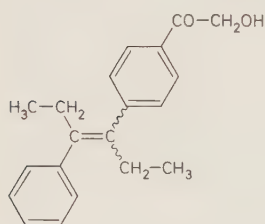
B. Durch Behandeln von 4'-Hydroxy- α,α' -diäthyl-4-acetyl-trans(?) -stilben (F: $144,5^\circ$ bis $146,5^\circ$) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (*Biggerstaff, Wilds, Am. Soc.* **71** [1949] 2132, 2136).

Nadeln (aus PAe.); F: $104-105,5^\circ$ [korr.].

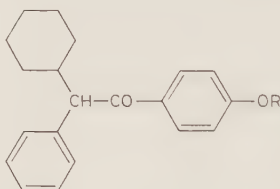
α,α' -Diäthyl-4-glyköl-yl-stilben, 3-Phenyl-4-[4-glyköl-yl-phenyl]-hexen-(3), 2-Hydroxy-1-[α,α' -diäthyl-stilbenyl-(4)]-äthanon-(1), ω -Hydroxy-4-[1-äthyl-2-phenylbuten-(1)-yl]-acetophenon, 4'-(α,β -diethylstyryl)-2-hydroxyacetophenone $C_{20}H_{22}O_2$, Formel III.

Ein Präparat (gelbes Öl; Kp_3 : $175-180^\circ$) von ungewisser konfigurativer Einheitlichkeit ist beim Behandeln des aus α,α' -Diäthyl-stilben-carbonsäure-(4) (F: $95-100^\circ$; konfigurative Einheitlichkeit ungewiss) mit Hilfe von $SOCl_2$ in Benzol hergestellten Säurechlorids mit Diazomethan in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts in Dioxan mit wss. H_2SO_4 (2n) erhalten worden (*Khan, Linnell, J. Pharm. Pharmacol.* **1** [1949] 230, 233).

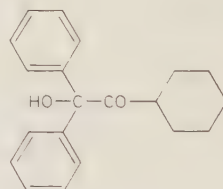
Überführung in [α,β -Diäthyl-stilbenyl-(4)]-glyoxal-bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (F: 115°): *Khan, Li*.



III



IV



V

4'-Hydroxy- α' -oxo- α -cyclohexyl-bibenzyl, 2-Cyclohexyl-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), 4-Hydroxy- α -cyclohexyl-desoxybenzoin $C_{20}H_{22}O_2$, Formel IV ($R = H$).

($\pm$)-**4'-Methoxy- α' -oxo- α -cyclohexyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Cyclohexyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)-4-Methoxy- α -cyclohexyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-2-cyclohexyl-4'-methoxy-2-phenylacetophenone** $C_{21}H_{24}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-Cyclohexyl-phenyl-essigsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Anisol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hey, Musgrave, Soc.* **1949** 3156, 3158, 3162).

Nadeln (aus PAe.); F: $95-96,5^\circ$.

Beim Erwärmen mit $LiAlH_4$ in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Schwefelsäure entsteht 4-[2-Cyclohexyl-2-phenyl-vinyl]-anisol (F: 79° [E III 6 3595]). Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Essigsäure und geringen Mengen Schwefelsäure bildet sich 4-[2-Cyclohexyl-1,2-diphenyl-vinyl]-anisol (F: $127,5^\circ$ [E III 6 3797]).

($\pm$)-**4'-Äthoxy- α' -oxo- α -cyclohexyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Cyclohexyl-2-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1), ($\pm$)-4-Äthoxy- α -cyclohexyl-desoxybenzoin, ($\pm$)-2-cyclohexyl-4'-äthoxy-2-phenylacetophenone** $C_{22}H_{26}O_2$, Formel IV ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln des aus ($\pm$)-Cyclohexyl-phenyl-essigsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Phenetol und $SnCl_4$ in Benzol (*Hey, Musgrave, Soc.* **1949** 3156, 3158, 3162).

Nadeln (aus PAe.); F: $89-90^\circ$.

1-Hydroxy-2-oxo-2-cyclohexyl-1.1-diphenyl-äthan, 1-Hydroxy-2-cyclohexyl-1.1-diphenyl-äthanon-(2), Cyclohexyl-[α -hydroxy-benzhydryl]-keton, cyclohexyl α -hydroxybenzhydryl ketone $C_{20}H_{22}O_2$, Formel V (E II. 229).

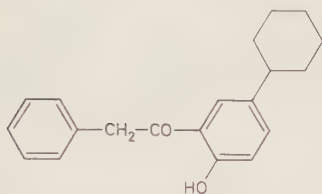
B. Aus Benzilsäure-methylester und Cyclohexylmagnesiumchlorid in Äther (Neunhoeffer, Nerdel, A. **526** [1936] 47, 52, 56).

Nadeln (aus Methylcyclohexan); F: 112°.

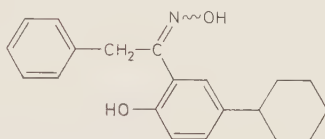
6-Hydroxy- α -oxo-3-cyclohexyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-äthanon-(2), 6-Hydroxy-3-cyclohexyl-desoxybenzoin, 5-cyclohexyl-2-hydroxydesoxybenzoin $C_{20}H_{22}O_2$, Formel VI.

B. Durch Erwärmen von 4-Cyclohexyl-phenol mit Phenylacetylchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit $AlCl_3$ auf 120–140° (Goodson, Moffett, Am. Soc. **71** [1949] 3219).

Kristalle (aus PAe.); F: 55–58°.



VI



VII

6-Hydroxy- α -hydroxyimino-3-cyclohexyl-bibenzyl, 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-äthanon-(2)-oxim, 6-Hydroxy-3-cyclohexyl-desoxybenzoin-oxim, 5-cyclohexyl-2-hydroxydesoxybenzoin oxime $C_{20}H_{23}NO_2$, Formel VII.

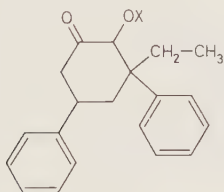
B. Aus 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-äthanon-(2) (Goodson, Moffett, Am. Soc. **71** [1949] 3219).

Kristalle (aus A.); F: 138,5–140°.

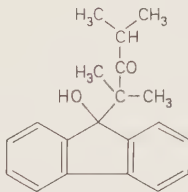
6-Hydroxy-5-oxo-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexan, 6-Hydroxy-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5) $C_{20}H_{22}O_2$, Formel VIII (X = H).

6-Hydroperoxy-5-oxo-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexan, 6-Hydroperoxy-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5), 3-ethyl-2-hydroperoxy-3,5-diphenylcyclohexanone $C_{20}H_{22}O_3$, Formel VIII (X = OH).

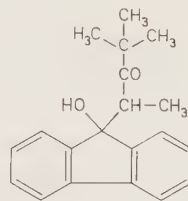
Diese Konstitution kommt der H **19 79** als 5.6-Epidioxy-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanol-(5) („5.6-Peroxido-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanol-(5)“) beschrieben opt.-inakt. Verbindung vom F: 269–270° zu (Rigaudy, C. r. **226** [1948] 1993, 1995).



VIII



IX



X

3-Oxo-2.4-dimethyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentan, 2.4-Dimethyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(3), 2-(9-hydroxyfluoren-9-yl)-2,4-dimethylpentan-3-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von Fluorenon-(9) mit Magnesium-bromid-[N-methyl-anilid] in Benzol und anschliessend mit 2.4-Dimethyl-pentanon-(3) (Colonge, Bl. [5] **1** [1934] 1101, 1112).

Kristalle (aus Me.); F: 127°.

($\pm$)-3-Oxo-2.2-dimethyl-4-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentan, ($\pm$)-2.2-Dimethyl-4-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(3), ($\pm$)-4-(9-hydroxyfluoren-9-yl)-2,2-dimethyl-pentan-3-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln von Fluorenon-(9) mit Magnesium-bromid-[N-methyl-anilid] in Benzol und anschließend mit 2.2-Dimethyl-pentanon-(3) in Benzol (Colonge, Bl. [5] 1 [1934] 1101, 1111).

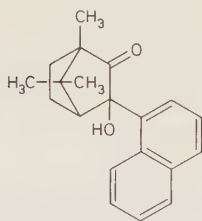
Nadeln (aus PAe.); F: 92° (Co., Bl. [5] 1 1111).

Beim Erwärmen mit wasserhaltiger Ameisensäure entsteht 2.2-Dimethyl-4-[fluorenyliden-(9)]-pentanon-(3) (Colonge, Bl. [5] 2 [1935] 57, 62).

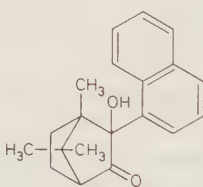
3-Hydroxy-2-oxo-1.7.7-trimethyl-3-[naphthyl-(1)]-bicyclo[2.2.1]heptan, 3-Hydroxy-2-oxo-1.7.7-trimethyl-3-[naphthyl-(1)]-norbornan, 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-3-[naphthyl-(1)]-norbornanon-(2), 3-Hydroxy-3-[naphthyl-(1)]-bornanon-(2), 3-Hydroxy-3-[naphthyl-(1)]-campher, 3-hydroxy-3-(1-naphthyl)bornan-2-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel XI.

Eine unter dieser Konstitution beschriebene opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: $182-183^\circ$), in der möglicherweise aber ein 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-[naphthyl-(1)]-norbornanon-(3) (Formel XII) vorgelegen hat (vgl. die ursprünglich als 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-3-phenyl-norbornanon-(2) angesehene, später als 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-norbornanon-(3) erkannte Verbindung [S. 1047]), bildet sich beim Erwärmen von ($\pm$)-Bornandion-(2.3) mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Benzol (Gripenberg, Suomen Kem. 18 B [1945] 53, 55; C. A. 1947 739).

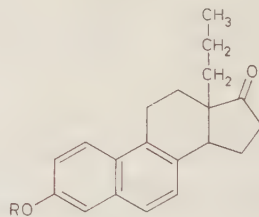
Beim Verschmelzen mit KOH und Behandeln der in Wasser aufgenommenen Schmelze mit wss. HCl sind eine als 1.2.2-Trimethyl-3-[hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-lacton angesehene Verbindung (F: $230-231^\circ$) und geringe Mengen einer weiteren Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ (Krystalle [aus A.]; F: 186°) erhalten worden (Gr., l. c. S. 55).



XI



XII



XIII

3-Hydroxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-propyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 3-hydroxy-13-propyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{20}H_{22}O_2$, Formel XIII (R = H).

a) Opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 154° (von den Autoren als α -3-Hydroxy-19-äthyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: $135-136^\circ$ mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 2592, 2595).

Prismen (aus Me.); F: $153-154^\circ$ [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{20}H_{22}O_2$ vom F: 237° (von den Autoren als β -3-Hydroxy-19-äthyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: $172,5-173,5^\circ$ mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 2592, 2595).

Prismen (aus A.); F: $236-237^\circ$ [evakuierte Kapillare].

3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-13-propyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 3-methoxy-13-propyl-11,12,13,14,15,16-hexahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{21}H_{24}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

a) Opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{24}O_2$ vom F: 104° (von den Autoren als α -3-Methoxy-19-äthyl-euilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 135–136° mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 2592, 2595).

Prismen (aus Me.); F: 103,5–104,5° [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{24}O_2$ vom F: 149° (von den Autoren als β -3-Methoxy-19-äthyl-euilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch Schütteln von opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: 236–237° (S. 1544) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 2592, 2595).

Prismen (aus Me.); F: 148–149,5° [evakuierte Kapillare].

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O_2$

2-Hydroxy-3-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), α -Hydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-chalkon $C_{21}H_{24}O_2$, Formel I, s. E III 7 3918.

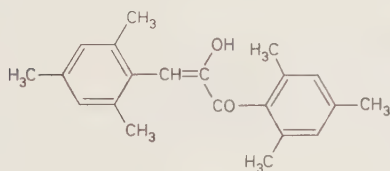
1-Brom-2-acetoxy-3-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 1-Brom-2-acetoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), β -Brom- α -acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-chalkon, α -acetoxy- β -bromo-2,2',4,4',6,6'-hexamethylchalcone $C_{23}H_{25}BrO_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

1-Brom-2-acetoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), β -Brom- α -acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-chalkon $C_{23}H_{25}BrO_3$ vom F: 134°.

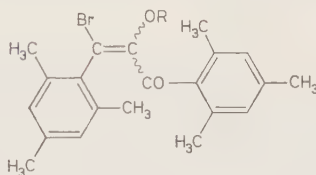
B. Durch Erhitzen von ($\pm$)-3-Brom-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(1.2) (E III 7 3918) oder dem aus dieser Verbindung erhältlichen Isomeren (1-Brom-2-hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3)(?)) vom F: 143° (s. E III 7 3919) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (Barnes, Brandon, Am. Soc. 65 [1943] 2175).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: 133–134°.

Beim Erhitzen mit wss.-methanol. HCl wird das erwähnte 1-Brom-2-hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3)(?) vom F: 143° erhalten.



I



II

3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-13-butyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 13-butyl-3-hydroxy-11,12,13,14,15,16-hexahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{21}H_{24}O_2$, Formel III (R = H).

a) Nicht krystallines opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{24}O_2$ (von den Autoren als α -3-Hydroxy-19-propyl-euilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren vom F: 236–237° (S. 1544) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63 [1941] 2592, 2595).

16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 115,5—116,5° mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63* [1941] 2592, 2596).

Nicht krystallin erhalten; durch Überführung in 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 93—94° und F: 104—105° (s. u.) charakterisiert.

b) Opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{21}H_{24}O_2$ vom F: 192° (von den Autoren als β -3-Hydroxy-19-propyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch 11-stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 153—154° mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63* [1941] 2592, 2596).

Prismen (aus A.); F: 191—192° [evakuierte Kapillare].

3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Methoxy-13-butyl-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 13-butyl-3-methoxy-11,12,13,14,15,16-hexahydro-17*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{22}H_{26}O_2$, Formel III (R = CH₃).

a) Opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{26}O_2$ vom F: 94° und F: 105° (von den Autoren als α -3-Methoxy-19-propyl-equilenon-(17) bezeichnet).

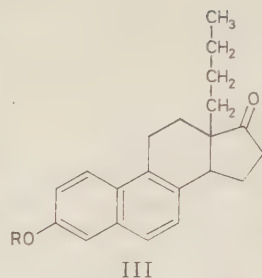
B. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-carbonsäure-(16)-methylester vom F: 115,5—116,5° mit Essigsäure und wss. HCl unter Stickstoff (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63* [1941] 2592, 2596). Durch Schütteln von nicht krystallinem opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (S. 1545) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Ba., Ho.*).

Dimorph; Prismen (aus Me.), F: 93—94° [evakuierte Kapillare] und F: 104—105° [evakuierte Kapillare].

b) Opt.-inakt. 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{22}H_{26}O_2$ vom F: 142° (von den Autoren als β -3-Methoxy-19-propyl-equilenon-(17) bezeichnet).

B. Durch Schütteln von opt.-inakt. 3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vom F: 191—192° (s. o.) mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Bachmann, Holmes, Am. Soc. 63* [1941] 2592, 2596).

Prismen (aus Me.); F: 141—142°.



10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{26}O_2$

1-Hydroxy-3-oxo-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1), 1-Hydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 1-Hydroxy-1.4-dimesityl-buten-(1)-on-(3) $C_{22}H_{26}O_2$, Formel IV, s. E III 7 3922.

1-Methoxy-3-oxo-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1), 1-Methoxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 1-Methoxy-1.4-dimesityl-buten-(1)-on-(3) $C_{23}H_{28}O_2$.

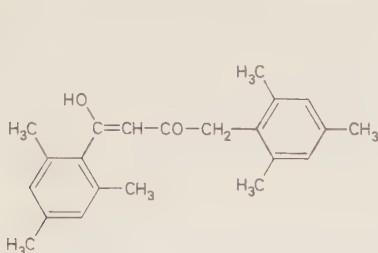
1c-Methoxy-1f.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 1.4f-dimesityl-4c-methoxybut-3-en-2-one $C_{23}H_{28}O_2$, Formel V (X = H).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu.

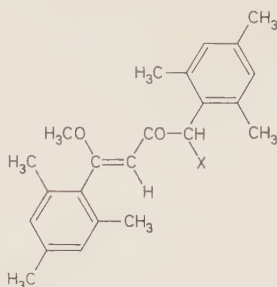
B. Durch Behandeln von 1c(?) -Hydroxy-1f(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (E III 7 3922) mit Diazomethan in Äther (*Lutz, Wood, Am. Soc. 60* [1938] 705, 712). Durch Hydrierung von ($\pm$)-4-Chlor-1c(?) -methoxy-1f(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-

yl]-buten-(1)-on-(3) (s. u.) in Äthanol an Platin (*Lutz, Terry*, J. org. Chem. **7** [1942] 320, 322, 325).

Krystalle (aus $\text{CHCl}_3 + \text{Bzn.}$); F: 148,5–149,5° [korrr.] (*Lutz, Wood*).



IV

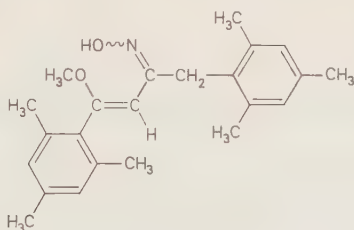


V

1-Methoxy-3-hydroxyimino-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1), 1-Methoxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim, 1-Methoxy-1.4-dimesityl-buten-(1)-on-(3)-oxim $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.

1c-Methoxy-1t.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim, 1,4t-dimesityl-4c-methoxybut-3-en-2-one oxime $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_2$, Formel VI.

Ein Oxim (Krystalle [aus Butanon]; F: 182–186°), dem wahrscheinlich diese Konstitution und Konfiguration zukommt, ist aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung erhalten worden (*Lutz, Wood*, Am. Soc. **60** [1938] 705, 712).



VI

4-Chlor-1-methoxy-3-oxo-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1), 4-Chlor-1-methoxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-Chlor-1-methoxy-1.4-dimesityl-buten-(1)-on-(3) $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{ClO}_2$.

(±)-4-Chlor-1c-methoxy-1t.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3), (±)-1-chloro-1,4t-dimesityl-4c-methoxybut-3-en-2-one $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{ClO}_2$, Formel V (X = Cl).

Diese Konstitution und Konfiguration kommt wahrscheinlich der nachstehend beschriebenen Verbindung zu.

B. Durch Behandeln von (±)-4-Hydroxy-1t(?) -methoxy-1c(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (F: 145–146°) oder von (±)-4-Hydroxy-1c(?) -methoxy-1t(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (F: 120°) mit PCl_5 in Chloroform, zuletzt bei 40° (*Lutz, Terry*, J. org. Chem. **7** [1942] 320, 322, 325).

Krystalle (aus A.); F: 138,5–139°.

Beim Behandeln mit Ag_2O in Methanol ist 4-Hydroxy-1c(?) -methoxy-1t(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (F: 115–117°), beim Erhitzen mit wss.-methanol. KOH ist 1c(?) -Methoxy-1t(?) -4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-dion-(3.4) (F: 125° bis 126°) erhalten worden.

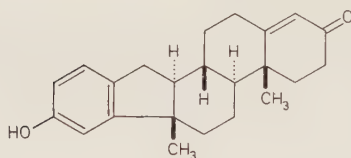
11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{28}O_2$

8-Hydroxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl-3.4.4a.4b.5.6.6a.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-2H-indeno[2.1-a]phenanthren, 8-Hydroxy-4a.6a-dimethyl-3.4.4a.4b.5.6.6a.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-indeno[2.1-a]phenanthrenon-(2) $C_{23}H_{28}O_2$.

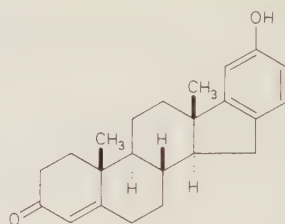
(4a*R*)-8-Hydroxy-2-oxo-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b*tH*.11a*tH*.11b*cH*)-3.4.4a.4b.5.6.6a.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-2H-indeno[2.1-a]phenanthren, 4'-Hydroxy-benz[16.17]androst-*(4)*-on-(3), 22-Hydroxy-21-nor-16.24-cyclo-cholatetraen-(4.16.20(22).23)-on-(3), (4a*R*)-8-hydroxy-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b*tH*.11a*tH*.11b*cH*)-3.4.4a.4b.5.6.6a.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-2H-indeno[2.1-a]phenanthren-2-one $C_{23}H_{28}O_2$, Formel VIIa $\equiv$ VIIb (von den Autoren als [Benzo-1'.2':16.17- $\Delta^{4,5}$ -androst-*sten*]-ol-(4')-on-(3) bezeichnet).

B. Durch Erhitzen von (4a*R*)-2*c*.8-Dihydroxy-4a*r*.6a*c*-dimethyl-(4b*tH*.11a*tH*.11b*cH*)-2.3.4.4a.4b.5.6.6a.11.11a.11b.12-dodecahydro-1*H*-indeno[2.1-a]phenanthren (E III 6 5673) mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (Ruzicka, Prelog, Battegay, Helv. 31 [1948] 1296, 1300).

Krystalle (aus A.); F: 270—271° [korr.]. $[\alpha]_D^{20}$: +97° [A.; c = 0,8]. UV-Absorptionsmaxima (A.): 240 m μ , 280 m μ und 320 m μ .



VIIa



VIIb

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{34}O_2$

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{34}O_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-16*ξ*-benzyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*β*-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16*ξ*-benzylgonen-(5), 3*β*-Hydroxy-16*ξ*-benzyl-androst-*(5)*-on-(17), 16*ξ*-benzyl-3*β*-hydroxyandrost-5-en-17-one $C_{26}H_{34}O_2$, Formel VIII (R = H), vom F: 171°.

B. Aus 3*β*-Hydroxy-16-[benzyliden-(*seqtrans*?)]-androst-*(5)*-on-(17) (F: 210° [S. 1597]) bei der Hydrierung mit Hilfe von Raney-Nickel (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949).

Krystalle; F: 170—171°. $[\alpha]_D$: +75° [$CHCl_3$; c = 1].

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{28}H_{36}O_3$.

(10*R*)-3*c*-Acetoxy-17-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-16*ξ*-benzyl-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*β*-Acetoxy-16*ξ*-benzyl-androst-*(5)*-on-(17), 3*β*-acetoxy-16*ξ*-benzyl-androst-5-en-17-one $C_{28}H_{36}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃) vom F: 171°.

B. Aus 3*β*-Hydroxy-16*ξ*-benzyl-androst-*(5)*-on-(17) (F: 171° [s. o.]) (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949).

F: 170—171°.

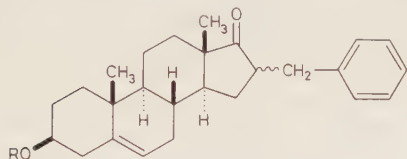
3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{26}H_{34}O_2$.

(10S)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(5H.8cH.9H.14H)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-5 α -gonan, 3 β -Hydroxy-16-[benzyliden-(ξ)]-5 α -androstanon-(17), 16- ξ -benzylidene-3 β -hydroxy-5 α -androstan-17-one $C_{26}H_{34}O_2$ vom F: 182°, vermutlich 3 β -Hydroxy-16-[benzyliden-(seqtrans)]-5 α -androstanon-(17), Formel IX (R = H).

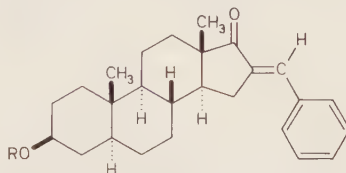
Bezüglich der Konfiguration an der C,C-Doppelbindung vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201, 2204.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(17) mit Benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol (Hirschmann, J. biol. Chem. 150 [1943] 363, 376).

Nadeln (aus Acn.); F: 181,5–182,5° [korr.] (Hi.).



VIII



IX

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{36}O_3$.

(10S)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(5H.8cH.9H.14H)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-5 α -androstanon-(17), 3 β -acetoxy-16- ξ -benzylidene-5 α -androstan-17-one $C_{28}H_{36}O_3$ vom F: 238°, vermutlich 3 β -Acetoxy-16-[benzyliden-(seqtrans)]-5 α -androstanon-(17), Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (Hirschmann, J. biol. Chem. 150 [1943] 363, 376).

Tafeln (aus Me.); F: 237–238°.

Bei der Behandlung mit CrO₃ in Essigsäure bei 60° und anschließenden Hydrolyse ist 3 β -Hydroxy-16.17-seco-5 α -androstan-disäure-(16.17) erhalten worden (Hi., l. c. S. 376).

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[3-nitro-benzyliden]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{33}NO_4$.

(10S)-3t-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-(5H.8cH.9H.14H)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-5 α -androstanon-(17), 3 α -hydroxy-16-(3-nitro- ξ -benzylidene)-5 α -androstan-17-one $C_{26}H_{33}NO_4$ vom F: 190°, vermutlich 3 α -Hydroxy-16-[3-nitro-benzyliden-(seqtrans)]-5 α -androstanon-(17), Formel X.

Bezüglich der Konfiguration an der C,C-Doppelbindung vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201, 2204.

B. Durch Behandeln von Androsteron (3 α -Hydroxy-5 α -androstanon-(17)) mit 3-Nitrobenzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (Wettstein, Miescher, Helv. 26 [1943] 631, 640).

Gelbliche Krystalle; F: 189–190° [korr.] (We., Mie.).

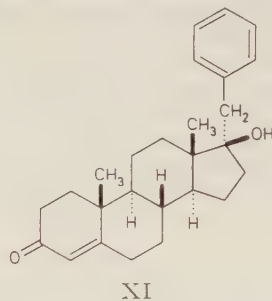
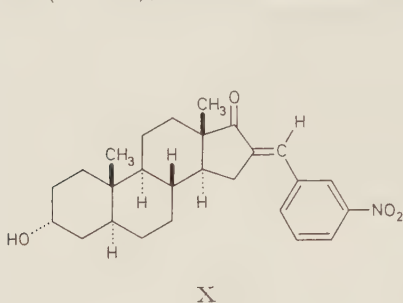
17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-benzyl-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-benzyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{34}O_2$.

(10R)-17c-Hydroxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-17t-benzyl-(8cH.9H.14H)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17 β -Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 α -benzyl-gon-4-en-(4), 17 β -Hydroxy-17 α -benzyl-androsten-(4)-on-(3), 17 α -Benzyl-testosteron, 17 α -benzyl-17 β -hydroxyandrost-4-en-3-one $C_{26}H_{34}O_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 17 α -Benzyl-androsten-(5)-diol-(3 β .17 β) (E III 6 5676) mit Brom in Essigsäure und anschließend mit CrO₃ in Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts in Methanol mit Zink-Pulver und Essigsäure (Fujii, Matsukawa, J. pharm.

Soc. Japan **56** [1936] 225; dtsch. Ref. S. 58; C. **1936** II 3305).

Prismen (aus Me.); F: 225° [korr.]. In Äthanol und Hexan schwer löslich.



12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{36}O_2$

2-Hydroxy-3-oxo-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroxy-1-cyclohexyl-1.3-dimesityl-propanon-(3) $C_{27}H_{36}O_2$, Formel I (X = H).

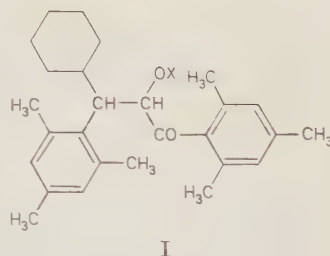
2-Hydroperoxy-3-oxo-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroperoxy-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroperoxy-1-cyclohexyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 3-cyclohexyl-2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethylpropiophenone $C_{27}H_{36}O_3$, Formel I (X = OH).

Opt.-inakt. **2-Hydroperoxy-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3)** $C_{27}H_{36}O_3$ vom F: 142°.

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als **2.3-Epidioxy-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3)** formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson*, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

B. In geringer Menge beim Erwärmen von **1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3)** mit Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther und Leiten von Sauerstoff durch eine gekühlte Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts in Petroläther (*Fuson, Maynert, Shenk*, Am. Soc. **67** [1945] 1939, 1940).

Nadeln (aus Ae. + Bzl. + PAe.); F: 141–142°.



13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{38}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-phenyl-propionyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-phenyl-propionyl]-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{38}O_2$.

(**10R**)-**3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[3-phenyl-propionyl]-(8cH.9tH.14tH)-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[3-phenyl-propionyl]-gonen-(5), 3β-Hydroxy-21-benzyl-pregnen-(5)-on-(20), 3β-Hydroxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20), 21-benzyl-3β-hydroxypregn-5-en-20-one** $C_{28}H_{38}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erhitzen von **3β-Acetoxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20)** mit $KHCO_3$ und wss. Methanol (*Marker et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 1282). Durch Hydrierung von **3β-Hydroxy-23t(?)phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20)** (F: 133° [S. 1598]) mit Hilfe von Raney-Nickel (*Velluz, Petit*, Bl. [5] **12** [1945] 949).

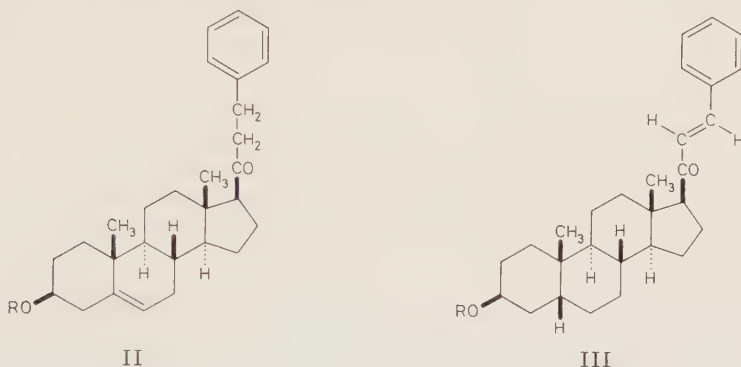
Krystalle (aus Me.) (*Ma. et al.*). F: 137–138° (*Ve., Pe.*), 135–136° (*Ma. et al.*). $[\alpha]_D^{25}$: +6,5° [$CHCl_3$; c = 1] (*Ve., Pe.*).

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-phenyl-propionyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{40}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[3-phenyl-propionyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-benzyl-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -Acetoxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20), 3 β -acetoxy-21-benzyl-pregn-5-en-20-one $C_{30}H_{40}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Hydroxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20) (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949). Durch Hydrierung von 3 β -Acetoxy-23t(?) -phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20) (F: 180–182° [S. 1598]) in Dioxan an Palladium/Bariumsulfat (Marker et al., Am. Soc. 64 [1942] 1282).

Krystalle (aus Me.) (Ma. et al.). F: 128–129° (Ma. et al.), 127–128° (Ve., Pe.). Über eine bei 143–145° schmelzende Modifikation s. Ma. et al.



3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{38}O_2$.

a) (10S)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[ξ -cinnamoyl]-(5cH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[ξ -cinnamoyl]-5 β -gonan, 3 β -Hydroxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 β -pregnanon-(20), 3 β -Hydroxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), 21- ξ -benzylidene-3 β -hydroxy-5 β -pregnan-20-one $C_{28}H_{38}O_2$ vom F: 179°, vermutlich 3 β -Hydroxy-23t-phenyl-21.24-dinor-5 β -chol-en-(22)-on-(20), Formel III (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-5 β -pregnanon-(20) (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1331; s. a. Fried, Linville, Elderfield, J. org. Chem. 7 [1942] 362, 367, 370) oder von 3 β -Acetoxy-5 β -pregnanon-(20) (Parke, Davis & Co., U.S.P. 2376708 [1940]) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol.

Krystalle (aus Acn.) (Ma., Wi.; Parke, Davis & Co.). F: 179° (Ma., Wi.; Parke, Davis & Co.), 169–174° (Fr., Li., El.).

Beim Behandeln mit CrO₃ (8 Mol) in Essigsäure bei Raumtemperatur entsteht 23t(?) -Phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen(22)-dion-(3.20) (F: 214° [E III 7 4204]) (Ma., Wi.).

b) (10S)-3t-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[ξ -cinnamoyl]-(5cH.8cH.9tH.14tH)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 α -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[ξ -cinnamoyl]-5 β -gonan, 3 α -Hydroxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 β -pregnanon-(20), 3 α -Hydroxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), 21- ξ -benzylidene-3 α -hydroxy-5 β -pregnan-20-one $C_{28}H_{38}O_2$ vom F: 232°, vermutlich 3 α -Hydroxy-23t-phenyl-21.24-dinor-5 β -chol-en-(22)-on-(20), Formel IV (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 α -Hydroxy-5 β -pregnanon-(20) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1330).

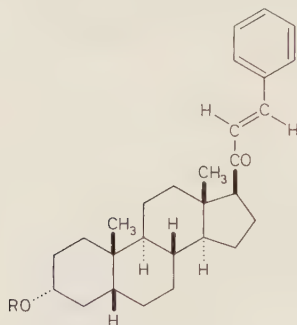
Krystalle (aus A.); F: 230–232° (Mar., Wi.), 228–230° (Hoehn, Mason, Am. Soc. 62 [1940] 569). [α]_D²⁵_{540,1}: +181° [A.] (Hoehn, Mason). In Aceton und Äther schwer löslich (Mar., Wi.).

Beim Behandeln mit CrO₃ (4 Mol) in wasserhaltiger Essigsäure bei Raumtemperatur entsteht 23t(?) -Phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-dion-(3.20) (F: 214° [E III 7 4204]) (Mar., Wi.).

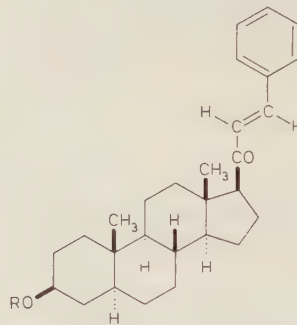
c) (10*S*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[ξ -cinnamoyl]-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[ξ -cinnamoyl]-5 α -gonan, 3 β -Hydroxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 α -pregnanon-(20), 3 β -Hydroxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 α -cholen-(22)-on-(20), 21- ξ -benzylidene-3 β -hydroxy-5 α -pregnan-20-one $C_{28}H_{38}O_2$ vom F: 187°, vermutlich 3 β -Hydroxy-23*t*-phenyl-21.24-dinor-5 α -cholen-(22)-on-(20), Formel V (R = H).

B. Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-5 α -pregnanon-(20) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1331).

Krystalle (aus Me.); F: 185–187°.



IV



V

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{30}H_{40}O_3$.

a) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[ξ -cinnamoyl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 β -pregnanon-(20), 3 β -Acetoxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), 3 β -acetoxy-21- ξ -benzylidene-5 β -pregnan-20-one $C_{30}H_{40}O_3$ vom F: 175°, vermutlich 3 β -Acetoxy-23*t*-phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-23*t*(?)-phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20) (F: 179° [S. 1551]) mit Acetanhydrid (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1331; Fried, Linville, Elderfield, J. org. Chem. 7 [1942] 362, 370).

Krystalle (aus Acn.) (Ma., Wi.). F: 175° (Ma., Wi.), 172–174° [korr.] (Fr., Li., El.).

Beim Erwärmen mit CrO₃ (8 Mol) in Essigsäure ist 3 β -Acetoxy-5 β -androstan-carbon-säure-(17 β) erhalten worden (Fr., Li., El.).

b) (10*S*)-3*t*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[ξ -cinnamoyl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 α -Acetoxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 β -pregnanon-(20), 3 α -Acetoxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), 3 α -acetoxy-21- ξ -benzylidene-5 β -pregnan-20-one $C_{30}H_{40}O_3$ vom F: 152°, vermutlich 3 α -Acetoxy-23*t*-phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20), Formel IV (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 α -Hydroxy-23*t*(?)-phenyl-21.24-dinor-5 β -cholen-(22)-on-(20) (F: 232° [S. 1551]) mit Acetanhydrid (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1330).

Tafeln (aus Acn.); F: 152°.

Beim Erwärmen mit CrO₃ (8 Mol) in Essigsäure ist 3 α -Acetoxy-5 β -androstan-carbon-säure-(17 β) erhalten worden.

c) (10*S*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[ξ -cinnamoyl]-(5*tH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5 α -pregnanon-(20), 3 β -Acetoxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-5 α -cholen-(22)-on-(20), 3 β -acetoxy-21- ξ -benzylidene-5 α -pregnan-20-one $C_{30}H_{40}O_3$ vom F: ca. 214°, vermutlich 3 β -Acetoxy-23*t*-phenyl-21.24-dinor-5 α -cholen-(22)-on-(20), Formel V (R = CO-CH₃).

B. Neben dem unter d) beschriebenen Stereoisomeren beim 20-stdg. Behandeln von 3 β -Acetoxy-5 α -pregnanon-(20) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol bei 20–30° unter Luftausschluss und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Koechlin, Reichstein, Helv. 27 [1944] 549, 557, 564). Aus 3 β -Hydroxy-23*t*(?)-phenyl-21.24-dinor-5 α -cholen-(22)-on-(20) (F: 187° [s. o.]) und Acetanhydrid (Marker, Wittle, Am. Soc. 61 [1939] 1329, 1331).

Krystalle (aus Bzl. + Ae.), F: 211—214° (*Koe., Rei.*); Krystalle (aus Me.), F: 207° bis 209° (*Ma., Wi.*). $[\alpha]_D^{20}$: +75,5° [Dioxan; c = 1,3] (*Koe., Rei.*).

Beim Erwärmen mit CrO₃ (7 Mol) in wasserhaltiger Essigsäure entsteht 3β-Acetoxy-5α-androstan-carbonsäure-(17β) (*Ma., Wi.*). Beim Erwärmen mit PCl₅ in Benzol, Einleiten von Ozon in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Chloroform, Behandeln des vom Chloroform befreiten Reaktionsgemisches mit Zink-Pulver und Essigsäure und Erwärmen des danach isolierten Reaktionsprodukts mit methanol. KOH ist 3β-Hydroxy-5α-androstanon-(17) erhalten worden (*Koe., Rei.*).

d) (10S)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17ξ-[ξ-cinnamoyl]-(5H.8cH.9H.14H)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-21-[benzyliden-(ξ)]-5α.17ξH-pregnanon-(20), 3β-Acetoxy-23ξ-phenyl-21.24-dinor-5α.17ξH-cholen-(22)-on-(20), 3β-acetoxy-21-ξ-benzylidene-5α.17ξH-pregnan-20-one C₃₀H₄₀O₃ vom F: 152°.

Bezüglich der Konfiguration s. *Koechlin, Reichstein, Helv.* 27 [1944] 549, 557 Anm. 2. B. s. bei dem unter c) beschriebenen Stereoisomeren.

Prismen (aus Ae. + PAe.); F: 150—152° (*Koe., Rei.*, l. c. S. 564). $[\alpha]_D^{20}$: +56,5° [Dioxan; c = 1,5].

Überführung in 3β-Hydroxy-5α-androstanon-(17) nach dem gleichen Verfahren wie bei dem unter c) beschriebenen Stereoisomeren: *Koe., Rei.*

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₈H₃₈O₂.

a) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-(8cH.9H.14H)-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[(R)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-gonen-(5), 3β-Hydroxy-20α_F-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), (20R)-3β-Hydroxy-20-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), 3β-Hydroxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(21), 3β-hydroxy-20α_F-methyl-21-phenylpregn-5-en-21-one C₂₈H₃₈O₂, Formel VI (R = H).

B. In geringer Menge beim Erwärmen einer Lösung des unter b) beschriebenen Stereoisomeren in Benzol mit methanol. KOH sowie beim Behandeln von 3β-Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit methanol. KOH (*Cole, Julian, Am. Soc.* 67 [1945] 1369, 1372).

Nadeln (aus Acn.); F: 200—202°. $[\alpha]_D^{20}$: -47° [CHCl₃; c = 1].

b) (10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(S)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-(8cH.9H.14H)-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Hydroxy-10.13-dimethyl-17β-[(S)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-gonen-(5), 3β-Hydroxy-20β_F-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), (20S)-3β-Hydroxy-20-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), 3β-Hydroxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3β-hydroxy-20β_F-methyl-21-phenylpregn-5-en-21-one C₂₈H₃₈O₂, Formel VII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3β-Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22) mit Na₂CO₃, Wasser, Methanol und Benzol (*Cole, Julian, Am. Soc.* 67 [1945] 1369, 1372).

Prismen (aus Bzl.); F: 192—193°. $[\alpha]_D^{20}$: -8° [CHCl₃; c = 4,5].

Bei 10-stdg. Erwärmen einer Lösung mit methanol. KOH erfolgt teilweise Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere. Beim Erhitzen mit Cyclohexanon und Aluminium-*tert*-butylat in Toluol entsteht 22-Phenyl-23.24-dinor-cholen-(4)-dion-(3.22). Beim Erwärmen mit Natrium und Propanol-(1) bildet sich (22S)-22-Phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-diol-(3β.22) (E III 6 5676).

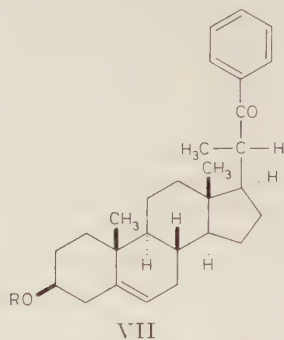
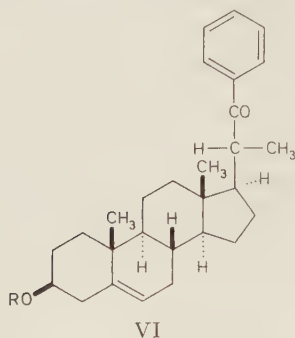
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₃₀H₄₀O₃.

a) (10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-(8cH.9H.14H)-Δ⁵-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3β-Acetoxy-20α_F-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), 3β-Acetoxy-21-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(21), 3β-acetoxy-20α_F-methyl-21-phenylpregn-5-en-21-one C₃₀H₄₀O₃, Formel VI (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3β-Hydroxy-21-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(21) mit

Acetanhydrid (Cole, Julian, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1372).

Krystalle; F: 212–213°. $[\alpha]_D^{25}$: -43° [$CHCl_3$; $c = 1,2$].



b) (10*R*)-3*c*-Acetoxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-20 β_F -methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21), 3 β -Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -acetoxy-20 β_F -methyl-21-phenylpregn-5-en-21-one $C_{30}H_{40}O_3$, Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von 3 β -Acetoxy-23.24-dinor-cholen-(5)-säure-(22)-chlorid mit Diphenylcadmium oder Phenylzinkchlorid in Äther und Benzol (Cole, Julian, Am. Soc. **67** [1945] 1369, 1372).

Krystalle (aus Acn.); F: 221°. $[\alpha]_D^{25}$: -14° [$CHCl_3$; $c = 1,3$] (Cole, Ju.).

Bei 10-stdg. Behandeln mit methanol. KOH sind geringe Mengen 3 β -Hydroxy-21-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(21) erhalten worden (Cole, Ju.). Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Chloroform entsteht 5.6 β -Dibrom-3 β -acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-5 α -cholanon-(22) (F: 171° [S. 1440]) (Cole, Ju., l. c. S. 1372). Aus dem bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel erhaltenen Gemisch von (22*S*)-3 β -Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-ol-(22) und (22*R*)-3 β -Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-ol-(22) ist ein (22*E*)-3 β -Acetoxy-22-phenyl-23.24-dinor-cholen-(5)-ol-(22) vom F: 238° [E III 6 5678] isoliert worden (Wieland, Miescher, Helv. **32** [1949] 1764, 1765). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Toluol, Erwärmen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 95° und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Essigsäure bildet sich 3 β -Acetoxy-20-methyl-21.21-diphenyl-pregnadien-(5.20) (E III 6 3799) (Cole, Ju.).

14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{42}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{30}H_{42}O_2$.

(10*R*)-3*c*-Hydroxy-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(8*cH*.9*tH*.14*tH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-24-phenyl-cholen-(5)-on-(24), 3 β -hydroxy-24-phenylchol-5-en-24-one $C_{30}H_{42}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Formyloxy-cholen-(5)-säure-(24)-chlorid mit Diphenylcadmium in Äther und Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit methanol. NaOH oder äthanol. KOH (Hoehn, Moffett, Am. Soc. **67** [1945] 740, 742; Levin et al., Am. Soc. **70** [1948] 2958, 2960). Durch 2-tägiges Erwärmen von 3 β -Formyloxy-cholen-(5)-säure-(24)-amid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Le. et al.).

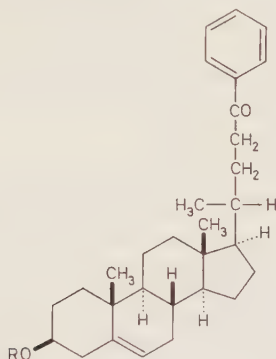
Krystalle (aus A.); F: 129–134° (Hoehn, Mo.). $[\alpha]_D^{25}$: -30° [Dioxan; $c = 1$] (Hoehn, Mo.).

3-Formyloxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{42}O_3$.

(10*R*)-3c-Formyloxy-10*r*.13c-dimethyl-17c-[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Formyloxy-24-phenyl-cholen-(5)-on-(24), 3 β -(formyloxy)-24-phenylchol-5-en-24-one $C_{31}H_{42}O_3$, Formel VIII (R = CHO).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-24-phenyl-cholen-(5)-on-(24) mit Ameisensäure (Hoehn, Moffett, Am. Soc. 67 [1945] 740, 742; s. a. Levin *et al.*, Am. Soc. 70 [1948] 2958, 2960).

Krystalle (aus HCOOH oder Acn.); F: 150–153° (Hoehn, Mo.), 150–153° [korr.] (Le. *et al.*). $[\alpha]_D^{25}$: –32,5° [Dioxan; c = 1] (Hoehn, Mo.).



VIII

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{32}H_{44}O_3$.

(10*R*)-3c-Acetoxy-10*r*.13c-dimethyl-17c-[(*R*)-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Acetoxy-24-phenyl-cholen-(5)-on-(24), 3 β -acetoxy-24-phenylchol-5-en-24-one $C_{32}H_{44}O_3$, Formel VIII (R = CO-CH₃).

B. Aus 3 β -Hydroxy-24-phenyl-cholen-(5)-on-(24) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Essigsäure (Hoehn, Moffett, Am. Soc. 67 [1945] 740, 742; Levin *et al.*, Am. Soc. 70 [1948] 2958, 2960) sowie durch Behandeln mit Acetanhydrid und Pyridin (Le. *et al.*).

Krystalle (aus Acn.) (Le. *et al.*). F: 158–159,5° [korr.] (Le. *et al.*), 157–158° (Hoehn, Mo.). $[\alpha]_D^{25}$: –30° [Dioxan; c = 1] (Hoehn, Mo.).

Beim Erhitzen mit Aluminiumisopropylat in Toluol und anschliessend mit Isopropylalkohol sowie beim Behandeln mit LiAlH₄ in Äther unter Stickstoff sind die beiden (24*E*)-24-Phenyl-cholen-(5)-diole-(3 β .24) vom F: 217° bzw. vom F: 186° (E III 6 5679, 5680) erhalten worden (Le. *et al.*).

15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{31}H_{44}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{31}H_{44}O_2$.

(10*R*)-3c-Hydroxy-10*r*.13c-dimethyl-17c-[(*S*)-2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]-(8*cH*.9*iH*.14*iH*)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(*S*)-2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-20 β_F -methyl-21-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pregnen-(5)-on-(21), (20*S*)-3 β -Hydroxy-20-methyl-21-mesityl-pregnen-(5)-on-(21), 3 β -Hydroxy-22-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-23.24-dinor-cholen-(5)-on-(22), 3 β -hydroxy-21-mesityl-20 β_F -methylpregn-5-en-21-one $C_{31}H_{44}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Acetoxy-22-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-23.24-dinor-cholen-(5)-

Nadeln (aus Acn.); F: 211–212°. $[\alpha]_D^{28}$: -62° [CHCl_3 ; c = 0,7].
Benzoyl-Derivat (F: 154–156°): *Cole, Ju.*

 Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{33}H_{46}O_3$

5-en-21-one $C_{33}H_{46}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

cholen-(5)-on-(22) mit Acetanhydrid (Cole, *Ju.*, l. c. S. 1375).

Nadeln (aus Acn.); F: 169–170°. $[\alpha]_{\text{D}}^{29}$: -54° $[\text{CHCl}_3; c = 0,8]$.

[*Blazek*]

10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$

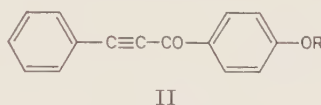
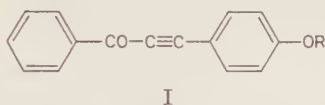
3-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propin-(1), 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propin-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}O_2$, Formel I ($R = H$).

3-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(1), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)propiolophenone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel I ($R = CH_3$) (E I 583; E II 230; dort auch als [4-Methoxy-phenyl]-benzoyl-acetylen bezeichnet).

B. Durch Eintragen von wss. KOH in eine siedende Lösung von 2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (S. 1466) in wss. Aceton (*Bickel*, Am. Soc. **69** [1947] 2134).

F: 81° .

Überführung in 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propandion-(1.3) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit methanol. KOH und mit Säure: *Bi*.



1-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propin-(2), 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) $C_{15}H_{10}O_2$, Formel II ($R = H$).

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(2), 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1), 4'-methoxy-3-phenylpropiolophenone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (H 199; E I 583; E II 230; dort auch als Phenyl-anisoyl-acetylen bezeichnet).

B. Aus Phenylpropiolsäure-chlorid und Anisol (*v. Auwers, Seyfried*, A. **484** [1930] 178, 204; vgl. H 199). Durch Eintragen von wss. KOH in eine siedende Lösung von 2-Brom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: $105-107^\circ$ [E II 8 221]) in wss. Aceton (*Bickel*, Am. Soc. **69** [1947] 2134).

F: 100° (*v. Au., Sey.*), 99° (*Bi.*).

Überführung in 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propandion-(1.3) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konz. Schwefelsäure und mit Eis sowie durch aufeinanderfolgende Behandlung mit methanol. KOH und mit Säure: *Bi*.

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propin-(2), 3-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1), 4'-ethoxy-3-phenylpropiolophenone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von Phenylpropiolsäure-chlorid mit Phenetol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*v. Hornstein*, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern **3** [1923] 75, 77).

Prismen (aus A.); F: $58-59^\circ$.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Hydroxy-1-oxo-2-phenyl-inden, 3-Hydroxy-2-phenyl-indenon-(1) $C_{15}H_{10}O_2$, Formel III ($R = H$), s. E III 7 4100.

3-Methoxy-1-oxo-2-phenyl-inden, 3-Methoxy-2-phenyl-indenon-(1), 3-methoxy-2-phenyl-inden-1-one $C_{16}H_{12}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Einleiten von Diazomethan in eine methanol. Lösung von 2-Phenyl-indandion-(1.3) (3-Hydroxy-2-phenyl-indenon-(1) [E III 7 4100]) (*Hantzsch, Czapp*, Z. physik. Chem. [A] **146** [1930] 131, 132, 138).

Gelb. F: 78° . UV-Spektren (A. und Ae.): *Ha., Cz.*, l. c. S. 141. In Äther leicht löslich, in Benzol löslich, in Petroläther schwer löslich.

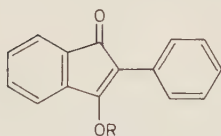
2-Hydroxy-1-oxo-3-phenyl-inden, 2-Hydroxy-3-phenyl-indenon-(1) $C_{15}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H), s. E III 7 4098.

2-Methoxy-1-oxo-3-phenyl-inden, 2-Methoxy-3-phenyl-indenon-(1), *2-methoxy-3-phenyl-inden-1-one* $C_{16}H_{12}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

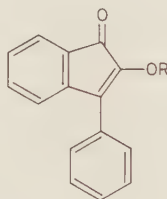
B. Durch Behandeln von (±)-1-Phenyl-indandion-(2.3) (2-Hydroxy-3-phenyl-indenon-(1) [E III 7 4098]) mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (Koelsch, Am. Soc. **58** [1936] 1321, 1323; vgl. E Cary, A. ch. [12] **3** [1948] 445, 455).

Rote Krystalle (aus Me.); F: 67–68° (Koe.), 67° (Ec.). Bei 20 Torr destillierbar (Koe.). UV-Spektrum (Cyclohexen): Koelsch, Hochmann, J. org. Chem. **3** [1938] 503.

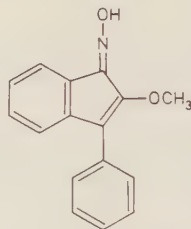
An der Luft nicht beständig (Koe.; Ec.). Beim Behandeln mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 2-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3) (F: 96–98°) (Koe.).



III



IV



V

2-Methoxy-1-hydroxyimino-3-phenyl-inden, 2-Methoxy-3-phenyl-indenon-(1)-oxim, *2-methoxy-3-phenylinden-1-one oxime* $C_{16}H_{13}NO_2$, Formel V.

B. Aus 2-Methoxy-3-phenyl-indenon-(1) (Koelsch, Am. Soc. **58** [1936] 1321, 1324). Orangefarbene Krystalle; F: 184–186°.

An der Luft beständig.

2-Hydroxy-1-formyl-phenanthren, 2-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(1), *2-hydroxy-phenanthrene-1-carbaldehyde* $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VI (R = H).

B. Durch Behandeln von Phenanthrol-(2) in Benzol mit Cyanwasserstoff und AlCl₃ unter Einleiten von HCl, anfangs bei 0°, zuletzt bei 45°, und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2984).

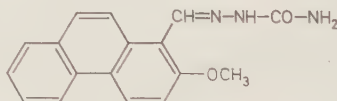
Nadeln (aus Toluol oder aus CHCl₃ + Me.); F: 172–173°.

Überführung in Phenanthrendiol-(1.2) durch Behandlung einer Lösung in Pyridin mit wss. H₂O₂ und wss. KOH: Mo., Bu., l. c. S. 2988.

Phenylimin (F: 160–161°): Mo., Bu., l. c. S. 2984.



VI



VII

2-Methoxy-1-formyl-phenanthren, 2-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(1), *2-methoxy-phenanthrene-1-carbaldehyde* $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-phenanthren mit N-Methyl-formanilid und POCl₃ (Wood et al., Am. Soc. **63** [1941] 1334). Durch Behandeln von 2-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(1) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2984).

Krystalle (aus A.); F: 160° (Mo., Bu.).

Beim Einleiten von HCl und H₂S in eine Lösung in Benzol und Äthylacetat entsteht polymerer 2-Methoxy-phenanthren-thiocarbaldehyd-(1) (Krystalle [aus Toluol]; F: 271°), der durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver auf 275° in *trans*(?) 1.2-Bis-[2-methoxy-phenanthryl-(1)]-äthylen (E III 6 6008) übergeführt wird (Wood et al.).

2-Methoxy-1-semicarbazonomethyl-phenanthren, 2-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon, 2-methoxyphenanthrene-1-carbaldehyde semicarbazone $C_{17}H_{15}N_3O_2$, Formel VII.

B. Aus 2-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(1) (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Rötliche Nadeln (aus A.), die je nach der Art des Erhitzens zwischen 300° und 315° schmelzen.

1-Hydroxy-2-formyl-phenanthren, 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2), 1-hydroxyphenanthrene-2-carbaldehyde $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VIII.

B. Aus $(\pm)$ -1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) (1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren) beim Behandeln von Lösungen in Äthanol. Natriumäthylat (*Cook, Thomson, Soc. 1945 395, 396, 398*) oder in methanol. Natriummethyllat (*Wilds, Djerassi, Am. Soc. 68 [1946] 1715—1717*) mit Luft.

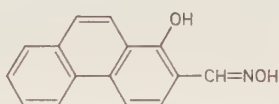
Gelbe Krystalle (aus PAe. oder wss. A.); F: $127—128^\circ$ [korr.] (*Wi., Dj.*), $125—127^\circ$ (*Cook, Th.*).

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Wi., Dj.*).

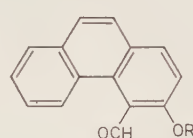
Ein Präparat (gelbe Nadeln [aus Ae. + Pentan]; F: $128—129^\circ$ [korr.]; mit $FeCl_3$ in wss. Dioxan unter Grünfärbung reagierend), in dem vermutlich ebenfalls 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2) vorgelegen hat, ist neben anderen Verbindungen beim 14-stdg. Behandeln von $(\pm)$ -1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) mit Perjodsäure in wss. Dioxan bei 18° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zinkpulver und Essigsäure erhalten worden (*Meyer, Reichstein, Pharm. Acta Helv. 19 [1944] 127, 137, 144*).



VIII



IX



X

1-Hydroxy-2-formohydroximoyl-phenanthren, 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2)-oxim, 1-hydroxyphenanthrene-2-carbaldehyde oxime $C_{15}H_{11}NO_2$, Formel IX.

B. Aus 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2) (*Cook, Thomson, Soc. 1945 395, 398; Wilds, Djerassi, Am. Soc. 68 [1946] 1715, 1718*).

Braune Nadeln (aus PAe. oder aus PAe. + Acn.); F: $189—191^\circ$ [korr.; Zers.] (*Wi., Dj.*), $188—189^\circ$ (*Cook, Th.*).

3-Hydroxy-4-formyl-phenanthren, 3-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(4), 3-hydroxyphenanthrene-4-carbaldehyde $C_{16}H_{10}O_2$, Formel X ($R = H$) (E I 583).

Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther ist [3-Hydroxy-phenanthryl-(4)]-oxiran erhalten worden (*Cook, Thomson, Soc. 1945 395, 399*).

3-Methoxy-4-formyl-phenanthren, 3-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4), 3-methoxyphenanthrene-4-carbaldehyde $C_{16}H_{12}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Nadeln (aus Me.); F: 80° .

3-Acetoxy-4-formyl-phenanthren, 3-Acetoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4), 3-acetoxyphenanthrene-4-carbaldehyde $C_{17}H_{12}O_3$, Formel X ($R = CO-CH_3$).

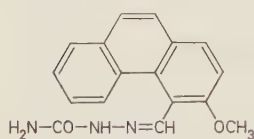
B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Krystalle (aus wss. Me.); F: $98—99^\circ$.

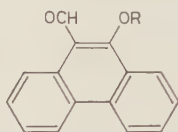
3-Methoxy-4-semicarbazonomethyl-phenanthren, 3-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) *3-methoxyphenanthrene-4-carbaldehyde semicarbazone* $C_{17}H_{15}N_3O_2$, Formel XI.

B. Aus 3-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

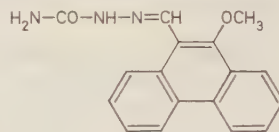
Krystalle (aus Dioxan); F: $237-239^\circ$ [Zers.]. In siedendem Äthanol schwer löslich.



XI



XII



XIII

10-Hydroxy-9-formyl-phenanthren, 10-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(9), *10-hydroxyphenanthrene-9-carbaldehyde* $C_{15}H_{10}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Behandeln von Phenanthrol-(9) in Benzol mit Cyanwasserstoff und $AlCl_3$ unter Einleiten von HCl und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: $133-134^\circ$.

Überführung in Phenanthrendiol-(9.10) durch Behandlung einer Lösung in Pyridin mit wss. H_2O_2 und wss. KOH sowie Überführung in Phenanthren-chinon-(9.10) durch Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure: *Mo., Bu., l. c. S. 2988*.

Phenylimin (F: $160-161^\circ$): *Mo., Bu., l. c. S. 2984*.

10-Methoxy-9-formyl-phenanthren, 10-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(9), *10-methoxyphenanthrene-9-carbaldehyde* $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 10-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(9) mit Dimethylsulfat und wss. KOH (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: $79-81^\circ$.

10-Methoxy-9-semicarbazonomethyl-phenanthren, 10-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(9)-semicarbazon, *10-methoxyphenanthrene-9-carbaldehyde semicarbazone* $C_{17}H_{15}N_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus 10-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(9) (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2984*).

Gelbe Nadeln (aus wss. A.); F: 211° .

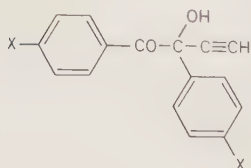
2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$

α -Hydroxy- α' -oxo- α -äthynyl-bibenzyl, 2-Hydroxy-1-oxo-1.2-diphenyl-butin-(3), 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butin-(3)-on-(1), α -Äthynyl-benzoin $C_{16}H_{12}O_2$, Formel I (X = H).

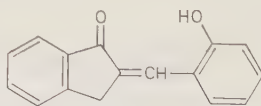
($\pm$)-4.4'-Dibrom- α -hydroxy- α' -oxo- α -äthynyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1-oxo-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-butin-(3), ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-butin-(3)-on-(1), ($\pm$)-4'-bromo-2-(p-bromophenyl)-2-hydroxybut-3-ynophenone $C_{16}H_{10}Br_2O_2$, Formel I (X = Br).

B. Neben 2.5-Dihydroxy-1.2.5.6-tetrakis-[4-brom-phenyl]-hexin-(3)-dion-(1.6) (F: 232°) beim Behandeln von Äthynylen-bis-magnesiumbromid mit 4.4'-Dibrom-benzil in Chloroform (*Kleinfeller, B. 72 [1939] 249, 255*).

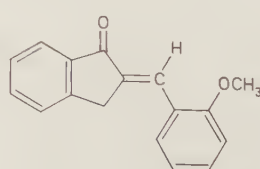
Gelbe Blättchen (aus Bzl.); F: 208° .



I



II



III

1-Oxo-2-[2-hydroxy-benzyliden]-indan, 2-[2-Hydroxy-benzyliden]-indanon-(1), 2-Salicyliden-indanon-(1) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel II (vgl. H 199).

1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden]-indan, 2-[2-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1), 2-(2-methoxybenzylidene)indan-1-one $C_{17}H_{14}O_2$.

2-[2-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) $C_{17}H_{14}O_2$ vom F: 133° , vermutlich **2-[2-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-indanon-(1)**, Formel III.

Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201, 2205.

B. Durch Erwärmen von Indanon-(1) mit 2-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. NaOH (Pfeiffer, Milz, B. **71** [1938] 272, 274, 277).

Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Me.); F: 133° (Pf., Milz). In Chloroform und Pyridin leicht löslich, in Essigsäure, Benzol und Äther löslich (Pf., Milz).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotorangefarbene Lösung erhalten (Pf., Milz).

Verbindung mit Perchlorsäure $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$. Rote Krystalle; F: ca. 200° bis 205° [nach Sintern] (Pf., Milz).

1-Oxo-2-[3-hydroxy-benzyliden]-indan, 2-[3-Hydroxy-benzyliden]-indanon-(1) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel IV (vgl. H 200).

1-Oxo-2-[3-methoxy-benzyliden]-indan, 2-[3-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1), 2-(3-methoxybenzylidene)indan-1-one $C_{17}H_{14}O_2$.

2-[3-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) $C_{17}H_{14}O_2$ vom F: 142° , vermutlich **2-[3-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-indanon-(1)**, Formel V.

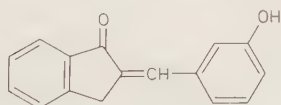
Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201, 2205.

B. Durch Erwärmen von Indanon-(1) mit 3-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (Pfeiffer, Milz, B. **71** [1938] 272, 274, 278).

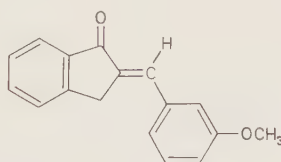
Nadeln (aus Me.); F: 142° (Pf., Milz). In Chloroform und Pyridin leicht löslich, in Essigsäure, Benzol und Äther löslich (Pf., Milz).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangegelbe Lösung erhalten (Pf., Milz).

Verbindung mit Perchlorsäure $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$. Orangefarbene Krystalle; F: ca. 190 – 195° [nach Sintern] (Pf., Milz).



IV



V

1-Oxo-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indan, 2-[4-Hydroxy-benzyliden]-indanon-(1) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VI.

1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden]-indan, 2-[4-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1), 2-(4-methoxybenzylidene)indan-1-one $C_{17}H_{14}O_2$.

2-[4-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) $C_{17}H_{14}O_2$ vom F: 141° , vermutlich **2-[4-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-indanon-(1)**, Formel VII (E I 583).

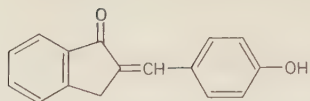
Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201, 2205.

B. Durch Erwärmen von Indanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (Pfeiffer, Milz, B. **71** [1938] 272, 274, 278).

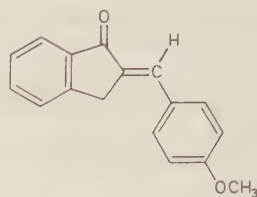
Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Me.); F: 141° (Pf., Milz). In Chloroform und Pyridin leicht löslich, in Essigsäure, Benzol und Äther löslich (Pf., Milz).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotorangefarbene Lösung erhalten (Pf., Milz).

Verbindung mit Perchlorsäure $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$. Rote Krystalle; F: 206° bis 209° [nach Sintern] (Pf., Milz).



VI



VII

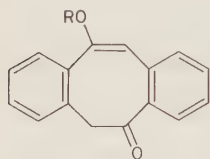
11-Hydroxy-5-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten, 11-Hydroxy-6*H*-dibenzo[*a,e*]cyclooctenon-(5) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VIII ($R = H$), s. 5.11-Dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten (E III 7 4128).

11-Acetoxy-5-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten, 11-Acetoxy-6*H*-dibenzo[*a,e*]cyclooctenon-(5), 11-acetoxydibenzo[*a,e*]cycloocten-5(6*H*)-one $C_{18}H_{14}O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

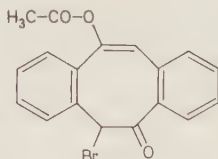
B. Durch Erhitzen von 5.11-Dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (*Wawzonek*, Am. Soc. **62** [1940] 745, 746, 748).

Tafeln (aus A.); F: 138–139°.

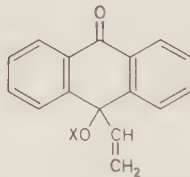
Beim Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure entsteht α -Oxo-bibenzyl-dicarbonsäure-(2.2'). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure bildet sich 5.11-Diacetoxy-dibenzo[*a,e*]cycloocten.



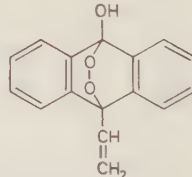
VIII



IX



X



XI

($\pm$)-6-Brom-11-acetoxy-5-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten, ($\pm$)-6-Brom-11-acetoxy-6*H*-dibenzo[*a,e*]cyclooctenon-(5), ($\pm$)-11-acetoxy-6-bromodibenzo[*a,e*]cycloocten-5(6*H*)-one $C_{18}H_{13}BrO_3$, Formel IX.

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, von *Wawzonek* (Am. Soc. **62** [1940] 745, 746) ursprünglich als 12-Brom-11-acetoxy-5-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten ($C_{18}H_{13}BrO_3$) formulierten Verbindung zu (*Yates, Lewars*, Chem. Commun. **1967** 622).

B. Durch 12-stdg. Behandeln von 11-Acetoxy-5-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten mit Brom (2 Mol) in Essigsäure (*Wa.*, l. c. S. 749; s. a. *Ya., Le.*).

Krystalle (aus Bzl.) (*Wa.*, l. c. S. 749). F: 229–229,5° (*Ya., Le.*), 219–223° [Zers.] (*Wa.*).

Beim 36-stdg. Behandeln mit Brom (Überschuss) in Chloroform, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. äthanol. NH_3 und Sublimieren des danach erhaltenen Reaktionsprodukts entsteht 5.11-Dioxo-5.11-dihydro-indeno[1.2-*c*]isochromen (*Wa.*; vgl. *Ya., Le.*). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure bildet sich 6-Brom-5.11-diacetoxy-dibenzo[*a,e*]cycloocten (*Wa.*).

9-Hydroxy-10-oxo-9-vinyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-vinyl-anthron $C_{16}H_{12}O_2$, Formel X ($X = H$).

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-vinyl-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-vinyl-anthron, 10-hydroperoxy-10-vinylanthrone $C_{16}H_{12}O_3$, Formel X ($X = OH$), und 10-Hydroxy-9-vinyl-9,10-dihydro-9,10-epidioxo-anthracen, 10-Vinyl-10*H*-9,10-epidioxo-anthracenol-(9), 10-vinyl 9,10-epidioxoanthracen-9(10*H*)-ol $C_{16}H_{12}O_3$, Formel XI.

Eine nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (Bl. **1948** 804) als 10-Hydroperoxy-10-vinyl-

anthron zu formulierende Verbindung (Krystalle [aus Ae. + PAe.]; F: 112—117° [Zers.; nicht rein]) ist in geringer Menge beim Erwärmen von 10-Acetoxy-9-vinyl-anthracen mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln einer Lösung des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts in Äther mit Sauerstoff erhalten worden (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. **67** [1945] 1724, 1725).

2-Hydroxy-1-acetyl-phenanthren, 1-[2-Hydroxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-hydroxy-phenanthryl-(1)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

2-Methoxy-1-acetyl-phenanthren, 1-[2-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[2-methoxy-phenanthryl-(1)]-keton, 2-methoxy-1-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

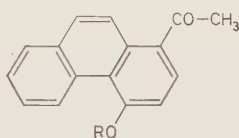
B. Als Hauptprodukt neben einem 2-Methoxy-x-acetyl-phenanthren $C_{17}H_{14}O_2$ (Nadeln [aus A.], F: 132—133°; Semicarbazon $C_{18}H_{17}N_3O_2$, Krystalle [aus A.], F: 223°) bei 20-stdg. Behandeln von 2-Methoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° (*Mosettig, Burger*, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986—2988). In mässiger Ausbeute bei der Behandlung von 2-Acetoxy-phenanthren mit $AlBr_3$ in Nitrobenzol und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Diazomethan (*Mo., Bu.*, l. c. S. 2983, 2987).

Blättchen (aus Me.); F: 175—176°.

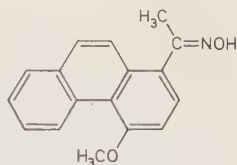
Überführung in 2-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) mit Hilfe von NaOCl: *Mo., Bu.*, l. c. S. 2987.



XII



XIII



XIV

4-Hydroxy-1-acetyl-phenanthren, 1-[4-Hydroxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-hydroxy-phenanthryl-(1)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = H).

4-Methoxy-1-acetyl-phenanthren, 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[4-methoxy-phenanthryl-(1)]-keton, 4-methoxy-1-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, von *Duval, Mosettig* (Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2411) als 4-Methoxy-x-acetyl-phenanthren bezeichneten Verbindung zu (*Barnes, Manganelli*, Am. Soc. **74** [1952] 5826).

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 4-Methoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° (*Du., Mo.*).

Nadeln (aus A.); F: 122,5—123,5° (*Du., Mo.*).

Überführung in 4-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit wss. NaOCl: *Du., Mo.*, l. c. S. 2413.

4-Methoxy-1-acetohydroximoyl-phenanthren, 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[4-methoxy-phenanthryl-(1)]-keton-oxim, 4-methoxy-1-phenanthryl methyl ketone oxime $C_{17}H_{15}NO_2$, Formel XIV.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1) (*Duval, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2413).

Nadeln (aus A.); F: 190—191° [Zers.].

6-Hydroxy-1-acetyl-phenanthren, 1-[6-Hydroxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-phenanthryl-(1)]-keton, 6-hydroxy-1-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel I (R = H), und **6-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren, 1-[6-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-phenanthryl-(2)]-keton, 6-hydroxy-2-phenanthryl methyl ketone** $C_{16}H_{12}O_2$, Formel II (R = H).

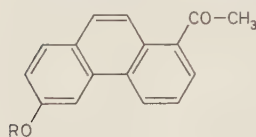
Eine Verbindung (hellgelbe Krystalle [aus wss. A.]; F: 237—238°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Erhitzen von 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-

(1 oder 2)]-äthanon-(1) (F: 124—125° [s. u.]) mit wss. KOH erhalten worden (*van de Kamp, Burger, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 1321, 1322, 1324).

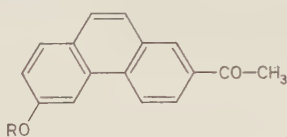
6-Methoxy-1-acetyl-phenanthren, **1-[6-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[6-methoxy-phenanthryl-(1)]-keton**, *6-methoxy-1-phenanthryl methyl ketone* $C_{17}H_{14}O_2$, Formel I (R = CH₃), und **6-Methoxy-2-acetyl-phenanthren**, **1-[6-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[6-methoxy-phenanthryl-(2)]-keton**, *6-methoxy-2-phenanthryl methyl ketone* $C_{17}H_{14}O_2$, Formel II (R = CH₃).

Eine Verbindung (Nadeln [aus wss. Me.]; F: 93—94°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Diazomethan in Methanol und Äther erhalten worden (*van de Kamp, Burger, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 1321, 1322, 1324).

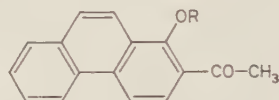
Überführung in 6-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(1 oder 2) (F: 220—223° [Zers.]) durch Erhitzen mit wss. NaOCl-Lösung: *van de Kamp, Bu., Mo.*, l. c. S. 1324.



I



II



III

6-Acetoxy-1-acetyl-phenanthren, **1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[6-acetoxy-phenanthryl-(1)]-keton**, *6-acetoxy-1-phenanthryl methyl ketone* $C_{18}H_{14}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃), und **6-Acetoxy-2-acetyl-phenanthren**, **1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[6-acetoxy-phenanthryl-(2)]-keton**, *6-acetoxy-2-phenanthryl methyl ketone* $C_{18}H_{14}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃).

Eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 124—125°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist in geringer Menge neben 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) beim Behandeln von 3-Acetoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0° erhalten worden (*van de Kamp, Burger, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 1321, 1322, 1324).

1-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren, **1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[1-hydroxy-phenanthryl-(2)]-keton**, *1-hydroxy-2-phenanthryl methyl ketone* $C_{16}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 1-Acetoxy-phenanthren mit AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2411).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 154—155°.

Oxim s. u.

1-Methoxy-2-acetyl-phenanthren, **1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)**, **Methyl-[1-methoxy-phenanthryl-(2)]-keton**, *1-methoxy-2-phenanthryl methyl ketone* $C_{17}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) in Aceton mit wss. KOH und Dimethylsulfat (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2412).

Tafeln (aus Me.); F: 81—82°.

Überführung in 1-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit wss. NaOCl: *Du., Mo.*

Oxim s. S. 1565.

1-Hydroxy-2-acetohydroximoyl-phenanthren, **1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim**, **Methyl-[1-hydroxy-phenanthryl-(2)]-keton-oxim**, *1-hydroxy-2-phenanthryl methyl ketone oxime* $C_{16}H_{13}NO_2$, Formel IV (R = H).

B. Aus 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2412).

Nadeln (aus A.); F: 224—225° [Zers.].

Beim Aufbewahren erfolgt Gelbfärbung.

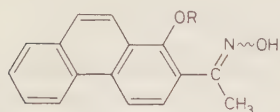
1-Methoxy-2-acetohydroximoyl-phenanthren, 1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, Methyl-[1-methoxy-phenanthryl-(2)]-keton-oxim, 1-methoxy-2-phenanthryl methyl ketone oxime $C_{17}H_{15}NO_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Aus 1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) (Duvall, Mosettig, Am. Soc. **60** [1938] 2409, 2412).

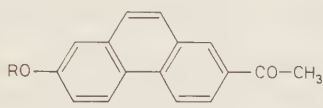
Nadeln (aus Me.); F: 166–167° [Zers.].

7-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-phenanthryl-(2)]-keton, 7-hydroxy-2-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel V ($R = H$), und **7-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[7-Hydroxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[7-hydroxy-phenanthryl-(3)]-keton, 7-hydroxy-3-phenanthryl methyl ketone** $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VI ($R = H$).

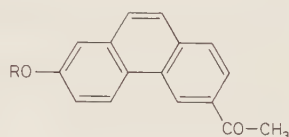
Eine Verbindung (Nadeln [aus wss. A.]; F: 186°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Erwärmen von 1-[7-Acetoxy-phenanthryl-(2 oder 3)]-äthanon-(1) (s. u.) mit wss. Alkalilauge erhalten worden (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986, 2987).



IV



V



VI

7-Methoxy-2-acetyl-phenanthren, 1-[7-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-phenanthryl-(2)]-keton, 7-methoxy-2-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel V ($R = CH_3$), und **7-Methoxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[7-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[7-methoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 7-methoxy-3-phenanthryl methyl ketone** $C_{17}H_{14}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

Eine Verbindung (Nadeln [aus wss. Me.]; F: 117°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung und Diazomethan erhalten worden (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986, 2987).

Semicarbazon $C_{18}H_{17}N_3O_2$ (1-[7-Methoxy-phenanthryl-(2 oder 3)]-äthanon-(1)-semicarbazon): Krystalle (aus A.); F: 241–242°.

7-Acetoxy-2-acetyl-phenanthren, 1-[7-Acetoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[7-acetoxy-phenanthryl-(2)]-keton, 7-acetoxy-2-phenanthryl methyl ketone $C_{18}H_{14}O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$), und **7-Acetoxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[7-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[7-acetoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 7-acetoxy-3-phenanthryl methyl ketone** $C_{18}H_{14}O_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

Eine Verbindung (Krystalle [aus wss. A.]; F: 120–122,5°; in Äthanol und Benzol löslich, in Äther schwer löslich), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Behandeln von 2-Acetoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol erhalten worden (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2983, 2986, 2987).

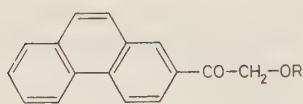
2-Glykoloyl-phenanthren, 2-Hydroxy-1-[phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[phenanthryl-(2)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VII ($R = H$).

2-Acetoxyacetyl-phenanthren, 2-Acetoxy-1-[phenanthryl-(2)]-äthanon-(1), Acetoxy-methyl-[phenanthryl-(2)]-keton, acetoxy-methyl 2-phenanthryl ketone $C_{18}H_{14}O_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$).

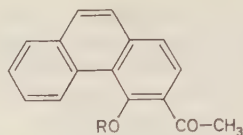
B. Durch Erwärmen von 2-Brom-1-[phenanthryl-(2)]-äthanon-(1) mit Kaliumacetat in Äthanol (Langenbeck, Hölscher, B. **71** [1938] 1465, 1470) oder mit Kaliumacetat in Essigsäure und Acetanhydrid (Ross, Soc. **1945** 538).

Nadeln (aus Bzn. oder A.); F: 116–118° (Ross), 117° (La., Hö.).

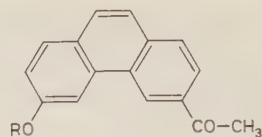
Geschwindigkeit der Hydrolyse beim Behandeln einer Lösung in wss. Pyridin mit wss. $Ba(OH)_2$ bei 40°: La., Hö., l. c. S. 1471.



VII



VIII



IX

4-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[4-Hydroxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[4-hydroxy-phenanthryl-(3)]-keton, 4-hydroxy-3-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

Eine Verbindung (gelbe Nadeln [aus A.]; F: 112–113°), der auf Grund ihrer Bildungsweise diese Konstitution zugeschrieben werden kann, ist als Hauptprodukt bei 2-tägigem Behandeln von 4-Acetoxy-phenanthren mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° erhalten worden (Duvall, Mosettig, Am. Soc. 60 [1938] 2409, 2411).

4-Methoxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[4-methoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 4-methoxy-3-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

Eine Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: 80–81,5°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung in Aceton mit wss. KOH und mit Dimethylsulfat erhalten worden (Duvall, Mosettig, Am. Soc. 60 [1938] 2409, 2411).

6-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[6-Hydroxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-phenanthryl-(3)]-keton, 6-hydroxy-3-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel IX ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) mit wss. Alkalilauge (Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2986, 2987; Burger, Mosettig, Am. Soc. 56 [1934] 1745). Durch Behandeln einer Lösung von 1-[6-Amino-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) in Pyridin mit $NaNO_2$ und wss. H_2SO_4 bei 0° bis 5° und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Wasser (May, Mosettig, J. org. Chem. 11 [1946] 429, 432).

Hellgelbe Krystalle (aus wss. A. oder Me.); F: 180–181° (Mo., Bu.), 179,5–181° [unkorr.] (May, Mo.). In Äthanol löslich, in Wasser fast unlöslich (Eddy, J. Pharmacol. exp. Therap. 52 [1934] 275, 276).

6-Methoxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[6-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[6-methoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 6-methoxy-3-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-[6-Hydroxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) mit Diazomethan in Äther (Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2986, 2987; May, Mosettig, J. org. Chem. 11 [1946] 429, 432).

Gelbliche Krystalle (aus Me. oder wss. Me.); F: 107–108° [unkorr.] (May, Mo.), 106–107° (Mo., Bu.).

Semicarbazon s. S. 1567.

6-Acetoxy-3-acetyl-phenanthren, 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[6-acetoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 6-acetoxy-3-phenanthryl methyl ketone $C_{18}H_{14}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

B. Bei 6-tägigem Behandeln von Phenanthrol-(3) mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Mosettig, Burger, Am. Soc. 55 [1933] 2981, 2986, 2987; s. a. Burger, Mosettig, Am. Soc. 56 [1934] 1745, 1747). Neben 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(1 oder 2)]-äthanon-(1) (F: 124–125° [S. 1564]) beim Behandeln von 3-Acetoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (van de Kamp, Burger, Mosettig, Am. Soc. 60 [1938] 1321, 1324).

Krystalle (aus A.); F: 155° (Mo., Bu.).

Semicarbazon s. S. 1567.

6-Methoxy-3-[1-semicarbazono-äthyl]-phenanthren, 1-[6-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[6-methoxy-phenanthryl-(3)]-keton-semicarbazon, 6-methoxy-3-phenanthryl methyl ketone semicarbazone $C_{18}H_{17}N_3O_2$, Formel X (R = CH_3).

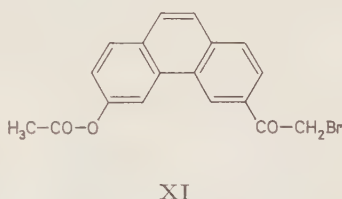
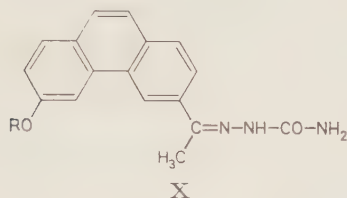
B. Aus 1-[6-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986).

Krystalle (aus wss. A.); F: 203–205°.

6-Acetoxy-3-[1-semicarbazono-äthyl]-phenanthren, 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[6-acetoxy-phenanthryl-(3)]-keton-semicarbazon, 6-acetoxy-3-phenanthryl methyl ketone semicarbazone $C_{19}H_{17}N_3O_3$, Formel X (R = $CO-CH_3$).

B. Aus 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986).

Nadeln (aus A.); F: 218°.



6-Acetoxy-3-bromacetyl-phenanthren, 2-Brom-1-[6-acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Brommethyl-[6-acetoxy-phenanthryl-(3)]-keton, 6-acetoxy-3-phenanthryl bromo-methyl ketone $C_{18}H_{13}BrO_3$, Formel XI.

B. Durch Erhitzen einer Suspension von 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) in Äther mit Brom unter der Einwirkung von Sonnenlicht (Burger, Mosettig, Am. Soc. **56** [1934] 1745, 1747).

Krystalle (aus A.); F: 160° [korr.].

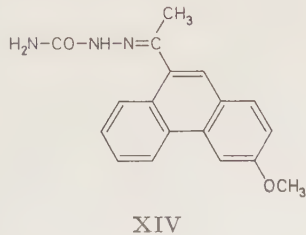
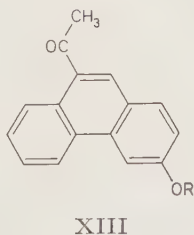
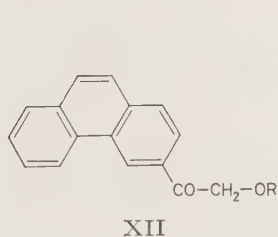
3-Glykoyl-phenanthren, 2-Hydroxy-1-[phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[phenanthryl-(3)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XII (R = H).

3-Acetoxyacetyl-phenanthren, 2-Acetoxy-1-[phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Acetoxy-methyl-[phenanthryl-(3)]-keton, acetoxymethyl 3-phenanthryl ketone $C_{18}H_{14}O_3$, Formel XII (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 2-Brom-1-[phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) mit Kaliumacetat, Acetanhydrid und Essigsäure (Ross, Soc. **1945** 538, 540). Durch Erwärmen von 2-Diazo-1-[phenanthryl-(3)]-äthanon-(1) mit Essigsäure (Langenbeck, Hölscher, B. **71** [1938] 1465, 1470).

Krystalle (aus Acn. + Me. oder aus Eg. + W.); F: 124–125° (Ross), 116–117° (La., Hö.).

Geschwindigkeit der Hydrolyse beim Behandeln einer Lösung in wss. Pyridin mit wss. $Ba(OH)_2$ bei 40°: La., Hö., l. c. S. 1471.



3-Hydroxy-9-acetyl-phenanthren, 1-[3-Hydroxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[3-hydroxy-phenanthryl-(9)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XIII (R = H).

3-Methoxy-9-acetyl-phenanthren, 1-[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[3-methoxy-phenanthryl-(9)]-keton, 3-methoxy-9-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

B. Durch 20-stdg. Behandeln von 3-Methoxy-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986, 2987; Burger, Mosettig, Am. Soc. **56** [1934] 1745; vgl. May, Mosettig, J. org. Chem. **11** [1946] 15, 17).

Gelbliche Prismen (aus Me.); F: $98-99^\circ$ (Mo., Bu.), $97-98,5^\circ$ (May, Mo.). In Äthanol löslich (Eddy, J. Pharmacol. exp. Therap. **52** [1934] 275, 277).

Überführung in 3-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Hilfe von $NaOCl$: Mo., Bu.

3-Methoxy-9-[1-semicarbazono-äthyl]-phenanthren, 1-[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1)-semicarbazon, Methyl-[3-methoxy-phenanthryl-(9)]-keton-semicarbazon, 3-methoxy-9-phenanthryl methyl ketone semicarbazone $C_{18}H_{17}N_3O_2$, Formel XIV.

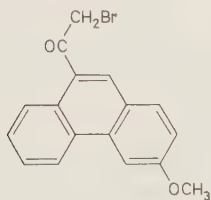
B. Aus 1-[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986).

Krystalle (aus A.); F: $217-219^\circ$.

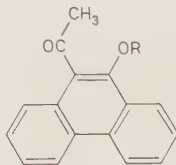
3-Methoxy-9-bromacetyl-phenanthren, 2-Brom-1-[3-methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Brommethyl-[3-methoxy-phenanthryl-(9)]-keton, bromomethyl 3-methoxy-9-phenanthryl ketone $C_{17}H_{13}BrO_2$, Formel I.

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in Äther mit Brom unter der Einwirkung von Sonnenlicht (Burger, Mosettig, Am. Soc. **56** [1934] 1745, 1747) oder in einem Chloroform-Äther-Gemisch, anfangs bei 0° (May, Mosettig, J. org. Chem. **11** [1946] 15, 17).

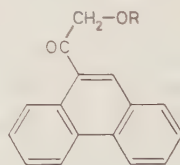
Gelbe Nadeln (aus A.) (Bu., Mo., l. c. S. 1746). F: $116-117^\circ$ [unkorr.] (May, Mo.), $115,5-116,5^\circ$ [korr.] (Bu., Mo.).



I



II



III

10-Hydroxy-9-acetyl-phenanthren, 1-[10-Hydroxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[10-hydroxy-phenanthryl-(9)]-keton, 10-hydroxy-9-phenanthryl methyl ketone $C_{16}H_{12}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Behandeln von Phenanthrol-(9) mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol sowie durch Behandeln von 9-Acetoxy-phenanthren mit $AlBr_3$ in Nitrobenzol (Mosettig, Burger, Am. Soc. **55** [1933] 2981, 2986, 2987).

Gelbe Nadeln (aus Me.), F: 96° , oder gelbe Blättchen (aus Me.), F: $101,5-102^\circ$; die niedrigerschmelzende Modifikation wandelt sich beim Schmelzen in die höherschmelzende Modifikation um (Mo., Bu.). In Wasser fast unlöslich (Eddy, J. Pharmacol. exp. Therap. **52** [1934] 275, 277).

Überführung in Phenanthren-chinon-(9.10) mit Hilfe von Chromsäure: Mo., Bu. Beim Behandeln mit Acetylchlorid (1 Mol) und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bildet sich eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ (F: $175,5-176,5^\circ$), für die die Formulierungen als 3.10-Diacetyl-phenanthrol-(9) und als 6.10-Diacetyl-phenanthrol-(9) in Betracht zu ziehen sind (Mo., Bu.).

10-Methoxy-9-acetyl-phenanthren, 1-[10-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[10-methoxy-phenanthryl-(9)]-keton, 10-methoxy-9-phenanthryl methyl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Aus 1-[10-Hydroxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) und Diazomethan (*Mosettig, Burger, Am. Soc. 55* [1933] 2981, 2986, 2987).

Öl; n_D^{25} : 1,6584.

Ein Semicarbazon ist nicht erhalten worden.

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{14}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ziegelrote Krystalle (aus Me.).

9-Glykoloyl-phenanthren, 2-Hydroxy-1-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Hydroxymethyl-[phenanthryl-(9)]-keton $C_{16}H_{12}O_2$, Formel III ($R = H$).

9-Methoxyacetyl-phenanthren, 2-Methoxy-1-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methoxymethyl-[phenanthryl-(9)]-keton, methoxymethyl 9-phenanthryl ketone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Aus Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid und Methoxyacetonitril (*Fieser, Joshel, Am. Soc. 61* [1939] 2958, 2961).

Prismen (aus Ae.); F: 67,2—68°. Kp_3 : 220—225°.

9-Acetoxyacetyl-phenanthren, 2-Acetoxy-1-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Acetoxymethyl-[phenanthryl-(9)]-keton, acetoxymethyl 9-phenanthryl ketone $C_{18}H_{14}O_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 2-Diazo-1-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) mit Essigsäure (*Langenbeck, Hölscher, B. 71* [1938] 1465, 1469; s. a. *Ross, Soc. 1945* 538, 540).

Krystalle (aus PAe.); F: 122—123° (*La., Hö.*), 121—123° (*Ross*).

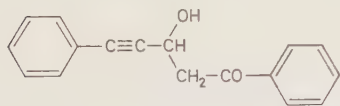
Geschwindigkeit der Hydrolyse beim Behandeln einer Lösung in wss. Pyridin mit wss. $Ba(OH)_2$ bei 40°: *La., Hö.*, l. c. S. 1471.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$

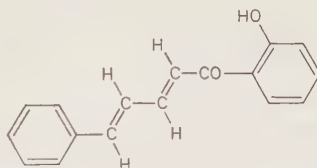
(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1.5-diphenyl-pentin-(1), (±)-3-Hydroxy-1.5-diphenyl-pentin-(1)-on-(5), (±)-3-hydroxy-5-phenylpent-4-ynophenone $C_{17}H_{14}O_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen der Verbindung von 1.5-Diphenyl-pentadiin-(1.4)-ol-(3) mit Quecksilber(II)-chlorid (E III 6 3629) mit wss. HCl (*Liang, Bl. 4*) 53 [1933] 33, 38).

Gelbliche Krystalle; F: 96—97°.



IV



V

1-Oxo-5-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(2.4), 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-on-(1) $C_{17}H_{14}O_2$.

5t-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-on-(1), 2'-hydroxy-5t-phenyl-penta-2,4-dienophenone $C_{17}H_{14}O_2$ vom F: 157°, vermutlich **5t-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-on-(1)**, Formel V.

B. Durch 12-stdg. Behandeln von 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) mit *trans*-Zimtaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Cheema, Gulati, Venkataraman, Soc. 1932* 925, 928).

Gelbe Prismen (aus PAe. + E.); F: 156—157° (*Ch., Gu., Ve.*). Polarographie: *Schraufstätter, Experientia* 4 [1948] 192.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangerote, beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf (*Ch., Gu., Ve.*, l. c. S. 929).

3-Oxo-5-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{14}O_2$ und Tautomeres (2-Styryl-2*H*-chromenol-(2)).

5*t*-Phenyl-1*ξ*-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1*ξ*-(*o*-hydroxyphenyl)-5*t*-phenylpenta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{14}O_2$ vom F: 139°, vermutlich **5*t*-Phenyl-1*t*-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel VI (X = H) (H 200; dort auch als Styryl-[2-oxy-styryl]-keton und als α -Benzal- α' -salicylal-aceton bezeichnet).

Bezüglich der Konfiguration vgl. die entsprechenden Angaben im Artikel 1*t*.5*t*-Di-phenyl-pentadien-(1.4)-on-(3) [E III 7 2554].

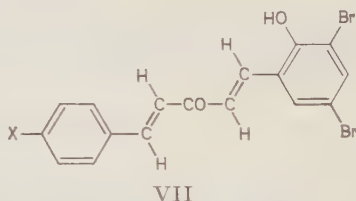
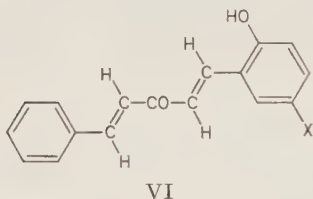
Natrium-Salz $NaC_{17}H_{13}O_2$. B. Durch Behandeln von 1*t*-Phenyl-buten-(1)-on-(3) (*trans*-Benzylidenaceton) mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Thomson, J. Soc. chem. Ind. **65** [1946] 121, 123). — Schwarzrot.

3-Oxo-5-phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)-5-phenylpenta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{13}BrO_2$.

5-Phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{13}BrO_2$ vom F: 180°, vermutlich **5*t*-Phenyl-1*t*-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel VI (X = Br).

B. Durch Erwärmen von 1*t*(?)-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (S. 812) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 728).

Gelbe Tafeln (aus Toluol + Bzn.); F: 179–180° [Zers.].



3-Oxo-5-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)-5-phenylpenta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{12}Br_2O_2$.

5-Phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ vom F: 160°, vermutlich **5*t*-Phenyl-1*t*-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel VII (X = H).

B. Durch Erwärmen von 1*t*(?)-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (nicht näher beschrieben) mit Benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 728). In geringer Menge beim Erwärmen von 1*t*-Phenyl-buten-(1)-on-(3) (*trans*-Benzylidenaceton) mit 3,5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd und wss. NaOH (Rai., Ta.).

Gelbe Blättchen (aus Toluol + Bzn.); F: 160–160,5° [Zers.].

3-Oxo-5-[4-brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[4-Brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(*p*-bromophenyl)-5-(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{11}Br_3O_2$.

5-[4-Brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{11}Br_3O_2$ vom F: 193°, vermutlich **5*t*-[4-Brom-phenyl]-1*t*-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel VII (X = Br).

B. Durch Erwärmen von 1*t*(?)-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (nicht näher beschrieben) mit 4-Brom-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 728).

Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: 193° [Zers.].

Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Essigsäure sind geringe Mengen 1-Phenyl-5-[4-brom-phenyl]-3-[3.5-dibrom-2-hydroxy-*trans*(?)-styryl]-1,2-pyrazolin (F: 238–239°) erhalten worden (Rai., Ta., l. c. S. 725, 729).

3-Oxo-5-[4-nitro-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[4-Nitro-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)-5-(p-nitrophenyl)penta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{11}Br_2NO_4$.

5-[4-Nitro-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{11}Br_2NO_4$ vom F: 217°, vermutlich **5t-[4-Nitro-phenyl]-1t-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel VII ($X = NO_2$).

B. Durch Erwärmen von 1t(?)-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (nicht näher beschrieben) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 728).

Braunes Pulver (aus wss. Dioxan); F: 216—217° [Zers.].

3-Oxo-5-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel VIII.

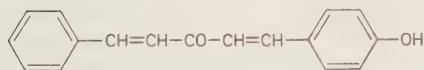
3-Oxo-5-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{18}H_{16}O_2$.

5t-Phenyl-1ξ-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1ξ-(p-methoxyphenyl)-5t-phenylpenta-1,4-dien-3-one $C_{18}H_{16}O_2$ vom F: 97°, vermutlich **5t-Phenyl-1t-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel IX ($R = CH_3$) (H 200; E I 583; E II 232; dort auch als Benzyliden-anisyliden-aceton und als 4-Methoxy-dibenzyliden=aceton bezeichnet).

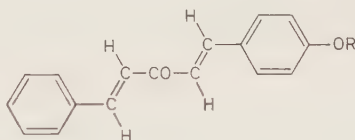
Bildung aus 1t-Phenyl-buten-(1)-on-(3) (*trans*-Benzylidenaceton) und 4-Methoxy-benzaldehyd (vgl. H 200): Raiford, Hill, Am. Soc. 56 [1934] 174; Jennings, McGookin, Soc. 1934 1741.

Hellgelbe Nadeln (aus Acn.) (Je., McG.). F: 96—97° (Rai., Hill), 96° (Je., McG.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Essigsäure entsteht 1-Phenyl-5-[4-methoxyphenyl]-3-*trans*-styryl-Δ²-pyrazolin (Rai., Hill).

Verbindungen mit 1,3,5-Trinitro-benzol. a) $C_{18}H_{16}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_6$. Gelbe Kristalle (aus A.); F: 114° (Weiss, Soc. 1943 462). — b) $C_{18}H_{16}O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_6$. Gelbe Krystalle (aus A.); F: 124° (Weiss).



VIII



IX

3-Oxo-5-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{19}H_{18}O_2$.

5t-Phenyl-1ξ-[4-äthoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1ξ-(p-äthoxyphenyl)-5t-phenylpenta-1,4-dien-3-one $C_{19}H_{18}O_2$ vom F: 78°, vermutlich **5t-Phenyl-1t-[4-äthoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel IX ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1t-Phenyl-buten-(1)-on-(3) (*trans*-Benzylidenaceton) mit 4-Äthoxy-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Hill, Am. Soc. 56 [1934] 174).

Gelbe Blättchen (aus A.); F: 77—78°.

Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Essigsäure entsteht 1-Phenyl-5-[4-äthoxyphenyl]-3-*trans*-styryl-Δ²-pyrazolin.

3-Oxo-5-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{20}H_{20}O_2$.

5t-Phenyl-1ξ-[4-propyloxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1t-phenyl-5ξ-(p-propoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one $C_{20}H_{20}O_2$ vom F: 120°, vermutlich **5t-Phenyl-1t-[4-propyloxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel IX ($R = CH_2-C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von 1t-Phenyl-buten-(1)-on-(3) (*trans*-Benzylidenaceton) mit

4-Propyloxy-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Hill, Am. Soc. **56** [1934] 174).

Hellgelbe Blättchen (aus A.); F: 119–120°.

Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Essigsäure entsteht 1-Phenyl-5-[4-propyloxy-phenyl]-3-*trans*-styryl- Δ^2 -pyrazolin.

3-Oxo-5-[3-chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(m-chlorophenyl)-5-(p-hydroxyphenyl)-penta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{13}ClO_2$.

5-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{13}ClO_2$ vom F: 167°, vermutlich **5*t*-[3-Chlor-phenyl]-1*t*-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel X (R = H).

B. Durch Behandeln von 1*t*(?)-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) [S. 812] mit 3-Chlor-benzaldehyd in wss. Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Jennings, McGookin, Soc. **1934** 1741).

Gelbe Prismen (aus Eg.); F: 167°.

Bei 2-tägigem Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und wss.-äthanol. NaOH ist 6-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-4-[3-chlor-*trans*(?)-styryl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 202°) erhalten worden.

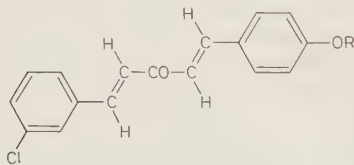
3-Oxo-5-[3-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(m-chlorophenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-penta-1,4-dien-3-one $C_{18}H_{15}ClO_2$.

5-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{18}H_{15}ClO_2$ vom F: 115°, vermutlich **5*t*-[3-Chlor-phenyl]-1*t*-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel X (R = CH₃).

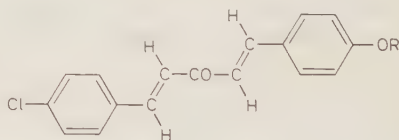
B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung und Dimethylsulfat (Jennings, McGookin, Soc. **1934** 1741).

Gelbe Nadeln (aus Acn.); F: 115,5°.

Beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und wss.-äthanol. NaOH ist 6-Oxo-2-[3-chlor-phenyl]-4-[4-methoxy-*trans*(?)-styryl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 123°) erhalten worden.



X



XI

3-Oxo-5-[4-chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(p-chlorophenyl)-5-(p-hydroxyphenyl)-penta-1,4-dien-3-one $C_{17}H_{13}ClO_2$.

5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{17}H_{13}ClO_2$ vom, F: 201°, vermutlich **5*t*-[4-Chlor-phenyl]-1*t*-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel XI (R = H).

B. Neben geringen Mengen 1*t*.5*t*(?)-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) (F: 235°) bei 16-stdg. Behandeln von 1*t*(?)-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) [S. 812] mit 4-Chlor-benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (Jennings, McGookin, Soc. **1934** 1741).

Gelbe Prismen (aus Eg.); F: 200–201°.

Beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und wss.-äthanol. NaOH ist 6-Oxo-2-[4-hydroxy-phenyl]-4-[4-chlor-*trans*(?)-styryl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 200°) erhalten worden.

3-Oxo-5-[4-chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4), 5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(p-chlorophenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-penta-1,4-dien-3-one $C_{18}H_{15}ClO_2$.

5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{18}H_{15}ClO_2$ vom F: 157°, vermutlich **5f-[4-Chlor-phenyl]-1f-[4-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)**, Formel XI ($R = CH_3$).

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung und Dimethylsulfat (Jennings, McGookin, Soc. 1934 1741).

Gelbliche Nadeln (aus Acn.); F: 157—157,5°.

Beim Behandeln mit Acetessigsäure-äthylester und wss.-äthanol. NaOH ist 6-Oxo-2-[4-chlor-phenyl]-4-[4-methoxy-*trans*(?)styryl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 128°) erhalten worden.

(±)-4-Hydroxy-3-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1), (±)-4-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3), (±)-5-hydroxy-2,3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{14}O_2$, Formel I ($R = H$).

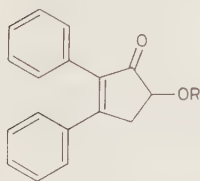
Diese Konstitution kommt der H 7 817 und E I 7 426 als 1.2-Diphenyl-cyclopentan-3-dion-(3.4) bzw. 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) bezeichneten Verbindung (F: 176°) zu (Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. 20 [1955] 1387, 1388).

Bei 18-stdg. Behandeln mit wss. KOH und Natrium-Amalgam, anfangs bei 40°, sind *cis*-1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(4), *trans*-1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(4) und geringe Mengen 1.2-Diphenyl-cyclopentandiol-(3.4) (F: 114°) erhalten worden (Burton, Shoppee, Soc. 1939 567, 569; vgl. E I 7 426). Beim Erhitzen mit Essigsäure, wss. HI (48%ig) und rotem Phosphor bildet sich 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) [E III 7 2560] (Bu., Sh., l. c. S. 570; s. a. Allen, Rudoff, Canad. J. Res. [B] 15 [1937] 321, 326). Bei 1/4-stdg. Erhitzen mit $POCl_3$ sowie beim Behandeln mit SO_2Cl_2 in Benzol entsteht 4-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) [E III 7 2560] (Allen, Ru., l. c. S. 325; Burton, Shoppee, Soc. 1939 1408, 1411).

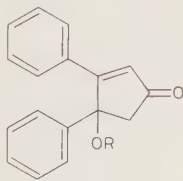
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 239—240° [korrt.]): Allen, Ru., l. c. S. 326.

(±)-4-Acetoxy-3-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1), (±)-4-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3), (±)-5-acetoxy-2,3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{16}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_3$).

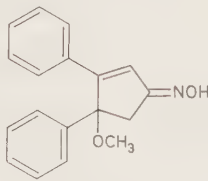
Diese Konstitution kommt der H 202 und E I 584 als 3-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) beschriebenen, dort als „Acetat des 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4)“ bezeichneten Verbindung (F: 143—144°) zu (Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. 20 [1955] 1387, 1388). In dem H 202 und E I 584 als Verbindung von 3-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Schwefligsäure beschriebenen Präparat hat (±)-5-Sulfooxy-4-acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopentadien-(1.3) (E III 6 5750) vorgelegen (Allen, VanA., Ti.).



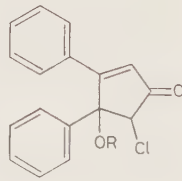
I



II



III



IV

(±)-1-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (-)-4-hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{14}O_2$, Formel II ($R = H$) (H 201; dort auch als Anhydroacetonbenzil bezeichnet).

F: 146—147° (Weidlich, Meyer-Delius, B. 74 [1941] 1195, 1209). $Kp_{0,4}$: 190° (Wei., Meyer-De.).

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Essigsäure (Allen, Spanagel, Am. Soc. 55 [1933] 3773, 3776) oder mit PCl_3 (Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4340, 4342) wird die H 202 beschriebene Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (F: 195—200° [Zers.]) er-

halten, die nach *Allen, VanAllan* (J. org. Chem. **20** [1955] 315) und *Allen* (Chem. Reviews **62** [1962] 653, 657) als 1.8-Dioxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4*c*.7*c*-methano-inden (E III 7 4508) zu formulieren ist. In der beim Behandeln mit Äthanol. HCl erhaltenen Verbindung $C_{17}H_{13}ClO$ vom F: 128° (s. H 202), die von *Allen, Spanagel* (Am. Soc. **54** 4338) und *Allen, Rudoff* (Canad. J. Res. [B] **15** [1937] 321) als 5-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) angesehen worden ist, hat 3-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (E III 7 2563) vorgelegen (*Burton, Shoppee*, Soc. **1934** 201, 202, **1939** 1408; s. a. *Allen, VanAllan*, Am. Soc. **77** [1955] 2315, 2317). Beim Behandeln mit HBr in Chloroform entsteht 3-Brom-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) [E III 7 2564] (*Allen, Sp.*, Am. Soc. **54** 4343). Beim Erwärmen mit $SOCl_2$, $POCl_3$, PCl_3 oder $AlCl_3$ in Benzol sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid bildet sich 1-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (*Allen, Sp.*, Am. Soc. **54** 4342; s. a. *Bu., Sh.*, Soc. **1934** 203). Beim Behandeln mit SO_2Cl_2 in Benzol sind eine als 5-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) angesehene Verbindung (F: 194° [S. 1575]) und geringere Mengen einer Verbindung $C_{34}H_{20}Cl_6O_3$ (Krystalle [aus A.]; F: 129°; vielleicht Bis-[3.5.5-trichlor-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-yl]-äther) erhalten worden (*Allen, Sp.*, Am. Soc. **54** 4340, 4344).

Die beim Erhitzen mit wss. HI, Essigsäure und Phosphor entstehende, früher (H 201; s. a. *Burton, Shoppee*, Soc. **1934** 197, 200; *Geissman, Koelsch*, J. org. Chem. **3** [1938] 489, 498) als 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) angesehene Verbindung ist als 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) zu formulieren (*Allen, VanA.*; *Yates et al.*, Am. Soc. **80** [1958] 202). 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) bildet sich auch bei der Hydrierung in KOH enthaltendem Äthanol an Palladium und Behandlung des Reaktionsprodukts mit siedender Essigsäure (*Weidlich, Meyer-Delius*, B. **74** [1941] 1195, 1202, 1209). Beim Hydrieren in geringe Mengen wss. HCl enthaltendem Äthanol an Palladium und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter 0,4 Torr auf 120–150° ist neben 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) ein vermutlich aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1) bestehendes Öl ($Kp_{0,4}$: 119°; durch Behandlung mit CrO_3 in Essigsäure in 1.5-Diphenyl-pentandion-(1,5) überführbar) erhalten worden (*Wei., Meyer-De.*, l. c. S. 1210). Bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel bei 85°/100 at, auch in Gegenwart von Natriumäthylat, entsteht 1.2-Diphenyl-cyclopentanol-(4) (F: 80–82° [E III 6 3523]) (*Koelsch, Raffauf*, Am. Soc. **66** [1944] 1857).

Beim Erhitzen mit Diphenylacetylen unter Kohlendioxyd oder Stickstoff auf 275° bildet sich 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (*Dilthey, Hurtig*, B. **67** [1934] 2004, 2005). Beim Erhitzen mit Maleinsäure-anhydrid (Überschuss) auf 170–230° wird 7.8-Diphenyl-bicyclo[2.2.2]octen-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-2.3.5.6-dianhydrid (F: 346° [nach Sintern bei 334°]) erhalten (*Allen, Sp.*, Am. Soc. **55** 3775, 3779).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 262° [Zers.]): *Weidlich, Meyer-Delius*, B. **74** [1941] 1195, 1209.

(±)-1-Methoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (±)-4-methoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-1-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Methanol unter Zusatz von Blei(II)-acetat oder Silberacetat (*Allen, Spanagel*, Am. Soc. **54** [1932] 4338, 4343; s. a. *Burton, Shoppee*, Soc. **1934** 201, 203). Durch einwöchiges Erwärmen von (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Methyljodid, Ag_2O und NaOH (*Bu., Sh.*).

Krystalle (aus Me.); F: 126° (*Allen, Sp.*), 123,5° (*Bu., Sh.*). In Petroläther fast unlöslich, in Äther schwer löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich (*Allen, Sp.*).

Beim Behandeln mit Äthanol. HCl bilden sich 1.8-Dioxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4*c*.7*c*-methano-inden [E III 7 4508] und geringe Mengen 3-Chlor-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) [E III 7 2563] (*Allen, Sp.*, l. c. S. 4344). Bei 2-tägigem Behandeln mit Brom (Überschuss) in Chloroform ist von *Allen, Spanagel* (l. c. S. 4343, 4344) eine Verbindung $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ (Nadeln [aus A.]; F: 175°; vielleicht 5.5-Dibrom-1-methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4)), von *Burton, Shoppee* (l. c. S. 201, 204) eine Verbindung $C_{17}H_{10}Br_4O$ (Prismen [aus Me.]; F: 145°) erhalten worden; die Verbindung $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ entsteht auch beim Behandeln mit alkal.

wss. NaOBr-Lösung (*Allen, Sp.*). Beim Erwärmen (10 min) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol sind zwei 2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-one-(4) vom F: 160° (Hauptprodukt) bzw. vom F: 124° erhalten worden (*Allen, Sp.*; vgl. *Bu., Sh.*).

Oxim s. u.

(±)-1-Acetoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-1-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (±)-4-acetoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{16}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃) auf S. 1573.

B. In geringer Menge beim Erwärmen von (-)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 55 [1933] 3773, 3777*).

Prismen (aus A.); F: 91°.

Beim Behandeln mit wss. NH₃ bildet sich 1.8-Dioxo-3.3a,5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4*c*.7*c*-methano-inden (E III 7 4508). Beim Behandeln mit äthanol. KOH ist eine nicht identifizierte krystalline Verbindung vom F: 280° erhalten worden.

(±)-1-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-oxim, (±)-4-methoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one oxime $C_{18}H_{17}NO_2$, Formel III auf S. 1573.

B. Aus (±)-1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4343*).

Prismen (aus Me.); F: 173°.

5-Chlor-1-hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), 5-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), 5-chloro-4-hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{13}ClO_2$, Formel IV (R = H) auf S. 1573.

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen opt.-inakt. Verbindung zuerteilt.

B. Durch Behandeln von (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit SO₂Cl₂ in Benzol (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4340, 4344*).

Nadeln (aus A.); F: 194°.

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure sind das im folgenden Artikel beschriebene Acetyl-Derivat (F: 159°) und eine Verbindung $C_{34}H_{22}Cl_2O_2$ (Prismen [aus Dibutyläther]; F: 217° [Zers.]), beim Behandeln mit Essigsäure und Schwefelsäure ist nur die zuletzt genannte Verbindung erhalten worden (*Allen, Sp., l. c. S. 4341, 4345*).

5-Chlor-1-acetoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), 5-Chlor-1-acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), 4-acetoxy-5-chloro-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{15}ClO_3$, Formel IV (R = CO-CH₃) auf S. 1573.

Bildung einer opt.-inakt. Verbindung (Nadeln [aus A.]; F: 159°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. im vorangehenden Artikel.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit wss. NH₃ ist die im vorangehenden Artikel erwähnte Verbindung $C_{34}H_{22}Cl_2O_2$ (F: 217° [Zers.]) erhalten worden (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4345*).

5-Brom-1-hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), 5-Brom-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), 5-bromo-4-hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{17}H_{13}BrO_2$, Formel V (R = H).

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen opt.-inakt. Verbindung zuerteilt.

B. Durch Behandeln von (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Brom in Chloroform (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4341, 4344*).

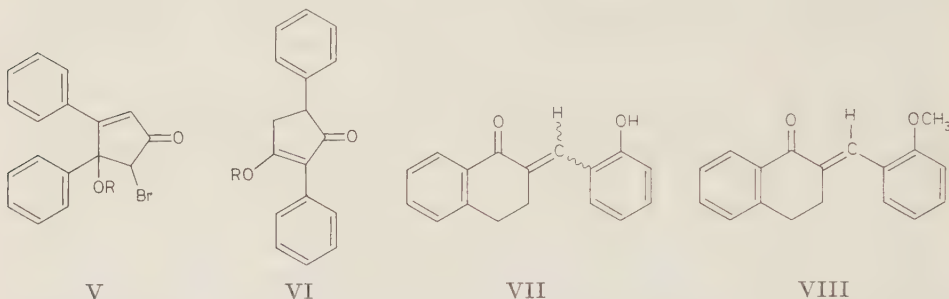
Nadeln (aus A.); F: 198°.

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure sind das im folgenden Artikel beschriebene Acetyl-Derivat (F: 148°) und eine Verbindung $C_{34}H_{22}Br_2O_2$ (Prismen [aus Dibutyläther]; F: 212° [Zers.]; in Chloroform mässig löslich, in Petrol-

äther, Äther, Äthanol, Benzol, Aceton und Essigsäure fast unlöslich) erhalten worden (Allen, *Sp.*, 1. c. S. 4345).

5-Brom-1-acetoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2), 5-Brom-1-acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), 4-acetoxy-5-bromo-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{15}BrO_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

Bildung einer opt.-inakt. Verbindung (Nadeln [aus A.]; F: 148°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. im vorangehenden Artikel.



4-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3), 4-Hydroxy-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H), s. E III 7 4143.

(±)-4-Methoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3), (±)-4-Methoxy-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2), (±)-3-methoxy-2,5-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen Verbindung zuerteilt.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1.3-Diphenyl-cyclopentandion-(2.4) (F: 206° [E III 7 4143]) mit methanol. Natriummethylat und anschliessend mit Methyljodid oder Dimethylsulfat (Eskola, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A II]* Nr. 18 [1946] 3, 10, 17).

Blättchen (aus wss. Acn.); F: 109–109,5°. In Äthanol und Aceton leicht löslich, in Wasser und Äther schwer löslich.

Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure oder mit verd. wss. Natronlauge wird 1.3-Diphenyl-cyclopentandion-(2.4) (F: 206°) zurückerhalten.

1-Oxo-2-[2-hydroxy-benzyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-salicyliden-tetralin, 2-Salicyliden-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel VII.

1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden]-tetralin, 2-[2-Methoxy-benzyliden]-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1), 2-(2-methoxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{18}H_{16}O_2$.

1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden]-tetralin $C_{18}H_{16}O_2$ vom F: 111°, vermutlich **1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-tetralin**, Formel VIII.

Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, *Tetrahedron* **20** [1964] 2201.

B. Durch Behandeln von 1-Oxo-tetralin mit 2-Methoxy-benzaldehyd und äthanol. KOH (Baddar, Gindy, *Nature* **157** [1946] 409; *Soc.* **1951** 64, 65).

Hellgelbe Tafeln (aus A.); F: 110–111° [unkorr.] (*Ba., Gi., Nature* **157** 409; *Soc.* **1951** 65).

Bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen mit einer Schmelze von $KHSO_4$ und Na_2SO_4 auf 230–240° sind 7H-Benzo[c]xanthen und eine vermutlich als 7H.7'H-[7.7']Bi[benzo[c]xanthenyl] zu formulierende Verbindung $C_{34}H_{22}O_2$ (F: 230–231°) erhalten worden (*Ba., Gi., Soc.* **1951** 65). Bei 20-stdg. Erhitzen mit P_2O_5 in Xylol bilden sich geringe Mengen 7H-Benzo[c]xanthen (*Ba., Gi., Nature* **157** 409).

Bei Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangerote Färbung auf (*Ba., Gi., Soc.* **1951** 65).

1-Oxo-2-[4-hydroxy-benzyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[4-hydroxy-benzyliden]-tetralin, 2-[4-Hydroxy-benzyliden]-3.4-dihydro-2H-naphthalin-9-on-(1) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel IX.

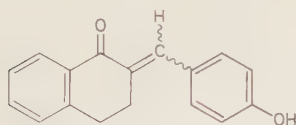
1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden]-tetralin, 2-[4-Methoxy-benzyliden]-3.4-dihydro-2H-naphthalin-9-on-(1), 2-(4-methoxybenzylidene)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one $C_{18}H_{16}O_2$.

1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden]-tetralin $C_{18}H_{16}O_2$ vom F: 112° , vermutlich **1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-tetralin**, Formel X.

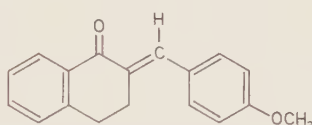
Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

B. Aus 1-Oxo-tetralin und 4-Methoxy-benzaldehyd durch Erwärmen (10 min) mit methanol. Natriummethylat auf 60° , durch Behandeln (10 h) mit äthanol. NaOH bei Raumtemperatur sowie durch Erhitzen (4 h) mit geringen Mengen Piperidin auf 170° bis 180° (Molho, Bl. **1948** 1042, 1044).

Krystalle (aus A.); F: 112° .



IX

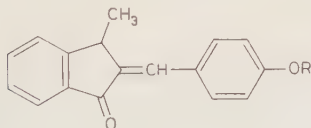


X

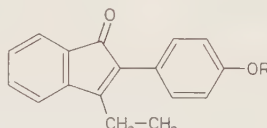
3-Oxo-1-methyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indan, 1-Methyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XI (R = H).

(±)-3-Oxo-1-methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indan, (±)-1-Methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3), (±)-2-(4-methoxybenzylidene)-3-methylindan-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

Eine Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: $85-86^\circ$; in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe löslich), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist beim Einleiten von HCl in eine Lösung von (±)-1-Methyl-indanon-(3) und 4-Methoxy-benzaldehyd in Methanol und wenig Acetanhydrid bei 0° erhalten worden (Pfeiffer et al., Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 20, 27).



XI



XII

1-Oxo-3-äthyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-inden, 3-Äthyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-indenon-(1) $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XII (R = H).

1-Oxo-3-äthyl-2-[4-methoxy-phenyl]-inden, 3-Äthyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1), 3-ethyl-2-(p-methoxyphenyl)inden-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erhitzen von 2-[4-Methoxy-phenyl]-indandion-(1.3) in Benzol oder Toluol mit Äthylmagnesiumhalogenid in Äther (Frank et al., Am. Soc. **66** [1944] 1, 3).

Orangefarbene Krystalle (aus A. oder Eg.); F: $119-120^\circ$.

Phenylhydrazon (F: $156-157^\circ$): Fr. et al.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine grüne Lösung erhalten.

9-Hydroxy-10-oxo-9-propenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-propenyl-anthron $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XIII (X = H).

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-propenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-propenyl-anthron, 10-hydroperoxy-10-(1-propenyl)anthrone $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XIII (X = OH), und

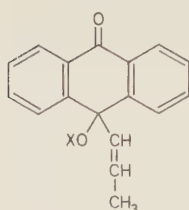
10-Hydroxy-9-propenyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen, 10-Propenyl-10H-9.10-epidioxy-anthracenol-(9), 10-(prop-1-enyl)-9,10-epidioxyanthracen-9(10H)-ol $C_{17}H_{14}O_3$, Formel XIV.

Die nachstehend beschriebene Verbindung liegt nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (Bl. 1948 804) als 10-Hydroperoxy-10-propenyl-anthron vor.

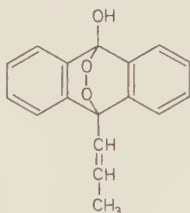
B. Durch Erwärmen von 10-Acetoxy-9-propenyl-anthracen (F: 197°) mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Behandeln einer Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts in Äther mit Sauerstoff (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. 67 [1945] 1724, 1726).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 139–141° [Zers.] (*Ju., Cole, Meyer*).

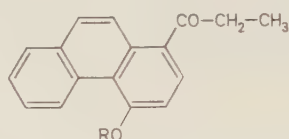
Bildung von Anthrachinon und Propionaldehyd beim Erhitzen: *Ju., Cole, Meyer*, l. c. S. 1726.



XIII



XIV



XV

4-Hydroxy-1-propionyl-phenanthren, 1-[4-Hydroxy-phenanthryl-(1)]-propanon-(1)
 $C_{17}H_{14}O_2$, Formel XV (R = H).

4-Methoxy-1-propionyl-phenanthren, 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-propanon-(1), 1-(4-methoxy-1-phenanthryl)propan-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XV (R = CH₃).

Diese Konstitution ist der nachstehend beschriebenen Verbindung auf Grund ihrer Bildungsweise und ihrer Überführbarkeit in 4-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) zuzuordnen (vgl. 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1) [S. 1563]).

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 4-Methoxy-phenanthren mit Propionylchlorid und AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. 60 [1938] 2409, 2411).

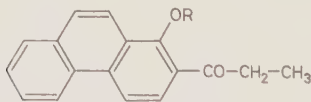
Nadeln (aus A.); F: 116°.

Überführung in 4-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit wss. NaOCl-Lösung: *Du., Mo.*, l. c. S. 2413.

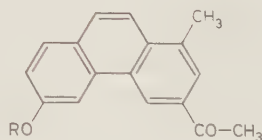
1-Hydroxy-2-propionyl-phenanthren, 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-propanon-(1), 1-(1-hydroxy-2-phenanthryl)propan-1-one $C_{17}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch 3-tägiges Behandeln von 1-Propionyloxy-phenanthren mit AlCl₃ in Nitrobenzol bei 0° bis 5° (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. 60 [1938] 2409, 2411).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 149–150°.



I



II

1-Methoxy-2-propionyl-phenanthren, 1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-propanon-(1), 1-(1-methoxy-2-phenanthryl)propan-1-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) in einem Gemisch von wss. KOH und Aceton mit Dimethylsulfat (*Duwall, Mosettig*, Am. Soc. 60 [1938] 2409, 2411, 2412).

F: 74–76°.

Überführung in 1-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit wss. NaOCl-Lösung: *Du., Mo.*

6-Hydroxy-1-methyl-3-acetyl-phenanthren, 1-[6-Hydroxy-1-methyl-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[6-hydroxy-1-methyl-phenanthryl-(3)]-keton $C_{17}H_{14}O_2$, Formel II ($R = H$).

6-Methoxy-1-methyl-3-acetyl-phenanthren, 1-[6-Methoxy-1-methyl-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1), Methyl-[6-methoxy-1-methyl-phenanthryl-(3)]-keton, 6-methoxy-1-methyl-3-phenanthryl methyl ketone $C_{18}H_{16}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch 65-stdg. Behandeln von 6-Methoxy-1-methyl-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 0° (Campbell, Todd, Am. Soc. **62** [1940] 1287, 1288, 1291).

Krystalle (aus A.); F: $126,5-127^\circ$ [unkorr.].

Überführung in 6-Methoxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(3) durch Erwärmen einer Lösung in Dioxan und wss. NaOH mit einer wss. Lösung von KI und Jod: Ca., Todd.

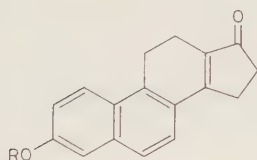
Verbindung mit Pikrinsäure. Orangefarbene Krystalle (aus A.); F: $146-148,5^\circ$ [unkorr.].

3-Hydroxy-17-oxo-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Hydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17),
3-hydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{17}H_{14}O_2$, Formel III ($R = H$).

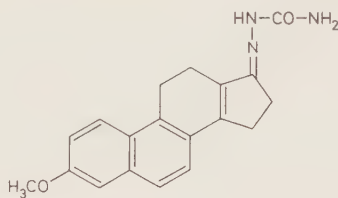
B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-17-oxo-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]-phenanthren mit wss. HBr (D: 1,49) und Essigsäure auf 110° (Chuang et al., B. **72** [1939] 949, 952).

Hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F: 319° [Zers.; im auf 315° vorgeheizten Bad]. In Äther schwer löslich, in Äthanol mässig löslich.

Lösungen in Äthanol fluorescieren grün.



III



IV

3-Methoxy-17-oxo-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Methoxy-11.12.15.16-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17),
3-methoxy-11,12,15,16-tetrahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1-[2-(6-Methoxy-naphthyl-(1))-äthyl]-cyclopentandion-(2.5) mit P_2O_5 in Benzol (Chuang et al., B. **72** [1939] 949, 951).

Hellgelbe Krystalle (aus A.); F: $210-211^\circ$. In Aceton und Benzol löslich, in Äther schwer löslich.

Beim Erhitzen mit amalgamiertem Zink und wss. HCl unter Zusatz von Toluol und Äthanol auf Siedetemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Selen auf 300° bis 320° entsteht 3-Methoxy-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren (Chuang et al., l. c. S. 952).

3-Methoxy-17-semicarbazono-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Methoxy-11.12.15.16-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17)-
semicarbazon, 3-methoxy-11,12,15,16-tetrahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one
semicarbazone $C_{19}H_{18}N_3O_2$, Formel IV.

B. Aus 3-Methoxy-17-oxo-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren (Chuang et al., B. **72** [1939] 949, 952).

Zers. bei ca. 310° .

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₁₈H₁₆O₂

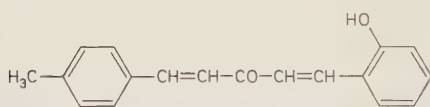
3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4)-on-(3) C₁₈H₁₆O₂, Formel V.

3-Oxo-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4), 1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(3.5-dibromo-2-hydroxyphenyl)-5-*p*-tolylpenta-1,4-dien-3-one C₁₈H₁₄Br₂O₂.

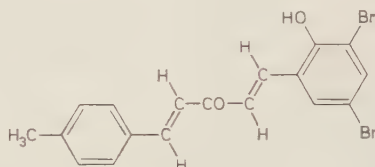
1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4)-on-(3) C₁₈H₁₄Br₂O₂ vom F: 182°, vermutlich **1t**-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5*t*-*p*-tolyl-pentadien-(1.4)-on-(3), Formel VI.

B. Durch Erwärmen von **1t**(?)-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (nicht näher beschrieben) mit 4-Methyl-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Ratford, Tanzer, J. org. Chem. **6** [1941] 722, 724, 728).

Orangefarbenes Pulver (aus Toluol); F: 181–182° [Zers.].



V



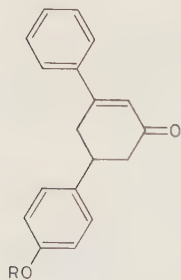
VI

5-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3), 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) C₁₈H₁₆O₂, Formel VII (R = H).

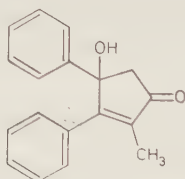
(±)-5-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3), (±)-3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5), (±)-5-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylcyclohex-2-en-1-one C₁₉H₁₈O₂, Formel VII (R = CH₃).

B. Aus opt.-inakt. 6-Oxo-4-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 107°) durch Erhitzen mit wss.-äthanol. KOH sowie durch Erwärmen mit HCl unter Druck (Petrov, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. **62** [1930] 925, 928; B. **63** [1930] 898, 901).

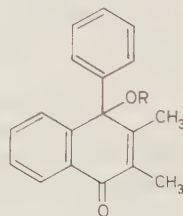
Nadeln (aus A. + Ae.); F: 98°.



VII



VIII



IX

(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1), (±)-3-Hydroxy-1-methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), (±)-4-hydroxy-2-methyl-3.4-diphenylcyclopent-2-en-1-one C₁₈H₁₆O₂, Formel VIII (H 202; dort auch als α-Methyl-anhydroacetonbenzil bezeichnet).

Die beim Erhitzen mit Essigsäure oder 50 %ig. wss. Schwefelsäure erhaltene Verbindung C₃₆H₂₈O₂ (F: 230° [Zers.] [s. H 203]) wird von Allen, VanAllen (J. org. Chem. **10** [1945] 333, 334) als 1.8-Dioxo-2.7-dimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden formuliert; auf Grund ihres Abbaus zu 1-Methyl-2.3.6-triphenylbenzol (s. E III 5 2572) ist für sie aber eher eine Formulierung als 1.8-Dioxo-2.4-dimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden in Betracht zu ziehen (s. E

III 7 4510). Beim Erhitzen mit Phenylacetylen auf 160—170° (*Allen, VanA.*, l. c. S. 340; *Herz, Lewis*, J. org. Chem. **23** [1958] 1646, 1647 Anm. 11) sowie beim Erhitzen mit Phenylpropionsäure auf 160—170° und Erhitzen der erhaltenen Säure $C_{26}H_{20}O_2$ (F: 268°) mit Kupfer-Pulver (*Allen, VanA.*, l. c. S. 339) bildet sich 1-Methyl-2.3.6-triphenyl-benzol. Beim Erhitzen mit Butendisäure bis auf 190° entsteht 3-Methyl-4.5-diphenyl-phthalsäure-anhydrid (*Allen, VanA.*, l. c. S. 337, 339). Beim Erhitzen mit 1 Mol Maleinsäure-anhydrid in Essigsäure ist 7-Oxo-1-methyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (F: 139—140°), beim Erhitzen mit überschüssigem Maleinsäure-anhydrid in Trichlorbenzol unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure ist 1-Methyl-7.8-diphenyl-bicyclo[2.2.2]octen-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-2.3:5.6-dianhydrid (F: 325°) erhalten worden (*Allen, VanA.*, l. c. S. 338, 339).

(±)-1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin, (±)-4-Hydroxy-2.3-dimethyl-4-phenyl-4H-naphthalinon-(1), (±)-4-hydroxy-2,3-dimethyl-4-phenyl-naphthalen-1(4H)-one $C_{18}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2.3-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Crawford, Am. Soc.* **57** [1935] 2000, 2002, 2003).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + A.); F: 197—197,5° (*Cr.*, *Am. Soc.* **57** 2003). UV-Spektrum (A.): *Tishler, Fieser, Wendler*, *Am. Soc.* **62** [1940] 1982, 1983. In Pyridin, Dioxan, Chloroform und Äther leicht löslich, in Äthanol und Benzol schwer löslich (*Cr.*, *Am. Soc.* **57** 2003).

Überführung in 2-Benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure: *Cr.*, *Am. Soc.* **57** 2003; Überführung in 2.3-Dimethyl-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-naphthalindiol-(1.4) (F: 203°) durch Umsetzung mit Phenyllithium: *Crawford, Am. Soc.* **61** [1939] 3310, 3312.

(±)-1-Acetoxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin, (±)-4-Acetoxy-2.3-dimethyl-4-phenyl-4H-naphthalinon-(1), (±)-4-acetoxy-2,3-dimethyl-4-phenyl-naphthalen-1(4H)-one $C_{20}H_{18}O_3$, Formel IX (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von (±)-1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Crawford, Am. Soc.* **57** [1935] 2000, 2003).

Krystalle; F: 153—157°. In Äthanol, Äther und Äthylacetat leicht löslich.

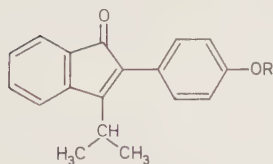
1-Oxo-3-isopropyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-inden, 3-Isopropyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-indenon-(1) $C_{18}H_{16}O_2$, Formel X (R = H).

1-Oxo-3-isopropyl-2-[4-methoxy-phenyl]-inden, 3-Isopropyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1), 3-isopropyl-2-(p-methoxyphenyl)inden-1-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel X (R = CH_3).

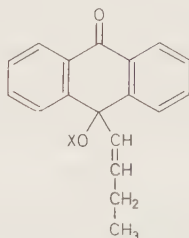
B. Beim Erhitzen von Lösungen von 2-[4-Methoxy-phenyl]-indandion-(1.3) in Benzol oder Toluol mit Isopropylmagnesiumhalogenid in Äther (*Frank et al.*, *Am. Soc.* **66** [1944] 1, 3).

Orangegelbe Nadeln (aus A. oder Eg.); F: 138—139°. Kp_2 : 198—203°.

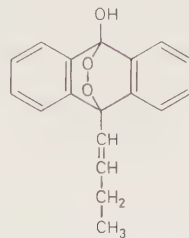
Phenylhydrazon (F: 166—168°): *Fr. et al.*



X



XI



XII

9-Hydroxy-10-oxo-9-[buten-(1)-yl]-9,10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-[buten-(1)-yl]-anthron $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XI (X = H).

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-[buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-[buten-(1)-yl]-anthron, 10-(*but-1-enyl*)-10-hydroperoxyanthrone $C_{18}H_{16}O_3$, Formel XI (X = OH), und **10-Hydroxy-9-[buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen**, 10-[Buten-(1)-yl]-10H-9.10-epidioxy-anthracenol-(9), 10-(*but-1-en-1-yl*)-9,10-epidioxyanthracen-9(10H)-ol $C_{18}H_{16}O_3$, Formel XII.

Eine nach *Dufraisse, Étienne, Rigaudy* (Bl. 1948 804) als 10-Hydroperoxy-10-[buten-(1)-yl]-anthron zu formulierende Verbindung hat in einem Präparat (gelbes Harz) vorgelegen, das beim Erwärmen von 10-Acetoxy-9-[buten-(1)-yl]-anthracen (F: 116°) mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln einer Lösung des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts in Äther mit Sauerstoff erhalten worden ist (*Julian, Cole, Meyer*, Am. Soc. 67 [1945] 1724, 1726).

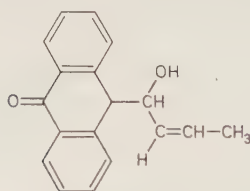
Bildung von Anthrachinon und Butyraldehyd beim Erhitzen auf 180° unter Zusatz von Propanol-(1): *Ju., Cole, Meyer*.

10-Oxo-9-[1-hydroxy-buten-(2)-yl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[1-Hydroxy-buten-(2)-yl]-anthron $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XIII, und **10-Hydroxy-9-[1-hydroxy-buten-(2)-yl]-anthracen, 10-[1-Hydroxy-buten-(2)-yl]-anthrol-(9)** $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XIV.

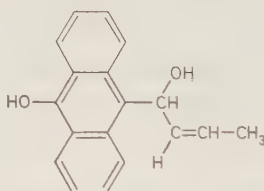
(±)-10-[1-Hydroxy-buten-(2)-yl]-anthron, (±)-10-(1-hydroxybut-2-enyl)anthrone $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XV.

Eine Verbindung (gelbe Nadeln [aus Bzl.]; F: 242°; beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbbraune Färbung auf), der diese Konstitution zugeschrieben wird, bildet sich neben 10-[Buten-(2)-yliden]-anthron beim Erhitzen von Anthron mit *trans*-Crotonaldehyd in Pyridin unter Zusatz geringer Mengen Piperidin und Schwefelsäure (*Nakanishi*, Bl. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 10 [1931] 883, 891; Bl. Inst. phys. chem. Res. Abstr. Tokyo 4 [1931] 77; C. 1931 II 3477).

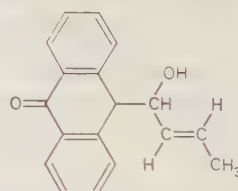
Beim Behandeln mit Brom (2 Mol) in Schwefelkohlenstoff ist 10-Brom-10-[3-brom-buten-(1)-yl]-anthron (F: 136°) erhalten worden.



XIII



XIV



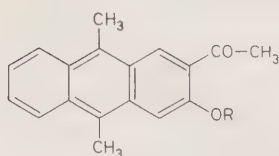
XV

3-Hydroxy-9.10-dimethyl-2-acetyl-anthracen, 1-[3-Hydroxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[3-hydroxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-keton $C_{18}H_{16}O_2$, Formel I (R = H).

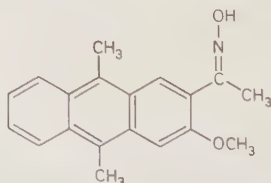
3-Methoxy-9.10-dimethyl-2-acetyl-anthracen, 1-[3-Methoxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-äthanon-(1), Methyl-[3-methoxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-keton, 3-methoxy-9.10-dimethyl-2-anthryl methyl ketone $C_{19}H_{18}O_2$, Formel I (R = CH₃).

Eine Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 175° und F: 197° [Block]), für die diese Konstitution in Betracht gezogen wird, ist aus 2-Methoxy-9.10-dimethyl-anthracen und Acetanhydrid in Gegenwart von SnCl₄ erhalten worden (*de Bruyn*, C. r. 228 [1949] 1953).

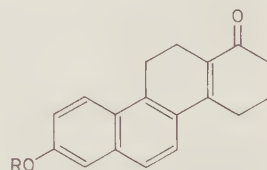
Überführung in ein Oxim $C_{19}H_{19}NO_2$ (Krystalle [aus Bzl.]; F: 219° [Block]; 1-[3-Methoxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim [Formel II] ?): *de Br.*



I



II



III

8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen, 8-Hydroxy-3.4.11.12-tetrahydro-2*H*-chrysenon-(1), *8-hydroxy-3,4,11,12-tetrahydrochrysen-1(2H)-one* C₁₈H₁₆O₂, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen von 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen mit wss. HBr (D: 1,49) und Essigsäure auf 110° (Chuang, Tien, Huang, B. 70 [1937] 858, 863).

Gelbliche Nadeln (aus Eg.); F: 257–258° [Zers.; im auf 245° vorgeheizten Bad]. In Methanol und Äthanol mässig löslich, in Äther schwer löslich. Äthanol. Lösungen fluorescieren grün.

Oxim s. u.

8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen, 8-Methoxy-3.4.11.12-tetrahydro-2*H*-chrysenon-(1), *8-methoxy-3,4,11,12-tetrahydrochrysen-1(2H)-one* C₁₉H₁₈O₂, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-(6-Methoxy-naphthyl-(1))-äthyl]-dihydroresorcin in wasserhaltigem Benzol mit P₂O₅ (Robinson, Thompson, Soc. 1939 1739, 1742; vgl. Chuang, Tien, Huang, B. 70 [1937] 858, 862).

Gelbliche Krystalle (aus A.); F: 177–178° (Ch., Tien, Hu.; Ro., Th.). In Benzol leicht löslich, in Äther mässig löslich.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 284° [Zers.]): Ro., Th.; Oxim s. u.

8-Hydroxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen, 8-Hydroxy-3.4.11.12-tetrahydro-2*H*-chrysenon-(1)-oxim, *8-hydroxy-3,4,11,12-tetrahydrochrysen-1(2H)-one oxime* C₁₈H₁₇NO₂, Formel IV (R = H).

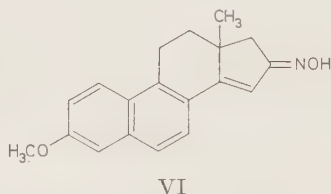
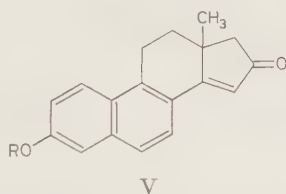
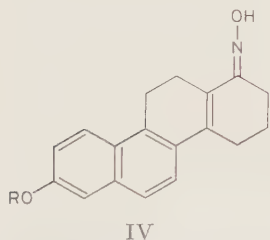
B. Aus 8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen (Chuang, Tien, Huang, B. 70 [1937] 858, 863).

Pulver (aus A.); F: 287–288° [Zers.].

8-Methoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen, 8-Methoxy-3.4.11.12-tetrahydro-2*H*-chrysenon-(1)-oxim, *8-methoxy-3,4,11,12-tetrahydrochrysen-1(2H)-one oxime* C₁₉H₁₉NO₂, Formel IV (R = CH₃).

B. Aus 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen (Chuang, Tien, Huang, B. 70 [1937] 858, 863).

Nadeln (aus Eg.); F: 263°. In warmem Äthanol schwer löslich.



(±)-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, (±)-3-Hydroxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(16), (±)-3-hydroxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-16*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-16-one C₁₈H₁₆O₂, Formel V (R = H).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von (±)-7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-2-acetonyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Natriumäthylat in Äthanol unter Stickstoff (Wilds, Close, Am. Soc. 69 [1947] 3079, 3082). Durch Erhitzen von (±)-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren mit wss. HBr (42%ig) und Essigsäure unter Stickstoff (Wi., Cl.).

Gelbliche Krystalle (aus A. oder Acn.); F: 262–263° [unkorr.; evakuierte Kapillare] (Wi., Cl.). UV-Spektrum (A.): Wilds et al., Am. Soc. 69 [1947] 1985, 1989, 1993.

Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Kohle entsteht *rac*-3-Hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) (Wi., Cl.); bei der Hydrierung in KOH enthaltendem Äthanol an Palladium/Kohle bildet sich *rac*-3-Hydroxy-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) (Wilds, Johnson, Sutton, Am. Soc. 72 [1950] 5524, 5527).

(±)-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, (±)-3-Methoxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16), (-)-3-methoxy-13-methyl-11,12,13,17-tetrahydro-16H-cyclopenta[a]phenanthren-16-one C₁₉H₁₈O₂, Formel V (R = CH₃).

B. Durch 18-stdg. Erhitzen von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-2-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit wss.-methanol. KOH unter Stickstoff (Wilds, Close, Am. Soc. 69 [1947] 3079, 3082). Bildung aus (±)-[7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthryl-(2)]-essigsäure-methylester s. S. 1532 im Artikel (±)-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.16.17-hexahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren.

Krystalle (aus Bzl. oder Me.); F: 205–206° [kor.] (Wi., Cl.), 202–203° [kor.] (Wilds, Johnson, Am. Soc. 70 [1948] 1166, 1172). UV-Spektrum (A.): Wilds et al., Am. Soc. 69 [1947] 1985, 1989, 1993.

Bei der Hydrierung in Dioxan oder in Essigsäure enthaltendem Dioxan an Palladium/Kohle entsteht rac-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) (Wilds, Johnson, Sutton, Am. Soc. 72 [1950] 5524, 5526; vgl. Wi., Cl.); bei der Hydrierung in KOH enthaltendem Äthanol an Palladium/Kohle bildet sich rac-3-Methoxy-13α-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(16) (Wi., Jo., Su.).

Oxim s. u.

(±)-3-Acetoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, (±)-3-Acetoxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16), (±)-3-acetoxy-13-methyl-11,12,13,17-tetrahydro-16H-cyclopenta[a]phenanthren-16-one C₂₀H₁₈O₃, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren mit Acetanhydrid und Pyridin (Wilds, Close, Am. Soc. 69 [1947] 3079, 3082).

Krystalle (aus A.), F: 140–143° [kor.]; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 152–154° [kor.], bei langsamem Abkühlen zu Krystallen vom F: 154–155° [kor.] (Wi., Cl.). UV-Spektrum (A.): Wilds et al., Am. Soc. 69 [1947] 1985, 1989, 1993.

(±)-3-Methoxy-16-hydroxyimino-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, (±)-3-Methoxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16)-oxim, (±)-3-methoxy-13-methyl-11,12,13,17-tetrahydro-16H-cyclopenta[a]phenanthren-16-one oxime C₁₉H₁₈NO₂, Formel VI.

B. Aus (±)-3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren (Wilds, Close, Am. Soc. 69 [1947] 3079, 3082).

Krystalle (aus A.); F: 236–240° [kor.; Zers.].

17-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-13-methyl-11.12.13.17-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(16) C₁₈H₁₆O₂.

(±)-17c-Hydroxy-16-oxo-13r-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, (±)-17c-hydroxy-13r-methyl-11,12,13,17-tetrahydro-16H-cyclopenta[a]phenanthren-16-one C₁₈H₁₆O₂, Formel VII + Spiegelbild.

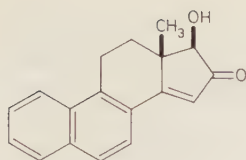
Über Konstitution und Konfiguration s. Wilds et al., Am. Soc. 69 [1947] 1985, 1987; J. org. Chem. 19 [1954] 255.

B. Durch Hydrierung von (±)-16.17-Dioxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren in Essigsäure an Palladium/Kohle (Wi. et al., J. org. Chem. 19 260; s. a. Wilds, Beck, Am. Soc. 66 [1944] 1688, 1690, 1693).

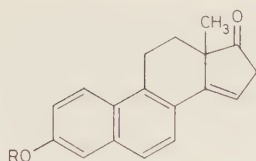
Krystalle (aus Bzl. oder Acn.); F: 210–211° [kor.] (Wi. et al., J. org. Chem. 19 260), 207–208,5° [kor.] (Wi., Beck). UV-Spektrum (A.): Wi. et al., Am. Soc. 69 1988, 1993.

Beim Behandeln mit Perjodsäure in wss. Dioxan ist eine Verbindung C₁₈H₁₆O₃ (F: 266–275 [evakuierte Kapillare]; wahrscheinlich 1-Hydroxy-3-oxo-12a-methyl-3.11.12.12a-tetrahydro-1H-naphtho[2.1-f]isochromen) erhalten worden (Wi., Beck, l. c. S. 1689, 1693; Wi. et al., Am. Soc. 69 1988 Anm. 19).

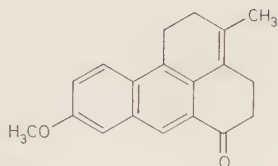
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf (Wi., Beck, l. c. S. 1693).



VII



VIII



IX

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren,
3-Hydroxy-13-methyl-11.12.13.16-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthren-
on-(17) C₁₈H₁₆O₂, Formel VIII (R = H).

(±)-3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren,
(±)-3-Methoxy-13-methyl-11.12.13.16-tetrahydro-cyclopenta[a]phen-
anthrenon-(17), (±)-3-methoxy-13-methyl-11,12,13,16-tetrahydro-17H-cyclopenta[a]-
phenanthren-17-one C₁₉H₁₈O₂, Formel VIII (R = CH₃).

B. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. bis $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östrahexaen-(1.3.5.7.9.15)-carbonsäure-(15) (über diese Verbindung s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **73** [1951] 322, 324) mit konz. wss. Salzsäure und Pyridin (*Johnson, Petersen, Gutsche*, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2947, 2951, 2954).

Tafeln (aus Me.); F: 162–163° [kor.] (*Joh., Pe., Gu.*, l. c. S. 2951). Unter 0,5–1 Torr bei 140° sublimierbar (*Joh., Pe., Gu.*). IR-Absorption: *Jones et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2024, 2027.

Beim Erhitzen (12 min) mit konz. wss. Salzsäure und Pyridin auf 200° erfolgt wahrscheinlich teilweise Isomerisierung zu *rac*-3-Methoxy-13 α -östrahexaen-(1.3.5.7.9.15)-on-(17) (*Joh., Pe., Gu.*, l. c. S. 2954). Bei der Hydrierung in Äthylacetat an Palladium/Kohle bilden sich *rac*-3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (Hauptprodukt) und *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17); bei der Hydrierung in Äthanol an Palladium/Kohle in Gegenwart von Piperidin oder KOH wird die zuletzt genannte Verbindung als Hauptprodukt erhalten (*Joh., Pe., Gu.*, l. c. S. 2952, 2954).

Die Identität einer durch Behandeln des aus vermeintlicher 3-[7-Methoxy-2-methyl-3,4-dihydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure (F: 230°) mit Hilfe von PCl₅ erhaltenen Säurechlorids mit SnCl₄ in Schwefelkohlenstoff hergestellten Verbindung C₁₉H₁₈O₂ (Kristalle [aus Ae.]; F: 205–206°) (*Haberland*, B. **72** [1939] 1215, 1221), für die die Formulierungen als (±)-3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren und als 9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-2.4.5.6-tetrahydro-1H-benz[de]anthracen (Formel IX) in Betracht gezogen worden sind (*Haberland*, B. **72** 1218, **76** [1943] 621, 622; *Johnson, Petersen, Gutsche*, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2948), ist ungewiss (*Johnson, Stromberg*, Am. Soc. **72** [1950] 505, 506; *Bachmann, Holmen*, Am. Soc. **73** [1951] 3660, 3664).

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren
C₁₈H₁₆O₂, Formel X.

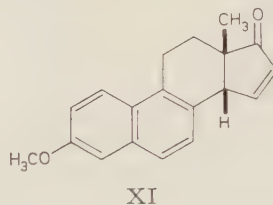
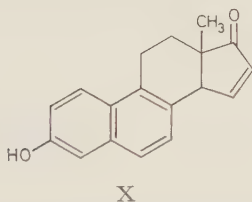
3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren
C₁₉H₁₈O₂.

(±)-3-Methoxy-17-oxo-13 r -methyl-(14 c H)-12.13.14.17-tetrahydro-11H-cyclopenta-
[a]phenanthren, *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-13 α -gonahexaen-(1.3.5.7.9.15),
***rac*-3-Methoxy-13 α -östrahexaen-(1.3.5.7.9.15)-on-(17), *rac*-3-methoxy-13 α -estra-**
1,3,5,7,9,15-hexaen-17-one C₁₉H₁₈O₂, Formel XI + Spiegelbild.

B. In geringer Menge neben 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren beim Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-17-oxo-13 α -östrahexaen-(1.3.5.7.9.15)-carbonsäure-(15) (über diese Verbindung s. *Johnson et al.*, Am. Soc. **73** [1951] 322, 324) unter vermindertem Druck auf 200° (*Johnson, Petersen, Gutsche*, Am. Soc. **69** [1947] 2942, 2947, 2954).

Blättchen (aus Diisopropyläther); F: 104,5–106° [kor.] (*Joh., Pe., Gu.*). IR-Absorption: *Jones et al.*, Am. Soc. **70** [1948] 2024, 2027.

Beim Erhitzen mit konz. wss. Salzsäure und Pyridin auf Siedetemperatur erfolgt teilweise Isomerisierung zu 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren (Joh., Pe., Gu., l. c. S. 2954). Bei der Hydrierung in Äthylacetat an Palladium/Kohle entsteht *rac*-3-Methoxy-13 α -östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) (Joh., Pe., Gu., l. c. S. 2954).

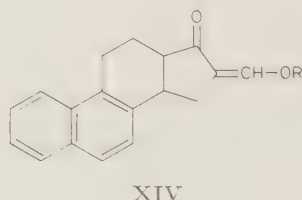
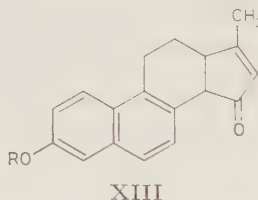
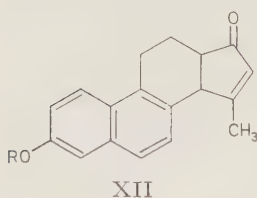


3-Hydroxy-17-oxo-15-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-15-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17) $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H), und **3-Hydroxy-15-oxo-17-methyl-12.13.14.15-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren**, 3-Hydroxy-17-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(15) $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = H).

3-Methoxy-17-oxo-15-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-15-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 3-methoxy-15-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH_3), und **3-Methoxy-15-oxo-17-methyl-12.13.14.15-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren**, 3-Methoxy-17-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(15), 3-methoxy-17-methyl-11.12.13.14-tetrahydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren-15-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = CH_3).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus $CHCl_3$ + PAe.]; F: $116-117^\circ$ [korr.]), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist bei 24-stdg. Erwärmen einer Lösung von ($\pm$)-7-Methoxy-1*rr*.2*t*-diacetyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren (?) (F: 174° bis 175°) in Benzol mit methanol. Natriummethylat (0,1*n*) unter Luftzutritt erhalten worden (Goldberg, Müller, Helv. **23** [1940] 831, 833, 838).

UV-Spektrum (A.) dieser Verbindung: Go., Mü.



17-Oxo-16-hydroxymethylen-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 16-Hydroxymethylen-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17) $C_{18}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = H), s. E III 7 4171.

17-Oxo-16-isopropoxy-methylen-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren, 16-Isopropoxy-methylen-11.12.13.14.15.16-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 16-(isopropoxymethylene)-11.12.13.14.15.16-hexahydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{21}H_{22}O_2$, Formel XIV (R = $CH(CH_3)_2$).

Opt.-inakt. 17-Oxo-16-isopropoxy-methylen-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{21}H_{22}O_2$ vom F: 120° .

B. Durch eintägiges Erwärmen von opt.-inakt. 17-Oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren-carbalkdehyd (16) (F: 134° [E III 7 4171]) mit Isopropyl-jodid und K_2CO_3 in Aceton (Johnson, Posvic, Am. Soc. **69** [1947] 1361, 1362, 1366).

Prismen (aus Hexan); F: $119,8-120^\circ$ [korr.].

Überführung in *rac*-13 α -Östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) s. E III 7 2483.

Beim Erwärmen mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine violette Färbung auf.

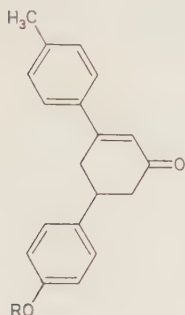
5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2$

5-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{19}H_{18}O_2$, Formel I ($R = H$).

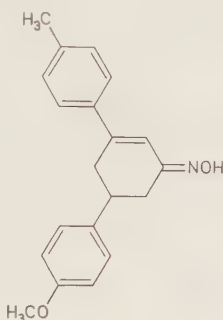
($\pm$)-5-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3), ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5), ($\pm$)-5-(*p*-methoxyphenyl)-3-*p*-tolylcyclohex-2-en-1-one $C_{20}H_{20}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von opt.inakt. 6-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 157°) mit HCl unter Druck (Petrov, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. **62** [1930] 925, 929; B. **63** [1930] 898, 902).

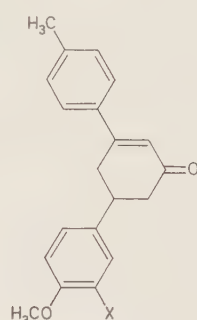
Hellgelbe Krystalle (aus A. + Ae.); F: 86—87°.



I



II



III

($\pm$)-5-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3), ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-oxim, ($\pm$)-5-(*p*-methoxyphenyl)-3-*p*-tolylcyclohex-2-en-1-one oxime $C_{20}H_{21}NO_2$, Formel II.

B. Aus ($\pm$)-1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Petrov, Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. **62** [1930] 925, 929; B. **63** [1930] 898, 902).

Krystalle; F: 170°.

($\pm$)-5-Oxo-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3), ($\pm$)-1-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5), ($\pm$)-5-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-3-*p*-tolylcyclohex-2-en-1-one $C_{20}H_{19}ClO_2$, Formel III ($X = Cl$).

B. Durch Erhitzen von opt.inakt. 6-Oxo-2-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 136°) mit wss. HCl (10 %ig) auf 150° (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. **1937** 1798, 1804).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 120°.

($\pm$)-5-Oxo-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3), ($\pm$)-1-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5), ($\pm$)-5-(3-bromo-4-methoxyphenyl)-3-*p*-tolylcyclohex-2-en-1-one $C_{20}H_{19}BrO_2$, Formel III ($X = Br$).

B. Durch Erhitzen von opt.inakt. 6-Oxo-2-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 123°) mit wss. HCl (10 %ig) auf 150° (Nadkarni, Warriar, Wheeler, Soc. **1937** 1798, 1804).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 122°.

($\pm$)-5-Hydroxy-4-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), ($\pm$)-5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), ($\pm$)-5-hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel IV ($R = H$) auf S. 1589.

Diese Konstitution kommt der früher (H **7** 820; Burton, Shoppee, Wilson, Soc. **1933** 720, 729, 730) als 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) $\rightleftharpoons$ 4-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) beschriebenen Verbindung zu (Allen, Van-Allen, Tinker, J. org. Chem. **20** [1955] 1387, 1388, 1390).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (E III **7** 2597) oder von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5)

(E III 7 2598) mit KOH in wss. Aceton (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 730; s. a. *Allen, Spanagel*, *Canad. J. Res.* **10** [1934] 315, 317). Durch Behandeln von (±)-4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (S. 1589) mit HCl in Aceton oder mit Äthanol. KOH sowie mit Äthanol. Natriumäthylat unter Erwärmen (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725; vgl. H 7 820).

Nadeln (aus A.); F: 158° (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725).

Die beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,78) und rotem Phosphor erhaltene, früher als 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) angesehene Verbindung vom F: 153° (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 726; vgl. H 7 496, 820) ist als 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentan-2-on-(4) (E III 7 2492) zu formulieren (vgl. diesbezüglich *Allen, Van A., Ti.*).

Beim Behandeln mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-sulfat in Äthanol sind 5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (F: 194° bis 195°) und 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-dion-(4.5)-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (F: 243°) erhalten worden (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725; vgl. *Allen, Van A., Ti.*, l. c. S. 1390).

(±)-5-Methoxy-4-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-5-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (±)-5-methoxy-4.4-dimethyl-2.3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{20}H_{20}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

Diese Konstitution kommt der früher (H 204; *Burton, Shoppee, Wilson*, *Soc.* **1933** 720, 725) als 4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) beschriebenen Verbindung zu (*Allen, Van Allan, Tinker*, *J. org. Chem.* **20** [1955] 1387, 1388, 1390).

B. Durch Behandeln von (±)-5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725; vgl. H 204).

F: 88° (*Bu., Sh., Wi.*).

Beim Erhitzen mit 50%ig. wss. Schwefelsäure entsteht 5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 726).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 234°): *Bu., Sh., Wi.*

(±)-5-Äthoxy-4-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-5-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (±)-5-ethoxy-4.4-dimethyl-2.3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{21}H_{22}O_2$, Formel IV (R = C₂H₅).

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) angesehenen Verbindung zu (*Allen, Van Allan, Tinker*, *J. org. Chem.* **20** [1955] 1387, 1388, 1390).

B. Durch Behandeln von (±)-5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Äthanol (*Burton, Shoppee, Wilson*, *Soc.* **1933** 720, 726).

Prismen (aus A.); F: 70,5–71° (*Bu., Sh., Wi.*).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 205°): *Bu., Sh., Wi.*

(±)-5-Acetoxy-4-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), (±)-5-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4), (±)-5-acetoxy-4.4-dimethyl-2.3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{21}H_{20}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

Diese Konstitution kommt der früher (H 204; *Burton, Shoppee, Wilson*, *Soc.* **1933** 720, 725) als 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) beschriebenen Verbindung zu (*Allen, Van Allan, Tinker*, *J. org. Chem.* **20** [1955] 1387, 1388, 1390).

B. Durch Behandeln von (±)-5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725; vgl. H 204) sowie mit Keten in Acetanhydrid oder in Äther (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 725).

Krystalle (aus A.); F: 92° (*Bu., Sh., Wi.*).

Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin und Umsetzung des Hydrierungsprodukts mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ist eine Verbindung $C_{25}H_{30}N_4O_4$ (orangefarbene Blättchen [aus A.]; F: 194°) erhalten worden (*Bu., Sh., Wi.*, l. c. S. 727).

4-Hydroxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), 4-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) $C_{19}H_{18}O_2$, Formel V ($R = H$).

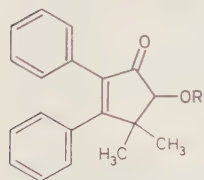
($\pm$)-4-Methoxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), ($\pm$)-4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5), ($\pm$)-5-methoxy-2,2-dimethyl-3,4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{20}H_{20}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, von Allen, Spanagel (Am. Soc. **54** [1932] 4338, 4346) und von Burton, Shoppee, Wilson (Soc. **1933** 720, 728, 730) als 2-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) angesehenen Verbindung zu (Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. **20** [1955] 1387, 1388).

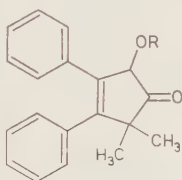
B. Neben einer Verbindung $C_{20}H_{20}O_2$ vom F: $141-142^\circ$ bei $\frac{1}{4}$ -stdg. bis $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) [E III 7 2597] (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 724, 730; s. a. Allen, Sp.) oder von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) [E III 7 2598] (Bu., Sh., Wi.) mit Methanol und Silberacetat. Bei 10-tägigem Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) („ β,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzil“) mit Methyljodid und Ag_2O unter Zusatz geringer Mengen NaOH (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 728).

Prismen (aus Me. oder wss. Me.); F: 148° (Bu., Sh., Wi.), 144° (Allen, Sp.). In Äthanol, Essigsäure, Benzol und Aceton leicht löslich (Allen, Sp.).

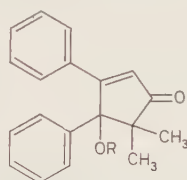
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 196° [Zers.]): Bu., Sh., Wi.



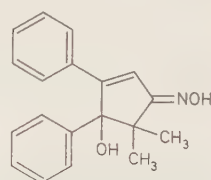
IV



V



VI



VII

($\pm$)-4-Äthoxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), ($\pm$)-4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5), ($\pm$)-5-ethoxy-2,2-dimethyl-3,4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{21}H_{22}O_2$, Formel V ($R = C_2H_5$).

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, ursprünglich als 2-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) angesehenen Verbindung zu (Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. **20** [1955] 1387, 1388).

B. Bei 6-tägigem Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) („ β,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzil“) mit Äthyljodid und Ag_2O unter Zusatz geringer Mengen NaOH (Burton, Shoppee, Wilson, Soc. **1933** 720, 722, 728).

Nadeln (aus Me.); F: $80-80,5^\circ$ (Bu., Sh., Wi.).

Wenig beständig (Bu., Sh., Wi.). Beim Behandeln mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in HCl oder H_2SO_4 enthaltendem Äthanol ist eine Verbindung $C_{25}H_{22}N_4O_5$ (orangefarbene Krystalle [aus E. oder Isoamylalkohol]; F: 204° [Zers.]) erhalten worden (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 722, 728).

($\pm$)-4-Acetoxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2), ($\pm$)-4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5), ($\pm$)-5-acetoxy-2,2-dimethyl-3,4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{21}H_{20}O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

Diese Konstitution kommt der früher (H 204; Allen, Spanagel, Am. Soc. **54** [1932] 4338, 4342, 4346) als 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) („Acetat des β,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzils“) angesehenen Verbindung zu (Burton, Shoppee, Wilson, Soc. **1933** 720, 721; Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. **20** [1955] 1387, 1388); dementsprechend ist die H 204 als 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxim beschriebene Verbindung $C_{21}H_{21}NO_3$ (F: 164° [Zers.]) als ($\pm$)-4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-oxim zu formulieren.

B. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) [E III 7 2597] (Allen, Sp., l. c. S. 4346; Bu., Sh., Wi., l. c. S. 729) oder von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) [E III 7 2598] (Bu., Sh.,

Wi., l. c. S. 730) mit Essigsäure und Silberacetat. Durch Erhitzen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (β,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzil) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 724; vgl. H 204).

Krystalle (aus A.); F: 137° (Allen, Sp.; Bu., Sh., Wi.).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Ozon und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver in Äther ist neben Benzoesäure eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (Prismen [aus Me.]; F: 132°; in kalter wss. Kalilauge unlöslich) erhalten worden (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 725). Beim Behandeln mit CrO_3 (Überschuss) in Essigsäure bei 10° bilden sich 4-Hydroxy-2.3-epoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5)(?) (F: 124°), 3.4-Epoxy-2.2-dimethyl-3.4-diphenyl-glutarsäure (Zers. bei 174°) und Benzoesäure (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 725). Bei der Hydrierung in Äthanol an Platin und Umsetzung des Hydrierungsprodukts mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin entsteht die auf S. 1588 im Artikel ($\pm$)-5-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) erwähnte Verbindung $C_{25}H_{30}N_4O_4$ (F: 194°) (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 727). Bei kurzem Erhitzen mit wss. HI (D: 1,95) wird 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) erhalten (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 726; s. a. Allen, VanA., Ti., l. c. S. 1388). Beim Behandeln mit HCl in Aceton oder mit Äthanol. KOH sowie beim Erwärmen mit Äthanol. Natriumäthylat entsteht 5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 725).

Beim Behandeln mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Methanol bzw. Äthanol unter Zusatz von Schwefelsäure ist 4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] bzw. 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] erhalten worden (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 722, 724).

($\pm$)-2-Hydroxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3), ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5), ($\pm$)-4-hydroxy-5.5-dimethyl-3.4-diphenyl-cyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel VI (R = H) (H 204; dort auch als β,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzil bezeichnet).

B. In geringer Menge bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von ($\pm$)-4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (E III 7 2597) mit Kaliumacetat und wss. Methanol (Allen, Spanagel, Canad. J. Res. 10 [1934] 315, 317).

Krystalle (aus Me. oder A.); F: 181° (Allen, Sp., Canad. J. Res. 10 317; Burton, Shoppee, Wilson, Soc. 1933 720, 724).

Beim Erwärmen mit $SOCl_2$ oder Acetylchlorid bilden sich zwei ursprünglich als 2-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (Hauptprodukt) bzw. als 4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) angesehene Verbindungen (Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4346; Canad. J. Res. 10 315; Bu., Sh., Wi., l. c. S. 723, 729), die als 4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) bzw. als 4-Chlor-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) zu formulieren sind (Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. 20 [1955] 1387, 1390). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin bei 60° sind 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) und eine Verbindung $C_{19}H_{20}O$ (Nadeln [aus Bzn.]; F: 120,5°) erhalten worden (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 721, 726). Beim Erhitzen mit Essigsäure und Zink-Pulver sowie beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,95) entsteht 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (E III 7 2597) (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 722, 726).

Bei 10-tägigem bzw. 6-tägigem Erwärmen mit Methyljodid bzw. Äthyljodid und Ag_2O unter Zusatz geringer Mengen NaOH bildet sich 4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (S. 1589) bzw. 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (S. 1589) (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 728). Die beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure erhaltene, früher (H 204; s. a. Allen, Sp., Am. Soc. 54 4342, 4346) als 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) angesehene Verbindung (F: 137°) ist als 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) zu formulieren (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 721; Allen, VanA., Ti.).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 217–218°): Bu., Sh., Wi., l. c. S. 724; Oxim s. S. 1591.

($\pm$)-2-Acetoxy-5-oxo-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3), ($\pm$)-2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5), ($\pm$)-4-acetoxy-5,5-dimethyl-3,4-diphenyl-cyclopent-2-en-1-one $C_{21}H_{20}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃) auf S. 1589.

Die früher (s. H 204 sowie Allen, Spanagel, Am. Soc. **54** [1932] 4338, 4342, 4346) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung ist als ($\pm$)-4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (S. 1589) zu formulieren (Burton, Shoppee, Wilson, Soc. **1933** 720, 721; Allen, VanAllan, Tinker, J. org. Chem. **20** [1955] 1387, 1388).

B. s. im vorangehenden Artikel.

Prismen (aus Bzn.); F: 128—129° (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 726).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid erfolgt Isomerisierung zu 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bu., Sh., Wi., l. c. S. 727).

($\pm$)-2-Hydroxy-5-hydroxyimino-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3), ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxim, ($\pm$)-4-hydroxy-5,5-dimethyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one oxime $C_{19}H_{18}NO_2$, Formel VII auf S. 1589.

B. Aus ($\pm$)-2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (Gray, Soc. **95** [1909] 2138, 2147).

Tafeln (aus A.); F: 190° [Zers.].

5-Hydroxy-2-oxo-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3), 5-Hydroxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2), 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{19}H_{18}O_2$, Formel VIII.

Opt.-inakt. 5-Hydroxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) $C_{19}H_{18}O_2$ vom F: 150° (H 204; dort auch als α,β -Dimethyl-anhydroacetonbenzil bezeichnet).

B. Durch Behandeln eines Gemisches von Benzil und Pentanon-(3) mit äthanol. KOH (Yates et al., Am. Soc. **80** [1958] 202, 203; vgl. H 205).

Prismen (aus Me.); F: 152—153° [kor.].

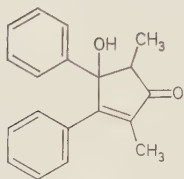
Die beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure erhaltene Verbindung $C_{38}H_{32}O_2$ vom F: 181—182° (s. H 205) ist als 1.8-Dioxo-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden zu formulieren (Allen, VanAllan, Am. Soc. **64** [1942] 1260). Die beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,96) erhaltene, früher (s. H 205) als 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) angenommene Verbindung vom F: 122° ist als 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) erkannt worden (Ya. et al.). Beim Erwärmen mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. HCl entsteht 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopentadien-(3.5)-on-(2)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (Allen, VanA., l. c. S. 1265, 1266). Beim Erwärmen mit 1 Mol Maleinsäure-anhydrid in Benzol unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure entsteht 7-Oxo-1.4-dimethyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (F: 191°); beim Erhitzen mit überschüssigem Maleinsäure-anhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure bildet sich 1.4-Dimethyl-7.8-diphenyl-bicyclo[2.2.2]octen-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-2.3:5.6-dianhydrid (F: 320°) (Allen, VanA.).

9-Hydroxy-10-oxo-9-[3-methyl-buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-[3-methyl-buten-(1)-yl]-anthron $C_{19}H_{18}O_2$, Formel IX (X = H).

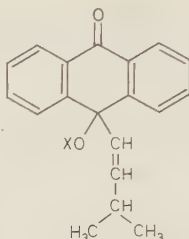
9-Hydroperoxy-10-oxo-9-[3-methyl-buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-[3-methyl-buten-(1)-yl]-anthron, 10-hydroperoxy-10-(3-methylbut-1-enyl)anthrone $C_{19}H_{18}O_3$, Formel IX (X = OH), und 10-Hydroxy-9-[3-methyl-buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-9.10-epidioxo-anthracen, 10-[3-Methyl-buten-(1)-yl]-10H-9.10-epidioxo-anthracenol-(9), 10-(3-methylbut-1-enyl)-9,10-epidioxoanthracen-9(10H)-ol $C_{19}H_{18}O_3$, Formel X.

Eine nach Dufraisse, Étienne, Rigaudy (Bl. **1948** 804) als 10-Hydroperoxy-10-[3-methyl-buten-(1)-yl]-anthron zu formulierende Verbindung hat in einem Präparat (braunes Harz) vorgelegen, das beim Erwärmen von 10-Acetoxy-9-[3-methyl-buten-(1)-yl]-anthracen (F: 107°) mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln einer Lösung des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts in Äther mit Sauerstoff erhalten worden ist (Julian, Cole, Meyer, Am. Soc. **67** [1945] 1724, 1727).

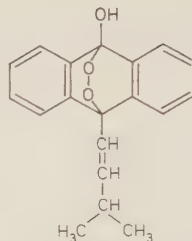
Bildung von Anthrachinon und Isobutyraldehyd beim Erhitzen auf 130°: Ju., Cole, Meyer.



VIII



IX



X

3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-4-formyl-phenanthren, 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(4), 3-hydroxy-7-isopropyl-1-methylphenanthrene-4-carbaldehyde $C_{19}H_{18}O_2$, Formel XI.

Über die Konstitution dieser ursprünglich als 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(2) angesehenen Verbindung s. *Karrman*, Svensk kem. Tidskr. **62** [1950] 67, 69.

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrol-(3) in Benzol mit Cyanwasserstoff und $AlCl_3$ unter Einleiten von HCl , anfangs bei 0° , zuletzt bei 45° , und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser (*Karrman*, Svensk kem. Tidskr. **58** [1946] 293, 297, 299).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: $107,5-109^\circ$ (*Ka.*, Svensk kem. Tidskr. **58** 298). In Benzol und Pyridin leicht löslich (*Ka.*, Svensk kem. Tidskr. **58** 298).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $251-252^\circ$): *Ka.*, Svensk kem. Tidskr. **58** 299; Semicarbazon s. u.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Ka.*, Svensk kem. Tidskr. **58** 298).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{18}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Rote Nadeln (aus A.); F: 99° bis $100,5^\circ$ (*Ka.*, Svensk kem. Tidskr. **58** 298).

3-Hydroxy-1-methyl-4-semicarbazonomethyl-7-isopropyl-phenanthren, 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(4)-semicarbazon, 3-hydroxy-7-isopropyl-1-methylphenanthrene-4-carbaldehyde semicarbazone $C_{20}H_{21}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(4) (*Karrman*, Svensk kem. Tidskr. **58** [1946] 293, 299).

Bei $270-280^\circ$ schmelzend.

3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-x-formyl-phenanthren, 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x) $C_{19}H_{18}O_2$.

3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-x-formyl-phenanthren, 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x), 7-isopropyl-3-methoxy-1-methylphenanthrene-x-carbaldehyde $C_{20}H_{26}O_2$.

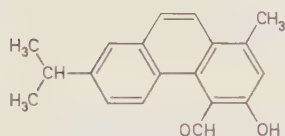
Zwei als 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x) zu formulierende Verbindungen (a) gelbe Tafeln [aus A.], F: $86-87^\circ$; Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{26}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, orangefarbene Nadeln [aus A.], F: $159-160^\circ$; Phenylimin $C_{26}H_{25}NO$, Nadeln [aus A.], F: $180-181,5^\circ$; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{26}H_{24}N_4O_5$, Krystalle [aus Xylol], F: $221-222^\circ$; Semicarbazon $C_{21}H_{23}N_3O_2$, F: 222° bis 223° ; b) Nadeln [aus A.], F: $138,5-139^\circ$; Phenylimin $C_{26}H_{25}NO$, Nadeln [aus A.], F: $129,5-130,5^\circ$; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{26}H_{24}N_4O_5$, F: $>280^\circ$) sind beim Erwärmen von 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren mit N-Methyl-formanilid und $POCl_3$ in 1,2-Dichlor-benzol auf 100° und anschließenden Behandeln mit Wasser erhalten worden (*Karrman*, Svensk kem. Tidskr. **58** [1946] 293, 302).

3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-x-formyl-phenanthren, 3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x), 3-äthoxy-7-isopropyl-1-methylphenanthrene-x-carbaldehyde $C_{21}H_{22}O_2$.

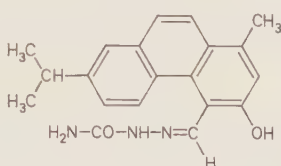
Eine als 3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x) zu formulie-

rende Verbindung hat in einem Präparat (Harz) vorgelegen, das beim Behandeln von 3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren in Benzol mit Cyanwasserstoff und AlCl_3 unter Einleiten von HCl und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser erhalten worden ist (Karrman, Svensk kem. Tidskr. **58** [1946] 293, 304).

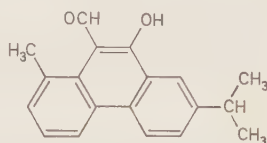
Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$ (Krystalle [aus Propanol-(1) + Toluol]; F: 204–205°): *Ka.*



XI



XII



XIII

10-Hydroxy-8-methyl-2-isopropyl-9-formyl-phenanthren, 10-Hydroxy-8-methyl-2-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(9), 10-hydroxy-2-isopropyl-8-methylphenanthrene-9-carbaldehyde $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Formel XIII.

Ein Präparat (Harz), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat, ist beim Behandeln von 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrol-(9) in Benzol mit Cyanwasserstoff und AlCl_3 unter Einleiten von HCl und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser erhalten worden (Karrman, Svensk kem. Tidskr. **58** [1946] 293, 296, 304).

Überführung in ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ (rote Krystalle [aus Propanol-(1) und Toluol]; F: 229–231°): *Ka.*

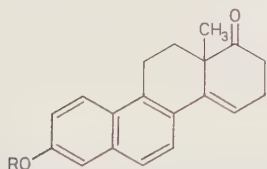
2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen, 8-Hydroxy-12a-methyl-3.11.12.12a-tetrahydro-2H-chrysenon-(1) $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Formel XIV (R = H).

(±)-2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen, (±)-8-Methoxy-12a-methyl-3.11.12.12a-tetrahydro-2H-chrysenon-(1), (±)-8-methoxy-12a-methyl-3,11,12,12a-tetrahydrochrysen-1(2H)-one $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel XIV (R = CH_3).

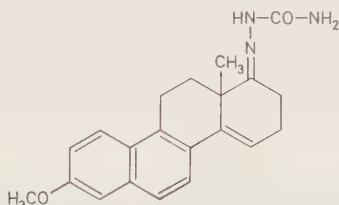
B. Beim Erwärmen von (±)-7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren mit Penten-(4)-ylmagnesiumbromid in Äther, 2-tägigen Behandeln des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit KMnO_4 und Na_2CO_3 in Aceton und Erwärmen der sauren Anteile des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit P_2O_5 in Benzol (Burnop, Elliott, Linstead, Soc. **1940** 727, 728, 732).

Rötliche Nadeln (aus Acn. + A.); F: 187°. In Benzol löslich.

Bei partieller Hydrierung in Essigsäure an Platin ist *rac*-3-Methoxy-D-homo-östra-pentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a) erhalten worden.



XIV



XV

(±)-2-Methoxy-7-semicarbazono-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen, (±)-8-Methoxy-12a-methyl-3.11.12.12a-tetrahydro-2H-chrysenon-(1)-semicarbazon, (±)-8-methoxy-12a-methyl-3,11,12,12a-tetrahydrochrysen-1(2H)-one semicarbazone $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$, Formel XV.

B. Aus (±)-2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen (Burnop, Elliott, Linstead, Soc. **1940** 727, 733).

F: 260°.

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_2$

2-Hydroxy-6-oxo-1.5-diphenyl-cycloocten-(1), 2-Hydroxy-1.5-diphenyl-cycloocten-(1)-on-(6) $C_{20}H_{20}O_2$, Formel I ($R = H$), s. 1.5-Diphenyl-cyclooctandion-(2.6) (E III 7 4179).

($\pm$)-2-Acetoxy-6-oxo-1.5-diphenyl-cycloocten-(1), ($\pm$)-2-Acetoxy-1.5-diphenyl-cycloocten-(1)-on-(6), ($\pm$)-5-acetoxy-4,8-diphenylcyclooct-4-en-1-one $C_{22}H_{22}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 1*r.5t*-Diphenyl-cyclooctandion-(2.6) mit Acetanhydrid unter Zusatz von Toluol-sulfonsäure-(4) (Wawzonek, Am. Soc. **65** [1943] 839, 843).

Krystalle (aus PAe.); F: 123–124° [unkorr.].

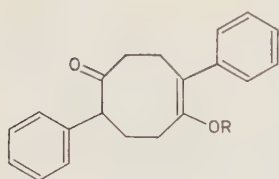
($\pm$)-5-Hydroxy-2-oxo-1.1.3-trimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3), ($\pm$)-5-Hydroxy-1.1.3-trimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2), ($\pm$)-4-hydroxy-2.5.5-trimethyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{20}H_{20}O_2$, Formel II (H 205; dort auch als $\alpha.\beta.\beta$ -Trimethylanhydroacetonbenzil bezeichnet).

B. In geringer Menge bei 12-wöchigem Behandeln von Benzil mit 2-Methyl-pentan-3-on-(3) und Natriumäthylat in Äthanol, zuletzt bei Siedetemperatur (Burton, Shoppee, Wilson, Soc. **1933** 720, 723, 728; vgl. H 205).

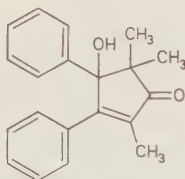
Prismen (aus A.); F: 131°.

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure ist eine als 3.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-1-methylen-cyclopenten-(4)-on-(2) angesehene Verbindung (F: >290°) erhalten worden.

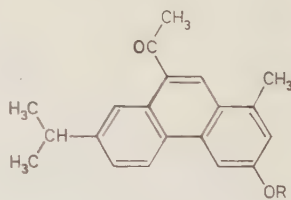
2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 184–185° [Zers.]): Bu., Sh., Wi.



I



II



III

3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren, 1-[3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[3-hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-keton, 3-hydroxy-7-isopropyl-1-methyl-9-phenanthryl methyl ketone $C_{20}H_{20}O_2$, Formel III ($R = H$).

Über die Konstitution s. Elderfield, Dodd, Gensler, J. org. Chem. **12** [1947] 393, 394.

B. Durch Erwärmen einer aus 1-[3-Amino-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (El., Dodd, Ge., l. c. S. 401). Aus 1-[3-Acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) mit Hilfe von Alkali (Campbell, Soffer, Steadman, Am. Soc. **64** [1942] 425, 427; s. a. El., Dodd, Ge., l. c. S. 401).

Krystalle (aus Me.); F: 249,5–250,5° [korr.] (El., Dodd, Ge.), 247–248° [korr.] (Ca., So., St.).

3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren, 1-[3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[3-methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-keton, 7-isopropyl-3-methoxy-1-methyl-9-phenanthryl methyl ketone $C_{21}H_{22}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch 42-stdg. Behandeln von 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Campbell, Soffer, Steadman, Am. Soc. **64** [1942] 425, 427). Durch Behandeln von 1-[3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) mit Dimethylsulfat und wss.-methanol. NaOH (Ca., So., St., l. c. S. 427).

Krystalle (aus A.); F: 133–134° [korr.].

3-Acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren, 1-[3-Acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), Methyl-[3-acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-keton, 3-acetoxy-7-isopropyl-1-methyl-9-phenanthryl methyl ketone $C_{22}H_{22}O_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Campbell, Sojfer, Steadman, Am. Soc. **64** [1942] 425, 427). Durch Erhitzen von 1-[3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) mit Acetanhydrid (Elderfield, Dodd, Gensler, J. org. Chem. **12** [1947] 393, 401).

Krystalle (aus A.); F: 169—170° [kor.] (Ca., So., St.; El., Dodd, Ge.).

Beim Erhitzen mit wss. HNO_3 auf 200° entsteht Benzol-pentacarbonsäure (Ca., So., St.).

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{22}O_2$

6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2), [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-phenyl-keton, 6-hydroxy-3,5-dimethyl-2-phenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{21}H_{22}O_2$, Formel IV ($R = H$), und **6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(3)**, [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-keton, 6-hydroxy-3,5-dimethyl-2-phenylcyclohex-2-en-1-yl phenyl ketone $C_{21}H_{22}O_2$, Formel V ($R = H$).

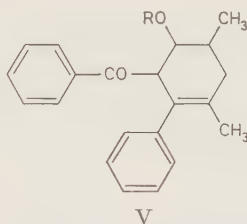
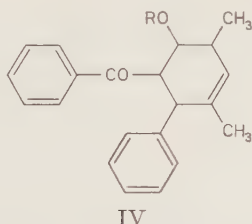
Diese beiden Formeln kommen für die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung in Betracht (Meerwein, B. **77/79** [1944/46] 227, 230).

B. Aus opt.-inakt. [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton (s. u.) beim Erwärmen mit NaOH enthaltendem Methanol (Mee., l. c. S. 233).

Krystalle; F: 155—156°.

Beim Erwärmen mit Kaliumäthylat in Äthanol entsteht eine als [3.5-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexadien-(2,6)-yl]-phenyl-keton angesehene Verbindung (F: 86—87°).

Benzoyl-Derivat (F: 147—148°); Mee., l. c. S. 233.



6-Acetoxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2), [6-Acetoxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-phenyl-keton, 6-acetoxy-3,5-dimethyl-2-phenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{23}H_{24}O_3$, Formel IV ($R = CO-CH_3$), und **6-Acetoxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(3)**, [6-Acetoxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(2)-yl]-phenyl-keton, 6-acetoxy-3,5-dimethyl-2-phenylcyclohex-2-en-1-yl phenyl ketone $C_{23}H_{24}O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle; F: 131—132°), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Hydroxyketon erhalten worden (Meerwein, B. **77/79** [1944/46] 227, 233).

6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1), [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton, 2-hydroxy-3,5-dimethyl-6-phenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{21}H_{22}O_2$, Formel VI ($R = H$).

Opt.-inakt. [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton $C_{21}H_{22}O_2$ vom F: 145°.

B. Durch Erwärmen von trans-Chalkon mit 2-Methyl-penten-(2)-al(1) und Kaliumäthylat in Methanol auf 40° (Meerwein, B. **77/79** [1944/46] 227, 230, 233).

Blättchen (aus A. oder Eg.); F: 144—145°.

Beim Erhitzen bildet sich 2-Methyl-penten-(2)-al(1). Beim Erwärmen mit geringen Mengen NaOH enthaltendem Methanol entsteht [6-Hydroxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3)-yl]-phenyl-keton (F: 155—156° [s. o.]). Beim Erwärmen mit Kaliumäthylat

äthylat in Äthanol ist eine als [3.5-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexadien-(2.6)-yl]-phenyl-keton angesehene Verbindung (F: 86–87°) erhalten worden (Mee., l. c. S. 234).

Benzoyl-Derivat (F: 164–166°): Mee., l. c. S. 233.

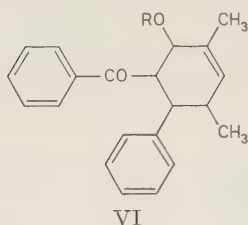
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine citronengelbe Lösung erhalten.

6-Acetoxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1), [6-Acetoxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton, 2-acetoxy-3,5-dimethyl-6-phenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{23}H_{24}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

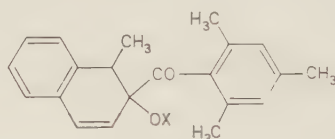
Opt.-inakt. [6-Acetoxy-3.5-dimethyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton $C_{23}H_{24}O_3$ vom F: 140°.

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (Meerwein, B. 77/79 [1944/46] 227, 233).

Krystalle; F: 139–140°.



VI



VII

2-Hydroxy-1-methyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-1.2-dihydro-naphthalin, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-hydroxy-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-keton, Mesityl-[2-hydroxy-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{22}O_2$, Formel VII (X = H).

2-Hydroperoxy-1-methyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-1.2-dihydro-naphthalin, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-hydroperoxy-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-keton, Mesityl-[2-hydroperoxy-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-keton, 2-hydroperoxy-1-methyl-1,2-dihydro-2-naphthyl mesityl ketone $C_{21}H_{22}O_3$, Formel VII (X = OH).

Opt.-inakt. [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-hydroperoxy-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{22}O_3$ vom F: 174°.

Bezüglich der Konstitution vgl. Rigaudy, C. r. 226 [1948] 1993; Fuson, Jackson, Am. Soc. 72 [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton in Benzol mit Methylmagnesiumjodid in Äther unter Stickstoff, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Leiten von Sauerstoff durch eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther, Benzol und Petroläther bei 0° (Fuson, McKusick, Spangler, Am. Soc. 67 [1945] 597, 600).

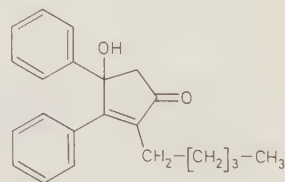
Krystalle (aus A.); F: 172–174° [korr.] (Fu., McK., Sp.).

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{24}O_2$

(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1-pentyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1),

(±)-3-Hydroxy-1-pentyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), (±)-4-hydroxy-2-pentyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{22}H_{24}O_2$, Formel VIII (H 206; dort auch als α-n-Amyl-anhydroacetonbenzil bezeichnet).

Bei 1/4-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure, Acetanhydrid und Chloroform bildet sich eine als 1.8-Dioxo-2.7-dipentyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden angesehene Verbindung vom F: 153° (Allen, VanAllan, J. org. Chem. 10 [1945] 333, 337), für die aber auch eine Formulierung als 1.8-Dioxo-2.4-dipentyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden in Betracht zu ziehen ist (s. E III 7 4512). Beim Erwärmen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol unter Zusatz von wss. HCl ist 1-Pentyl-2.3-diphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] erhalten worden. Beim Erhitzen mit



VIII

Maleinsäure-anhydrid (Überschuss) und geringen Mengen Schwefelsäure in Trichlorbenzol entsteht 1-Pentyl-7.8-diphenyl-bicyclo[2.2.2]octen-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-2.3:5.6-dianhydrid (F: 300°).

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{32}O_2$

17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-2.3.6.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{26}H_{32}O_2$.

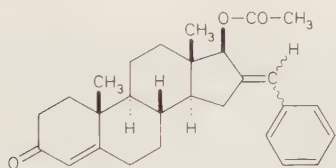
17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{34}O_3$.

(10R)-17c-Acetoxy-3-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **17 β -Acetoxy-10.13-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-gonen-(4)-on-(3)**, **17 β -Acetoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androst- (4)-on-(3)**, **16-[Benzyliden-(ξ)]-O-acetyl-testosteron**, **17 β -acetoxy-16- ξ -benzylideneandrost-4-en-3-one** $C_{28}H_{34}O_3$, Formel IX, vom F: 179°.

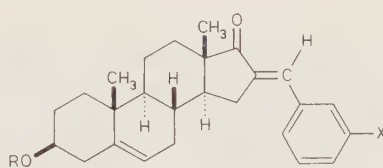
B. Durch Erwärmen von 3-Äthoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androstadien-(3.5)-on-(17) (F: 177—182°) mit Aluminiumisopropylat in Benzol, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Essigsäure und Erwärmen des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin (Stodola, Kendall, J. org. Chem. 6 [1941] 837, 839).

Prismen (aus wss. Acn.), F: 178—179° [unkorr.]; die Schmelze einiger Präparate ist bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 197—198° [unkorr.] erstarrt.

Beim 3-tägigen Behandeln mit OsO_4 in Tetrachlormethan, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver und wss. Essigsäure und Behandeln des danach erhaltenen Reaktionsprodukts mit Perjodsäure in wss. Äthanol entsteht 17 β -Acetoxy-androst- (4)-dion-(3.16).



IX



X

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetra-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren** $C_{26}H_{32}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, **3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-gonen-(5)-on-(17)**, **3 β -Hydroxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androst- (5)-on-(17)**, **16- ξ -benzylidene-3 β -hydroxyandrost-5-en-17-one** $C_{26}H_{32}O_2$ vom F: 210°, vermutlich **3 β -Hydroxy-16-[benzyliden-(seqtrans)]-androst- (5)-on-(17)**, Formel X (R = H, X = H).

Bezüglich der Konfiguration an der semicyclischen C,C-Doppelbindung vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201, 2204.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Hydroxy-androst- (5)-on-(17) („trans-Dehydroandrost- (5)-on-(17)“*) mit Benzaldehyd und $KHCO_3$ in wss. Methanol (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949). Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-androst- (5)-on-(17) mit Benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol (Mason, zit. bei Stodola, Kendall, J. org. Chem. 7 [1942] 336, 338).

Krystalle (aus E. oder Me.); F: 209—210° [Block] (Ve., Pe.), 202—205° (Ma.). $[\alpha]_D^{25}$: -26,5° [$CHCl_3$; c = 1] (Ve., Pe.).

Bei der Hydrierung an Raney-Nickel bildet sich 3 β -Hydroxy-16 ξ -benzyl-androst- (5)-on-(17) (F: 170—171°) (Ve., Pe.). Beim Erwärmen mit Aluminiumisopropylat, Isopropylalkohol und Benzol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 3 β .17 β -Diacetoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androst- (5) (F: 127—129°) (St., Ke.).

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{34}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androst- Δ^5 -on-(17), 3 β -acetoxy-16- ξ -benzylideneandrost-5-en-17-one $C_{28}H_{34}O_3$ vom F: 256°, vermutlich 3 β -Acetoxy-16-[benzyliden-(seqtrans)]-androst- Δ^5 -on-(17), Formel X (R = CO-CH₃, X = H).

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949).

F: 255–256° [Block].

3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[3-nitro-benzyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{31}NO_4$.

(10R)-3c-Hydroxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-androst- Δ^5 -on-(17), 3 β -hydroxy-16-(3-nitro- ξ -benzylidene)androst-5-en-17-one $C_{26}H_{31}NO_4$ vom F: 250°, vermutlich 3 β -Hydroxy-16-[3-nitro-benzyliden-(seqtrans)]-androst- Δ^5 -on-(17), Formel X (R = H, X = NO₂).

Bezüglich der Konfiguration an der semicyclischen C,C-Doppelbindung vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201, 2208.

B. Durch 20-stdg. Behandeln von 3 β -Hydroxy-androst- Δ^5 -on-(17) mit 3-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (Wettstein, Miescher, Helv. 26 [1943] 631, 640).

Gelbliche Krystalle (aus Acn. + Hexan); F: 248,5–250° [korrr.].

10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{36}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{36}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[ξ -cinnamoyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[ξ -cinnamoyl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-21-[benzyliden-(ξ)]-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -Hydroxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20), 21- ξ -benzylidene-3 β -hydroxypregn-5-en-20-one $C_{28}H_{36}O_2$ vom F: 133°, vermutlich 3 β -Hydroxy-23t-phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20), Formel I (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) mit Benzaldehyd und KHCO₃ in wss. Methanol (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949). Durch Behandeln von 3 β -Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) (Schering A.G., D.R.P. 737 023 [1937]; D.R.P. Org. Chem. 3 580; Ross, U.S.P. 2 470 903 [1946]) oder von 3 β -Acetoxy-pregnen-(5)-on-(20) (Marker et al., Am. Soc. 64 [1942] 1282) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol.

Krystalle (aus wss. Acn.) (Ma. et al.). F: 132–133° (Ve., Pe.), 130–131° (Ma. et al.). $[\alpha]_D$: –18,5° [CHCl₃; c = 1] (Ve., Pe.).

Beim Erhitzen mit Aceton und Aluminium-tert-butylat in Toluol bildet sich 23 ξ -Phenyl-21.24-dinor-choladien-(4.22)-dion-(3.20) (F: 155–158° [E III 7 4243]) (Ma. et al.). Bei der Hydrierung (Raney-Nickel) ist 3 β -Hydroxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20) erhalten worden (Ve., Pe.).

Semicarbazon s. S. 1599.

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{30}H_{38}O_3$.

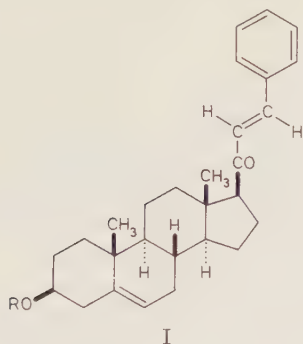
(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17-[ξ -cinnamoyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-21-[benzyliden-(ξ)]-pregnen-(5)-on-(20), 3 β -Acetoxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20), 3 β -acetoxy-21- ξ -benzylidene-pregn-5-en-20-one $C_{30}H_{38}O_3$ vom F: 186°, vermutlich 3 β -Acetoxy-23t-phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20), Formel I (R = CO-CH₃).

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung durch Behandeln

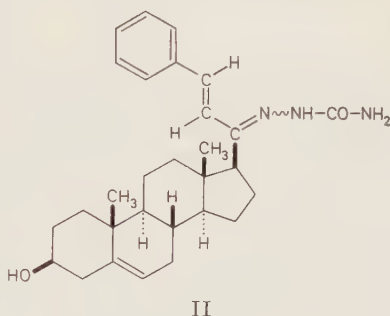
mit Acetanhydrid und Pyridin (Marker *et al.*, Am. Soc. **64** [1942] 1282; vgl. Velluz, Petit, Bl. [5] **12** [1945] 949), durch Erhitzen mit Acetanhydrid (Schering A.G., D.R.P. 737023 [1937]; D.R.P. Org. Chem. **3** 580) oder durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Ross, U.S.P. 2470903 [1946]).

Krystalle (aus Ae. oder wss. Acn.); F: 184–186° (Schering), 180–182° (Ma. *et al.*), 177–178° (Ve., Pe.). $[\alpha]_D^{25}$: –5° [CHCl₃; c = 1] (Ve., Pe.).

Beim Behandeln (10 min) mit KMnO₄ (Überschuss) in Aceton bei 20–55° (Ross) sowie beim Behandeln mit Brom (1 Mol) in Chloroform und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit CrO₃ (Überschuss) in wasserhaltiger Essigsäure und anschliessend mit Zink-Pulver (Ma. *et al.*) entsteht 3 β -Acetoxy-androsten-(5)-carbonsäure-(17 β). Bei der Hydrierung in Dioxan an Palladium/Bariumsulfat bildet sich 3 β -Acetoxy-23-phenyl-21.24-dinor-cholen-(5)-on-(20) (Ma. *et al.*).



I



II

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-3-phenyl-allyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₂₉H₃₉N₃O₂.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[1-semicarbazono-3 ξ -phenyl-allyl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-21-[benzyliden-(ξ)-pregnen-(5)-on-(20)-semicarbazon, 3 β -Hydroxy-23 ξ -phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20)-semicarbazon, 21- ξ -benzylidene-3 β -hydroxypregn-5-en-20-one semicarbazone C₂₉H₃₉N₃O₂ vom F: 185°, vermutlich 3 β -Hydroxy-23t-phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20)-semicarbazon, Formel II.

B. Aus 3 β -Hydroxy-23t(?) -phenyl-21.24-dinor-choladien-(5.22)-on-(20) (F: 132–133°) (Velluz, Petit, Bl. [5] **12** [1945] 949).

F: 184–185°.

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₃₀H₄₀O₂

1-Oxo-2.6.11.15-tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadeca-octaen-(2.4.6.8.10.12.14.16), **2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadeca-octaen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1)**, **3-Hydroxy-8'-oxo-8'-apo- β -carotin**¹⁾, **3-Hydroxy-8'-apo- β -carotinal-(8')** C₃₀H₄₀O₂.

2.6.11.15-Tetramethyl-17t-[Ξ]-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadeca-octaen-(2t.4t.6t.8t.10t.12t.14t.16)-al-(1), **(3 Ξ)-3-Hydroxy-all-trans-8'-apo- β -carotinal-(8')**, **(3 Ξ)-3-hydroxy-all-trans-8'-apo- β -caroten-8'-al** C₃₀H₄₀O₂, Formel III, vom F: 147°, β -Citaurin (in der Literatur auch als Apo-2-zeaxanthinal bezeichnet).

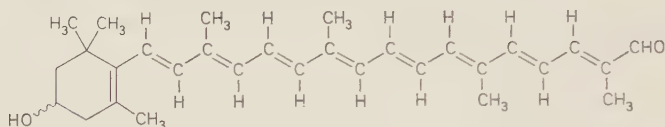
Isolierung aus den Fruchtschalen von Citrus aurantium: Zechmeister, Tuzson, B. **69** [1936] 1878, 1883, **70** [1937] 1966.

B. In geringer Menge beim Schütteln einer Lösung von Di-O-acetyl-all-trans-zeaxanthin (E III 6 5868) in Benzol mit einer wss. Lösung von KMnO₄ und NaHCO₃ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat in Äthanol (Karver, Rügger, Solmsen, Helv. **21** [1938] 448, 449). Bei 25-stdg. Erwärmen von Capsanthin (3.7.12.16-Tetra-

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von β -Carotin abgeleiteten Namen s. E III 5 2453.

methyl-19-[(1*R*)-4*t*-hydroxy-1.2.2-trimethyl-cyclopentyl-(*r*)]-1*t*-[(Ξ)-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-nonadecanonaen-(1.3*t*.5*t*.7*t*.9*t*.11*t*.13*t*.15*t*.17*t*)-on-(19) mit wss.-Äthanol. KOH unter Stickstoff auf 80° (Zechmeister, v. Cholnoky, A. 530 [1937] 291, 296).

Orange gelbe bis braungelbe Krystalle (aus wss. Me.); F: 147° [kor.] (Ze., v. Ch.). Absorptionsmaxima von Lösungen in Hexan, Benzin, Benzol, Äthanol und Schwefelkohlenstoff: Ze., v. Ch., l. c. S. 293; vgl. Ka., Rü., So. In Aceton, Äthanol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Benzin schwer löslich; die Lösungen sind gelb bis rot (Ze., v. Ch., l. c. S. 299).



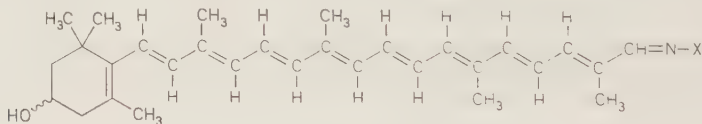
III

1-Hydroxyimino-2.6.11.15-tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16), 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1)-oxim, 3-Hydroxy-8'-hydroxyimino-8'-apo- β -carotin, 3-Hydroxy-8'-apo- β -carotinal-(8')-oxim $C_{30}H_{41}NO_2$.

2.6.11.15-Tetramethyl-17*t*-[(Ξ)-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2*t*.4*t*.6*t*.8*t*.10*t*.12*t*.14*t*.16)-al-(1)-oxim, (3 Ξ)-3-Hydroxy-*all-trans*-8'-apo- β -carotinal-(8')-oxim, (3 Ξ)-3-hydroxy-*all-trans*-8'-apo- β -caroten-8'-al oxime $C_{30}H_{41}NO_2$, Formel IV (X = OH), β -Citraurin-oxim.

B. Aus β -Citraurin (Zechmeister, Tuzson, B. 70 [1937] 1966, 1968; Zechmeister, v. Cholnoky, A. 530 [1937] 291, 299; Karver, Rügger, Solmssen, Helv. 21 [1938] 448, 450).

Krystalle (aus wss. Me.) (Ze., Tu.; Ze., v. Ch.). F: 192–194° [nach Sintern] (Ka., Rü., So.), 188° [kor.] (Ze., Tu.; Ze., v. Ch.). Absorptionsmaxima von Lösungen in Hexan, Benzin, Benzol, Äthanol und Schwefelkohlenstoff: Ze., Tu., l. c. S. 1969; Ze., v. Ch., l. c. S. 293; vgl. Ka., Rü., So. In Äthanol und Aceton leicht löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff mässig löslich, in kaltem Benzin fast unlöslich (Ze., v. Ch.).



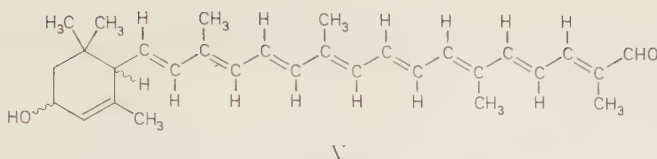
IV

1-Semicarbazono-2.6.11.15-tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16), 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1)-semicarbazon, 3-Hydroxy-8'-semicarbazono-8'-apo- β -carotin, 3-Hydroxy-8'-apo- β -carotinal-(8')-semicarbazon $C_{31}H_{43}N_3O_2$.

2.6.11.15-Tetramethyl-17*t*-[(Ξ)-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadecaoctaen-(2*t*.4*t*.6*t*.8*t*.10*t*.12*t*.14*t*.16)-al-(1)-semicarbazon, (3 Ξ)-3-Hydroxy-*all-trans*-8'-apo- β -carotinal-(8')-semicarbazon, (3 Ξ)-3-hydroxy-*all-trans*-8'-apo- β -caroten-8'-al semicarbazone $C_{31}H_{43}N_3O_2$, Formel IV (X = NH-CO-NH₂), β -Citraurin-semicarbazon.

B. Aus β -Citraurin (Zechmeister, v. Cholnoky, A. 530 [1937] 291, 299).

Rotbraune Blättchen (aus Bzl.), die oberhalb 190° sintern. Absorptionsmaxima von Lösungen in Hexan, Benzol, Äthanol und Schwefelkohlenstoff: Ze., v. Ch., l. c. S. 300. In Äthanol und Aceton leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Hexan und Benzin fast unlöslich.

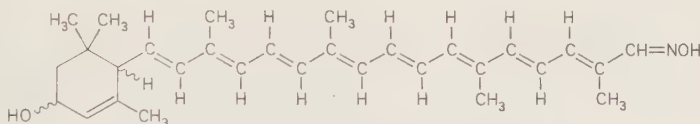


1-Oxo-2.6.11.15-tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-hepta-decaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16), 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1), 3'-Hydroxy-8-oxo-8-apo- α -carotin¹⁾, 3'-Hydroxy-8-apo- α -carotinal-(8) $C_{30}H_{40}O_2$.

2.6.11.15-Tetramethyl-17t-[(1E:4E)-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-heptadecaoctaen-(2f.4f.6f.8f.10f.12f.14f.16)-al-(1), (3'E:6'E)-3'-Hydroxy-all-trans-8-apo- α -carotinal-(8), (3'E:6'E)-3'-hydroxy-all-trans-8-apo- α -caroten-8-al $C_{30}H_{40}O_2$, Formel V, vom F: 153°, α -Citaurin.

B. Beim Schütteln einer Lösung von Di-O-acetyl-all-trans-xanthophyll (E III 6 5873) in Benzol mit einer wss. Lösung von $KMnO_4$ und $NaHCO_3$ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat in Äthanol (Karrer, Koenig, Solmssen, Helv. 21 [1938] 445, 447).

Rote Blättchen (aus Me.); F: 153° (Ka., Koe., So.). $[\alpha]_D^{18}$: +372°; $[\alpha]_{644}^{18}$: +219°; $[\alpha]_{527}^{18}$: +263°; $[\alpha]_{608}^{18}$: +328° [jeweils in Bzl.; c = 0,05] (Ka., Koe., So.). Absorptionsspektrum (250–520 m μ ; Hexan): Karrer, Würgeler, Helv. 26 [1943] 116, 119. Absorptionsmaxima von Lösungen in Petroläther und in Schwefelkohlenstoff: Ka., Koe., So.



VI

1-Hydroxyimino-2.6.11.15-tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16), 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-heptadecaoctaen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1)-oxim, 3'-Hydroxy-8-hydroxyimino-8-apo- α -carotin, 3'-Hydroxy-8-apo- α -carotinal-(8)-oxim $C_{30}H_{41}NO_2$.

2.6.11.15-Tetramethyl-17t-[(1E:4E)-4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-heptadecaoctaen-(2f.4f.6f.8f.10f.12f.14f.16)-al-(1)-oxim, (3'E:6'E)-3'-Hydroxy-all-trans-8-apo- α -carotinal-(8)-oxim, (3'E:6'E)-3'-hydroxy-all-trans-8-apo- α -caroten-8-al oxime $C_{30}H_{41}NO_2$, Formel VI, vom F: 148°, α -Citaurin-oxim.

B. Aus α -Citaurin (Karrer, Koenig, Solmssen, Helv. 21 [1948] 445, 448).

Krystalle (aus Me.); F: 148°. Absorptionsmaxima von Lösungen in Äthanol und in Schwefelkohlenstoff: Ka., Koe., So., l. c. S. 446.

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{33}H_{46}O_2$

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{33}H_{46}O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-oxo-1-methyl-7 ξ -phenyl-hepten-(6)-yl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-10.13-dimethyl-17 β -[(R)-5-oxo-1-methyl-7 ξ -phenyl-hepten-(6)-yl]-gonen-(5), 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(ξ)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), 26- ξ -benzylidene-3 β -hydroxy-27-norcholest-5-en-25-one $C_{33}H_{46}O_2$ vom F: 120°, vermutlich 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(seqtrans)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), Formel VII (R = H).

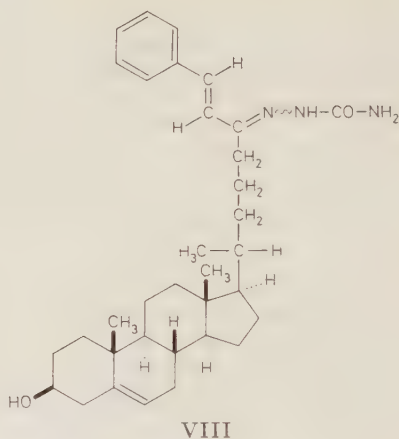
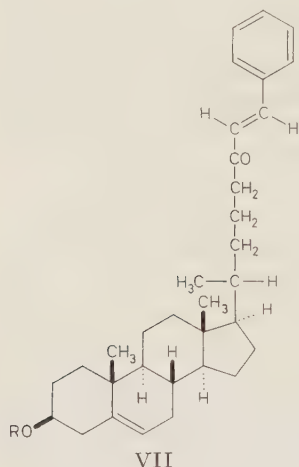
B. Durch Erhitzen von 3 β -Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) mit Benzaldehyd und

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von α -Carotin abgeleiteten Namen s. E III 5 2458.

$KHCO_3$ in wss. Methanol (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949, 951).

F: 120° ; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: $154-155^\circ$.
 $[\alpha]_D: -39^\circ$ [$CHCl_3$; $c = 1$].

Semicarbazon s. u.



3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{35}H_{48}O_3$.

(10R)-3c-Acetoxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-oxo-1-methyl-7 ξ -phenyl-hepten-(6)-yl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Acetoxy-26-[benzyliden-(ξ)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), 3 β -acetoxy-26- ξ -benzylidene-27-nor-cholest-5-en-25-one $C_{35}H_{48}O_3$ vom F: 129° , vermutlich 3 β -Acetoxy-26-[benzyliden-(seqtrans)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25), Formel VII (R = CO-CH₃).

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949, 951).

F: $128-129^\circ$.

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-semicarbazono-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{34}H_{46}N_3O_2$.

(10R)-3c-Hydroxy-10r.13c-dimethyl-17c-[(R)-5-semicarbazono-1-methyl-7 ξ -phenyl-hepten-(6)-yl]-(8cH.9tH.14tH)- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(ξ)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-semicarbazon, 26- ξ -benzylidene-3 β -hydroxy-27-norcholest-5-en-25-one semicarbazone $C_{34}H_{46}N_3O_2$ vom F: 249° , vermutlich 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(seqtrans)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25)-semicarbazon, Formel VIII.

B. Aus 3 β -Hydroxy-26-[benzyliden-(seqtrans?)]-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) (F: 120°) (Velluz, Petit, Bl. [5] 12 [1945] 949, 951).

F: $248-249^\circ$.

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{35}H_{50}O_2$

10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-benzoyl-1.2.3.4.4a.5.6.6b.7.8.8a.9.10.11.12.-12a.12b.13.14.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-benzoyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen $C_{35}H_{50}O_2$.

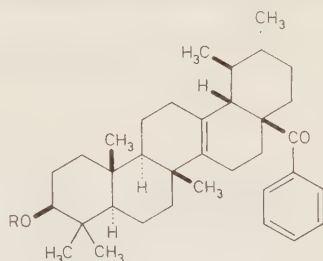
(4aS)-10c-Hydroxy-1c.2f.6bc.9.9.12ac-hexamethyl-4ar-benzoyl-(8a tH.12b tH.-14bcH)- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-28-phenyl-27-nor-ursen-(13)-on-(28)¹⁾, 3 β -hydroxy-28-phenyl-27-norurs-13-en-28-one $C_{35}H_{50}O_2$, Formel IX (R = H).

¹⁾ Stollungsbezeichnung bei von Ursan abgeleiteten Namen s. E III 5 1340.

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-28-phenyl-27-nor-ursen-(13)-on-(28) mit KOH in Propanol-(1) (Wieland, Schmitt, Hrubesch, A. 539 [1939] 219, 236).

Prismen (aus Me.); F: 235°.

Beim Erwärmen mit Phenyllithium in Äther, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Pyridin und Behandeln des danach isolierten Reaktionsprodukts mit Brom in Methanol unter Zusatz von Natriumacetat ist eine Verbindung C₄₃H₅₄O₂ (oder C₄₃H₅₆O₂ (?); Krystalle [aus Ae.]; F: 235°) erhalten worden (Wie., Sch., Hr., l. c. S. 227, 237).



IX

10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-benzoyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen C₃₇H₅₂O₃.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-1*c*.2*t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-hexamethyl-4*a**r*-benzoyl-(8*a**tH*.12*b**tH*. $\pm$ 14*b**cH*)- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-phenyl-27-nor-ursen-(13)-on-(28), 3 β -acetoxy-28-phenyl-27-norurs-13-en-28-one C₃₇H₅₂O₃, Formel IX (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von *O*-Acetyl-brenzchinovasäure-chlorid (3 β -Acetoxy-27-nor-ursen-(13)-säure-(28)-chlorid) mit Phenylzinkchlorid in Toluol (Wieland, Schmitt, Hrubesch, A. 539 [1939] 219, 223, 235).

Äther enthaltende Krystalle (aus Ae.), die bei 118—124° unter Gasentwicklung schmelzen; nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum liegt der Schmelzpunkt bei 161° (Wie., Sch., Hr.).

Beim Erwärmen mit CrO₃ (Überschuss) in Essigsäure entsteht 3 β -Acetoxy-28-phenyl-27-nor-ursen-(13)-trion-(12.15.28) (Wie., Sch., Hr.; s. a. J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. 5 [Cambridge 1957] S. 103).

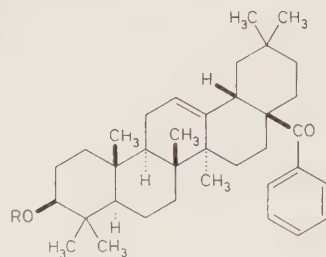
14. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₃₆H₅₂O₂

10-Hydroxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-benzoyl-1.2.3.4.4a.5.6.6a.6b.7.8.8a.9.10.11. $\pm$ 12.12a.12b.13.14b-eicosahydro-picen, 10-Hydroxy-2.2.6a. $\pm$ 6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-benzoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₆H₅₂O₂.

(4a*S*)-10*c*-Hydroxy-2.2.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-heptamethyl-4*a**r*-benzoyl-(8*a**tH*.12*b**tH*.14*b**cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Hydroxy-28-phenyl-oleanen-(12)-on-(28)¹⁾, 3 β -hydroxy-28-phenylolean-12-en-28-one C₃₆H₅₂O₂, Formel X (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 β -Acetoxy-28-phenyl-oleanen-(12)-on-(28) mit methanol. KOH (Grasshof, Wedekind, B. 69 [1936] 2686).

Krystalle (aus A.); F: 234—235°.



X

10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-benzoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen C₃₈H₅₄O₃.

(4a*S*)-10*c*-Acetoxy-2.2.6*a**t*.6*b**c*.9.9.12*a**c*-heptamethyl-4*a**r*-benzoyl-(8*a**tH*.12*b**tH*. $\pm$ 14*b**cH*)- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3 β -Acetoxy-28-phenyl-oleanen-(12)-on-(28), 3 β -acetoxy-28-phenylolean-12-en-28-one C₃₈H₅₄O₃, Formel X (R = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von *O*-Acetyl-oleanolsäure-chlorid (3 β -Acetoxy-oleanen-(12)-säure-(28)-chlorid) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (Grasshof, Wedekind, B. 69 [1936] 2686).

Krystalle (aus A.); F: 234—235°.

[Blazek]

¹⁾ Stellungsbezeichnung bei von Oleanan abgeleiteten Namen s. E III 5 1341.

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$

2-Hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel I ($R = H$) (H 207; E II 234).

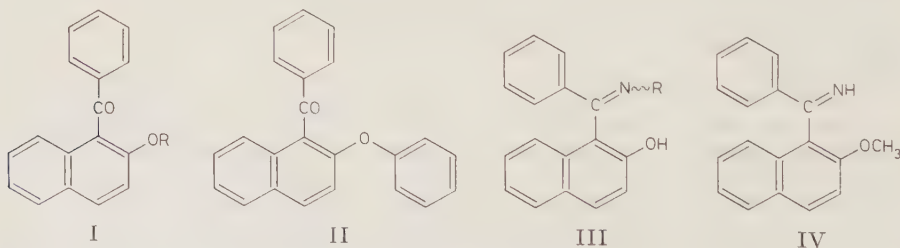
In den unter dieser Konstitution beschriebenen, aus Naphthol-(2) und Benzotrichlorid hergestellten Präparaten (s. E II 234 sowie *Sen, Ray*, J. Indian chem. Soc. **9** [1932] 181, 183) hat Phenyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton (S. 1613) vorgelegen (*Schönberg, Mustafa*, Soc. **1946** 642).

B. Neben geringeren Mengen Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton beim Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan (*Fieser*, Am. Soc. **53** [1931] 3546, 3558; vgl. E II 234). Durch Einleiten von BF_3 in eine Lösung von 2-Methoxy-naphthalin und Benzoesäure-anhydrid in Nitrobenzol oder in eine Lösung von 2-Benzoyloxy-naphthalin in Nitrobenzol (*Given, Hammick*, Soc. **1947** 1237). Durch Erhitzen von Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 385; *Seligman, Rutenburg*, Am. Soc. **72** [1950] 3214). Durch Erwärmen einer aus Phenyl-[2-amino-naphthyl-(1)]-keton in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Dziewonski, Kwiecinski, Sternbach*, Bl. Acad. polon. [A] **1934** 329, 332).

Gelbe Nadeln (aus A. oder wss. A.); F: 145–146° (*Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 385), 142° (*Fieser*, Am. Soc. **53** [1931] 3546, 3558), 140,5–141° [korr.] (*Given, Hammick*, Soc. **1947** 1237), 140–141° (*Dziewonski, Kwiecinski, Sternbach*, Bl. Acad. polon. [A] **1934** 329, 332). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich (*De., Wa.*).

Beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und wss. KOH bilden sich Benzoesäure, Phthalsäure und CO_2 sowie geringere Mengen Phthalonsäure und Oxalsäure (*Randall, Benger, Groocock*, Pr. roy. Soc. [A] **165** [1938] 432, 447). Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit Brom (1 Mol) entsteht Phenyl-[6-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton (*Dilthey, Dornheim*, J. pr. [2] **150** [1937] 45, 54). Beim Erhitzen mit Natrium-phenylacetat und Acetanhydrid (*Chadha, Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** 1459, 1462) sowie beim Erhitzen mit Phenylacetylchlorid (1,3 Mol) in Toluol oder Aceton und anschliessend mit K_2CO_3 (*Dilthey, Giebert*, B. **75** [1942] 211, 213) ist 3-Oxo-1,2-diphenyl-3H-benzo[f]chromen erhalten worden.

4-Nitro-phenylhydrazon (F: 200–201°): *Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 385; Hydrazon s. S. 1605.



2-Methoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-methoxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel I ($R = CH_3$) (E II 234).

Diese Konstitution kommt auch einer von *Desai, Waravdekar* (Pr. Indian Acad. [A] **24** [1946] 382, 385) als Phenyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton angesehenen Verbindung zu (*Seligman, Rutenburg*, Am. Soc. **72** [1950] 3214).

B. Aus 2-Methoxy-naphthalin und Benzoylchlorid durch 2-tägiges Behandeln mit $ZnCl_2$ in Nitrobenzol (*De., Wa.*) sowie durch Behandeln mit $TiCl_4$ in Benzol (*Galle*, Ž. obšč. Chim. **8** [1938] 402, 406; C. A. **1938** 7910).

Krystalle (aus Bzn., wss. A. oder A.); F: 127° (*Fieser*, Am. Soc. **53** [1931] 3546, 3558), 126—127° (*Ga.*), 125° [korr.] (*Ray*, *Moomaw*, Am. Soc. **55** [1933] 3833, 3835), 120—121° (*De.*, *Wa.*).

Beim Erhitzen mit KMnO_4 und wss. KOH sind Benzoesäure, Phthalonsäure, Oxalsäure, CO_2 und geringe Mengen Phthalsäure erhalten worden (*Randall*, *Benger*, *Groocock*, Pr. roy. Soc. [A] **165** [1938] 432, 447).

Phenylhydrazon (F: 183,5° [korr.]): *Ray*, *Moo.*; 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 180° bis 181°): *De.*, *Wa.*

2-Phenoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[2-phenoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-phenoxy-1-naphthyl phenyl ketone $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Formel II.

B. Durch Erwärmen von 2-Phenoxy-naphthalin mit Benzoylchlorid und AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey*, *Quint*, *Dahm*, J. pr. [2] **141** [1934] 65, 73). Durch Erhitzen des Kalium-Salzes des Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-ketons mit Brombenzol und geringen Mengen Kupfer auf 200° (*Di.*, *Qu.*, *Dahm*, l. c. S. 74).

Krystalle (aus A. oder Acn.); F: 111—112°.

Methylimino-phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-methylimin, 1-(N-methylbenzimidoyl)-2-naphthol $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$, Formel III ($\text{R} = \text{CH}_3$).

In einer von *Chauvelier* (A. ch. [12] **3** [1948] 393, 439) unter dieser Konstitution beschriebenen, beim Erhitzen von 3-Hydroxy-1.5-diphenyl-penten-(3)-in-(1)-on-(5)-methylimin (F: 114°) in Xylol erhaltenen Verbindung (dunkelrote Krystalle [aus A.]) hat vermutlich 4-Oxo-1-methyl-2-phenyl-5-benzyliden-4.5-dihydro-pyrrol vorgelegen (vgl. diesbezüglich *Chauvelier*, Bl. **1966** 1721).

Isopropylimino-phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-isopropylimin, 1-(N-isopropylbenzimidoyl)-2-naphthol $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$, Formel III ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

In einer von *Chauvelier* (A. ch. [12] **3** [1948] 393, 441) unter dieser Konstitution beschriebenen, beim Erhitzen von 3-Hydroxy-1.5-diphenyl-penten-(3)-in-(1)-on-(5)-isopropylimin (F: 123°) in Xylol erhaltenen Verbindung (rote Krystalle; F: 178°) hat vermutlich 4-Oxo-1-isopropyl-2-phenyl-5-benzyliden-4.5-dihydro-pyrrol vorgelegen (vgl. diesbezüglich *Chauvelier*, Bl. **1966** 1721).

2-Methoxy-1-benzimidoyl-naphthalin, Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton-imin, [α -(2-methoxy-1-naphthyl)benzylidene]amine $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$, Formel IV.

B. Durch Erwärmen von Benzonitril mit 2-Methoxy-naphthyl-(1)-magnesium-jodid in Äther (*Ray*, *Moomaw*, Am. Soc. **55** [1933] 3833, 3836).

F: 98—99°. In Äthanol, Äther und Benzol leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

Hydrojodid $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HI}$. Gelbe Krystalle (aus W.); F: 180° [korr.]. In Äthanol, Benzol, Aceton und Chloroform löslich, in Äther schwer löslich.

2-Hydroxy-1-benzohydrazonoyl-naphthalin, Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-hydrazon, 2-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone hydrazone $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, Formel III ($\text{R} = \text{NH}_2$).

Krystalle (aus Bzl.); F: 157° (*Hendricks et al.*, Am. Soc. **58** [1936] 1991, 1993 Anm. 13). IR-Spektrum (1,4—1,7 μ ; CCl_4): *He. et al.*, l. c. S. 1994.

2-Hydroxy-1-[α -diazobenzyl]-naphthalin, 1-[α -Diazo-benzyl]-naphthol-(2), 1-(α -diazobenzyl)-2-naphthol $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, Formel V.

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (*Ray*, Am. Soc. **54** [1932] 295, 297) ist als Gemisch von 2-Nitroso-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-naphth[1.2-e][1.3]oxazin und 1.6-Dinitro-naphthol-(2) erkannt worden (*Ahmed*, *Hemphill*, *Ray*, Am. Soc. **56** [1934] 2403).

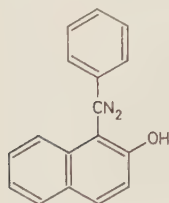
4-Brom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-bromo-2-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$, Formel VI ($\text{R} = \text{H}$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[4-brom-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit

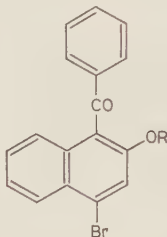
methanol. KOH (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74* [1943] 135, 143).

Gelbliche Prismen (aus Eg.); F: 139°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

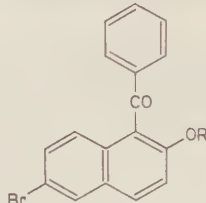
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.



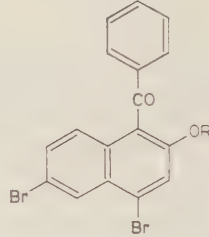
V



VI



VII



VIII

4-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-brom-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-acetoxy-4-bromo-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}BrO_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74* [1943] 135, 143).

Prismen (aus Eg.); F: 141°. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht tritt hellgelbe Fluoreszenz auf. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äthylacetat, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt.

6-Brom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 6-bromo-2-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{11}BrO_3$, Formel VII ($R = H$).

B. Neben 6-Brom-2-benzoyloxy-naphthalin beim Erwärmen von 6-Brom-naphthol-(2) mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey, Dornheim, J. pr. [2] 150* [1937] 45, 54). Durch Erwärmen einer Lösung von Phenyl-[6-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton in Essigsäure mit Brom (1 Mol) (*Dil., Do.*). Durch Erwärmen von Phenyl-[6-brom-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit methanol. KOH (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74* [1943] 149, 154).

Hellgelbe bzw. gelbe Krystalle (aus Eg. bzw. wss. Eg.); F: 125,5° (*Disch., Of., 125°* (*Dil., Do.*)).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt Orangefärbung auf (*Dil., Do.*).

6-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-brom-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-acetoxy-6-bromo-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}BrO_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von Phenyl-[6-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton in Aceton mit Acetylchlorid und K_2CO_3 (*Dilthey, Dornheim, J. pr. [2] 150* [1937] 45, 55). Blättchen (aus wss. Acn.); F: 136–137°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangefarbene Färbung auf.

4,6-Dibrom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4,6-dibrom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4,6-dibromo-2-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{10}Br_2O_3$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[4-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Brom (1 Mol) in Essigsäure (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74* [1943] 149, 156). Durch Erwärmen von Phenyl-[4,6-dibrom-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit methanol. NaOH (*Di., Of., 1. c. S. 155*).

Gelbliche Tafeln (aus Eg.); F: 189–191°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine grünbraune Färbung auf.

4.6-Dibrom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4.6-dibrom-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-acetoxy-4,6-dibromo-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{12}Br_2O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4.6-dibrom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74 [1943] 149, 156*).

Krystalle (aus wss. Eg.); F: 123,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

Oxo-[2-jod-phenyl]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [2-Jod-phenyl]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-hydroxy-1-naphthyl o-iodophenyl ketone $C_{17}H_{11}IO_2$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthalin mit 2-Jod-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Dilthey, Quint, Dahm, J. pr. [2] 141 [1934] 65, 75*).

Gelbliche Krystalle (aus Bzl.); F: 149°.

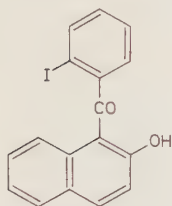
Beim Erhitzen mit wss.-methanol. KOH wird 12-Oxo-12H-benzo[a]xanthen erhalten.

4-Nitro-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-nitro-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-hydroxy-4-nitro-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{11}NO_4$, Formel X ($R = H$).

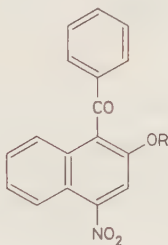
B. Durch Erwärmen von Phenyl-[4-nitro-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit methanol. KOH (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74 [1943] 135, 145*).

Gelbe Tafeln (aus wss. A. oder Eg.); F: 198° [Zers.]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich; in wss. NaOH mit roter Farbe löslich.

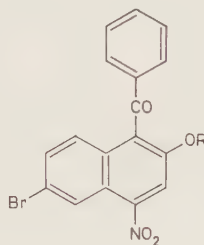
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.



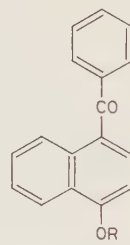
IX



X



XI



XII

4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-nitro-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-acetoxy-4-nitro-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}NO_5$, Formel X ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4-nitro-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74 [1943] 135, 145*).

Gelbliche Tafeln (aus wss. Eg.); F: 165°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin und kaltem Äthanol leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten.

6-Brom-4-nitro-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-brom-4-nitro-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 6-bromo-2-hydroxy-4-nitro-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{10}BrNO_4$, Formel XI ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[6-brom-4-nitro-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit methanol. KOH (*Dischendorfer, Ofenheimer, M. 74 [1943] 149, 157*).

Gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.); F: 217° [nach Sintern bei 215°]. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin löslich; in wss. NaOH mit roter Farbe löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine braune Färbung auf.

6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-brom-4-nitro-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-keton, 2-acetoxy-6-bromo-4-nitro-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{12}BrNO_5$, Formel XI ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[6-brom-4-nitro-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Acetanhydrid (Dischendorfer, Offenheimer, M. **74** [1943] 149, 158).

Tafeln (aus Eg.); F: 203,5° [nach Sintern]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

4-Hydroxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-hydroxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel XII ($R = H$) (E I 586; E II 235).

B. Durch eintägiges Erwärmen von Kohlensäure-di-[naphthyl-(1)-ester] mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH (I.G. Farbenind., D.R.P. 520860 [1929]; Frdl. **17** 690). Durch Erwärmen von 1-Benzoyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ auf 100° (Anderson, Thomas, Am. Soc. **65** [1943] 234, 238). Aus Phenyl-[4-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-keton mit Hilfe von Alkalilauge (Schönberg, Mustafa, Soc. **1943** 79).

Krystalle (aus Bzl.) (I.G. Farbenind.). F: 164° (Sch., Mu.), 163–164° (I.G. Farbenind.). In Äthanol, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Benzol, Petroläther und Wasser fast unlöslich (Sen, Ray, J. Indian chem. Soc. **9** [1932] 181, 183).

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ -Lösung tritt Grünorangefärbung auf (Sen, Ray).

4-Methoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-methoxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel XII ($R = CH_3$) (E II 235).

B. Durch Behandeln von 1-Methoxy-naphthalin mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Julian, Gist, Am. Soc. **57** [1935] 2030; Fieser, Bradsher, Am. Soc. **61** [1939] 417, 420) oder in Schwefelkohlenstoff (Cook, Preston, Soc. **1944** 553, 559; vgl. E II 235) sowie mit Benzoylchlorid und $TiCl_4$ in Benzol (Galle, Ž. obšč. Chim. **8** [1938] 402, 407; C. A. **1938** 7910).

Krystalle (aus A. oder wss. A.) (Fie., Br.; Cook, Pr.; Ga.). F: 83° (Ju., Gist), 82,4–82,7° (Ga.), 82° (Schönberg, Mustafa, Soc. **1943** 79), 81–82° (Fie., Br.), 80–81° (Cook, Pr.).

4-Äthoxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-ethoxy-1-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel XII ($R = C_2H_5$) (H 207; E I 586).

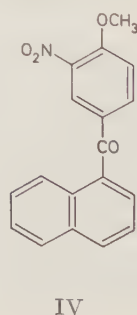
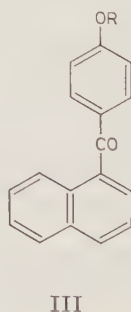
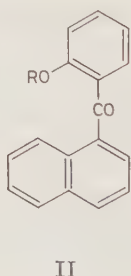
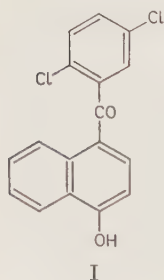
B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit Diäthylsulfat und wss. NaOH auf 110–120° (Lederer, Melland Textilber. **12** [1931] 461).

Gelbliche Krystalle (aus wss. A.) (Le.). F: 74–75° (Popow, Ž. obšč. Chim. **5** [1935] 986, 991; C. **1936** I 2933), 73° (Le.).

Oxo-[2.5-dichlor-phenyl]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [2.5-Dichlor-phenyl]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 2,5-dichlorophenyl 4-hydroxy-1-naphthyl ketone $C_{17}H_{10}Cl_2O_2$, Formel I.

B. Durch eintägiges Erwärmen von Kohlensäure-di-[naphthyl-(1)-ester] mit 2.5-Dichlor-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH (I.G. Farbenind., D.R.P. 520860 [1929]; Frdl. **17** 690).

Hellgelbe Krystalle (aus Eg.); F: 220–223°.



Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-methan, 1-Salicyloyl-naphthalin, [2-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-keton $C_{17}H_{12}O_2$, Formel II ($R = H$).

Oxo-[2-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-methan, [2-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-keton, o-methoxyphenyl 1-naphthyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Aus Naphthoesäure-(1)-nitril und 2-Methoxy-phenylmagnesium-bromid (*Newman, Wise, Am. Soc.* **63** [1941] 2109).

F: 76—76,5°.

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-methan, [4-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-keton $C_{17}H_{12}O_2$, Formel III ($R = H$).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-keton, p-methoxyphenyl 1-naphthyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Naphthalin mit 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in 1,2-Dichlor-äthan (*Baddeley, Soc.* **1949** Spl. **99**, 103). Durch 2-tägiges Erhitzen von Naphthoesäure-(1) mit Anisol und Chloressigsäure-anhydrid auf 180° (*Unger, A.* **504** [1933] 267, 285).

Krystalle (aus A.); F: 101,5—102° (*Un.*), 101—101,5° (*Ba.*).

Oxo-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-methan, [3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-keton, 4-methoxy-3-nitrophenyl 1-naphthyl ketone $C_{18}H_{13}NO_4$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit CrO_3 in Essigsäure (*Berlingozzi, R.A.L.* [6] **19** [1934] 332, 336).

Rotgelbe Krystalle (aus A.); F: 102°. In Benzol leicht löslich, in Äther löslich, in Wasser fast unlöslich.

3-Hydroxy-4-oxo-1-benzyliden-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Hydroxy-4-benzyliden-4H-naphthalinon-(1), 4-benzylidene-2-hydroxynaphthalen-1(4H)-one $C_{17}H_{12}O_2$, Formel V.

3-Hydroxy-4-oxo-1-benzyliden-1.4-dihydro-naphthalin $C_{17}H_{12}O_2$ vom F: 182°.

B. Aus 4-Benzyl-naphthochinon-(1.2) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° sowie durch Erhitzen mit wss. Alkalilauge (*Fieser, Fieser, Am. Soc.* **61** [1939] 596, 604). Durch Erhitzen von ($\pm$)-3.4-Diacetoxy-1-[α -acetoxy-benzyl]-naphthalin mit wss.-äthanol. NaOH oder mit wss.-äthanol. HCl (*Fie., Fie.*). Durch Behandeln von ($\pm$)-1-[α -(2-Hydroxy-naphthyl-(1)-oxy)-benzyl]-naphthalindiol-(3.4) oder von ($\pm$)-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)-oxy]-phenyl-[3.4-diacetoxy-naphthyl-(1)]-methan mit konz. Schwefelsäure bei 0° (*Fie., Fie.*).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 182,5—182,8° [korr.]. In wss. NaOH löslich, in wss. Na_2CO_3 unlöslich.

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver, Acetanhydrid und Natriumacetat bilden sich 3.4-Diacetoxy-1-benzyl-naphthalin und eine Verbindung $C_{42}H_{34}O_8$ (Prismen [aus Bzl. + Bzn.]; F: 260—265° [Zers.]). Beim Erhitzen einer äthanol. Lösung mit Anilin (Überschuss) sind 3-Anilino-4-oxo-1-phenylimino-1.4-dihydro-naphthalin und geringere Mengen 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) erhalten worden. Beim Behandeln mit o-Phenylendiamin in heisser Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure entsteht 5-Benzylbenzo[a]phenazin.

Natrium-Salz. Rot.

3-Hydroxy-4-oxo-1-[4-chlor-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Hydroxy-4-[4-chlor-benzyliden]-4H-naphthalinon-(1), 4-(4-chlorobenzylidene)-2-hydroxynaphthalen-1(4H)-one $C_{17}H_{11}ClO_2$, Formel VI ($R = H$).

3-Hydroxy-4-oxo-1-[4-chlor-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin $C_{17}H_{11}ClO_2$ vom F: 190°.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-1-[4-Chlor- α -(2-hydroxy-naphthyl-(1)-oxy)-benzyl]-naphthalindiol-(3.4) mit konz. Schwefelsäure (*Fieser, Fieser, Am. Soc.* **61** [1939] 596, 605).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 190—190,5° [korr.].

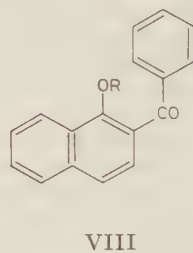
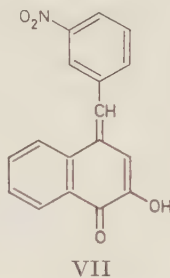
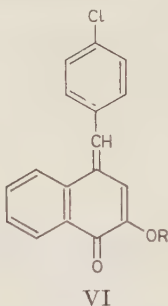
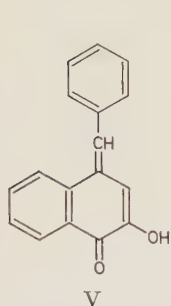
3-Acetoxy-4-oxo-1-[4-chlor-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Acetoxy-4-[4-chlor-benzyliden]-4*H*-naphthalinon-(1), 2-acetoxy-4-(4-chlorobenzylidene)-naphthalen-1(4*H*)-one $C_{19}H_{13}ClO_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

3-Acetoxy-4-oxo-1-[4-chlor-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin $C_{19}H_{13}ClO_3$ vom F: 220°.

B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetylchlorid und Pyridin (Fieser, Fieser, Am. Soc. **61** [1939] 596, 605).

Gelbe Tafeln (aus Bzl.); F: 219,5–220° [korrr.].

Beim Umkrystallisieren aus Äthanol erfolgt Zersetzung.



3-Hydroxy-4-oxo-1-[3-nitro-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Hydroxy-4-[3-nitro-benzyliden]-4*H*-naphthalinon-(1), 2-hydroxy-4-(3-nitrobenzylidene)-naphthalen-1(4*H*)-one $C_{17}H_{11}NO_4$, Formel VII.

3-Hydroxy-4-oxo-1-[3-nitro-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin $C_{17}H_{11}NO_4$ vom F: 214°.

B. Durch Behandeln von (±)-1-[3-Nitro-α-(2-hydroxy-naphthyl-(1)-oxy)-benzyl]-naphthalindiol-(3.4) mit konz. Schwefelsäure (Fieser, Fieser, Am. Soc. **61** [1939] 596, 605).

Gelbe Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: 214–214,5° [korrr.].

1-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel VIII ($R = H$) (E 1 587).

B. Durch Erhitzen eines Gemisches von Naphthol-(1) und Benzoesäure oder von 1-Benzoyloxy-naphthalin mit Bleicherde auf 230–250° (Rhein. Kampfer-Fabr., D.R.P. 621454 [1931]; Frdl. **22** 317). Durch Erhitzen von 1-Benzoyloxy-naphthalin mit $AlCl_3$ auf 150–165° (Anderson, Thomas, Am. Soc. **65** [1943] 234, 238). Aus Phenyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton (Dischendorfer, Hinrichs, Schewtschenko, M. **75** [1944] 31, 32, 37). Durch Erwärmen von Phenyl-[1-benzoyloxy-naphthyl-(2)]-keton mit wss. NaOH (Arventi, Bl. [5] **4** [1937] 999, 1004).

Gelbliche Krystalle (aus A.) (Di., Hi., Sch.). F: 71,5° (Di., Hi., Sch.), 65° (Rhein. Kampfer-Fabr.; Ar.), 64–65° (An., Th.).

Beim Erhitzen mit Natrium-phenylacetat und Acetanhydrid entsteht 2-Oxo-3.4-diphenyl-2*H*-benzo[h]chromen (Cheema, Venkataraman, Soc. **1932** 918, 924).

Oxim s. S. 1611.

Eine von Sen, Ray (J. Indian chem. Soc. **9** [1932] 181, 182) beim Erwärmen von Naphthol-(1) mit Benzotrichlorid und wss.-äthanol. NaOH erhaltene, ebenfalls als Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton angesehene Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (bräunliche Krystalle [aus $CHCl_3$]; F: 114°; in Aceton leicht löslich, in Äthanol und Benzol sowie in heisser wss. Natronlauge schwer löslich) hat offenbar eine andere Konstitution.

1-Methoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-methoxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-nitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit wss. NH_4Cl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (Richtzenhain, Nippus, B. **82** [1949] 408, 417).

Krystalle (aus A.); F: 71–72°.

1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-acetoxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{14}O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Cheema, Venkataraman, Soc. 1932 918, 924) oder mit Acetanhydrid (Dischendorfer, Hinrichs, Schewtschenko, M. 75 [1944] 31, 37).

Nadeln (aus Me. oder wss. Eg.); F: 120° (Di., Hi., Sch.), 118° (Ch., Ve.). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methanol und Essigsäure leicht löslich (Di., Hi., Sch.).

Beim Erhitzen auf 220–270° sind 2-Oxo-4-phenyl-2H-benzo[h]chromen und geringe Mengen einer vielleicht als 7-Phenyl-7H-dibenzo[c,h]xanthen zu formulierenden Verbindung (F: 253°) erhalten worden (Di., Hi., Sch.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt (Di., Hi., Sch.).

1-Hydroxy-2-benzohydroximoyl-naphthalin, Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-oxim, 1-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone oxime $C_{17}H_{13}NO_2$, Formel IX.

B. Aus Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton (Dischendorfer, Hinrichs, Schewtschenko, M. 75 [1944] 31, 38).

Prismen (aus wss. A.); F: 181–182° [Zers.]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure bildet sich 3-Phenyl-naphth[2.1-d]isoxazol.

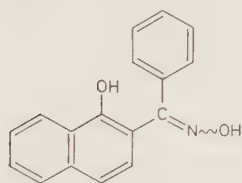
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotgelbe Lösung erhalten.

4-Brom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-bromo-1-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{11}BrO_2$, Formel X ($R = H$).

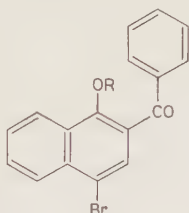
B. Durch Behandeln von Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Brom in Tetrachlormethan (Dischendorfer, Hinrichs, M. 75 [1944] 25, 27). Durch Erwärmen von Phenyl-[4-brom-1-benzoyloxy-naphthyl-(2)]-keton mit methanol. KOH (Di., Hi.).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 146,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äthanol, Essigsäure, Benzin und Pyridin leicht löslich.

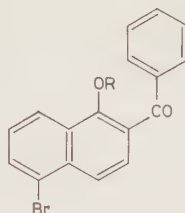
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in Äthanol. Lösung tritt eine dunkelgrüne Färbung auf.



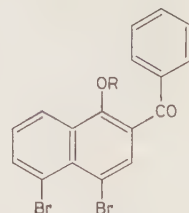
IX



X



XI



XII

4-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-brom-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-acetoxy-4-bromo-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}BrO_3$, Formel X ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Acetanhydrid (Dischendorfer, Hinrichs, M. 75 [1944] 25, 28).

Prismen (aus A.); F: 148,5°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz geringer Mengen Salpetersäure hellgelb färbt.

5-Brom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[5-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 5-bromo-1-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{11}BrO_2$, Formel XI ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[5-brom-1-benzoyloxy-naphthyl-(2)]-keton mit methanol. KOH (Dischendorfer, Hinrichs, M. 75 [1944] 25, 29).

Gelbe Tafeln (aus Me.); F: 137°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten, die sich nach Zusatz von Salpetersäure hellgelb färbt. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine dunkelgrüne Färbung auf.

5-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[5-brom-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-acetoxy-5-bromo-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}BrO_3$, Formel XI ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[5-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Hinrichs*, M. **75** [1944] 25, 30).

Krystalle (aus Me.); F: 116°. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthylacetat und Benzol leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

4.5-Dibrom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4.5-dibrom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4.5-dibromo-1-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{10}Br_2O_2$, Formel XII ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[5-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Brom in Essigsäure (*Dischendorfer, Hinrichs*, M. **75** [1944] 25, 30).

Gelbe Nadeln (aus wss. Eg.); F: 122°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methanol, Essigsäure und Pyridin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

4.5-Dibrom-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4.5-dibrom-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-acetoxy-4.5-dibromo-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{12}Br_2O_3$, Formel XIII ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4.5-dibrom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Hinrichs*, M. **75** [1944] 25, 30).

Nadeln (aus A.); F: 140,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Äthanol, Benzin, Essigsäure und Pyridin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

4-Nitro-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-hydroxy-4-nitro-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{11}NO_4$, Formel I ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit wss. HNO_3 (D: 1.41) und Essigsäure (*Dischendorfer, Hinrichs, Scheutschenko*, M. **75** [1944] 31, 40). Durch Erwärmen von Phenyl-[4-nitro-1-benzoyloxy-naphthyl-(2)]-keton mit methanol. Alkalilauge (*Di., Hi., Sch.*).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 131°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten. Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine rotbraune Färbung auf.

4-Nitro-1-acetoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-nitro-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1-acetoxy-4-nitro-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{13}NO_5$, Formel I ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Acetanhydrid (*Dischendorfer, Hinrichs, Scheutschenko*, M. **75** [1944] 31, 41).

Gelbliche Tafeln (aus Me.); F: 145,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äthanol und Essigsäure leicht löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten.

3-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel II (E II 235).

B. Aus 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und Benzol durch Erwärmen mit $ZnCl_2$ (*Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1 817 957 [1927]) oder mit $AlCl_3$ (*Rath, Burkhardt*, B. **73** [1940] 701, 708; vgl. E II 235).

Krystalle (aus A. oder Bzn.) (*Gen. Aniline Works*); gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.) (*Lothrop, Goodwin*, Am. Soc. **65** [1943] 363, 367; *Rath, Bu.*). F: 161–162° (*Gen. Aniline Works*), 156° (*Lo., Goo.*), 155–156° (*Rath, Bu.*).

Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 120–150° entsteht 6-Hydroxy-7-oxo-7H-benzo[c]fluoren (*CIBA*, Schweiz. P. 188 319 [1935]; U.S.P. 2 090 438 [1936]).

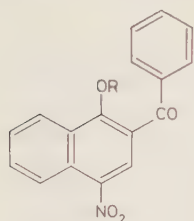
6-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 6-hydroxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

Diese Verbindung hat auch in früher als Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton angesehenen, aus Naphthol-(2) und Benzotrichlorid hergestellten Präparaten (s. E II 234 sowie *Sen, Ray, J. Indian chem. Soc.* **9** [1932] 181, 183) vorgelegen (*Schönberg, Mustafa, Soc.* **1946** 642).

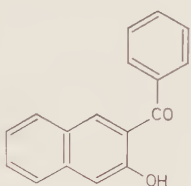
B. Durch Erwärmen einer Lösung von Naphthol-(2) und Benzotrichlorid in Äthanol mit wss. NaOH (*Sen, Ray*; vgl. E II 234). Durch Erwärmen von Kohlensäure-di-[naphthyl-(2)-ester] mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 520860 [1929]; *Frdl.* **17** 690). Durch Erhitzen von Phenyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton oder von Phenyl-[6-äthoxy-naphthyl-(2)]-keton mit wss. HBr und Essigsäure (*Anderson, Thomas, Am. Soc.* **65** [1943] 234, 236).

Gelbliche Krystalle (aus Eg.) (*I.G. Farbenind.*); rote Krystalle (aus $A. + CHCl_3$) (*Sen, Ray*). F: 175 (*CIBA, D.R.P.* 378908 [1921]; *Frdl.* **14** 469; *Sch., Mu.*), 174° (*Sen, Ray*), 172–173 (*I.G. Farbenind.*). In Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich, in Äther schwer löslich, in Äthanol, Petroläther und Wasser fast unlöslich (*Sen, Ray*).

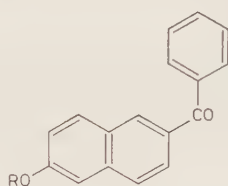
Beim Behandeln mit wss. NaOH und Versetzen der erhaltenen (gelben) Lösung mit saurer wss. Benzoldiazonium-chlorid-Lösung scheidet sich ein roter Farbstoff ab (*Sch., Mu.*).



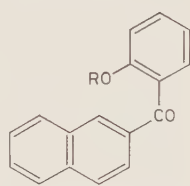
I



II



III



IV

6-Methoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 6-methoxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel III (R = CH_3).

Eine von *Desai, Waravdekar* (*Pr. Indian Acad. [A]* **24** [1946] 382, 385) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: 145–146°) ist als Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton zu formulieren (*Seligman, Rutenburg, Am. Soc.* **72** [1950] 3214).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von Benzonitril mit 6-Methoxy-naphthyl-(2)-magnesiumbromid in Äther und Benzol, anschliessendes Behandeln mit wss. NH_4Cl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (*Anderson, Thomas, Am. Soc.* **65** [1943] 234, 236). Durch Umsetzung von Phenyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit Dimethylsulfat oder mit Diazomethan (*Schönberg, Mustafa, Soc.* **1946** 642).

Krystalle (aus A.); F: 86–87° (*Se., Ru.*), 81–82° (*An., Th.*).

6-Äthoxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[6-äthoxy-naphthyl-(2)]-keton, 6-ethoxy-2-naphthyl phenyl ketone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel III (R = C_2H_5).

B. Durch 2-tägiges Erwärmen von Benzonitril mit 6-Äthoxy-naphthyl-(2)-magnesiumbromid in Äther und Benzol, anschliessendes Behandeln mit wss. NH_4Cl und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (*Anderson, Thomas, Am. Soc.* **65** [1943] 234, 236).

Krystalle (aus A.); F: 88–89°.

Oxo-[2-hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-methan, 2-Salicyloyl-naphthalin, [2-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton $C_{17}H_{12}O_2$, Formel IV (R = H).

Oxo-[2-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-methan, [2-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton, o-methoxyphenyl 2-naphthyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Aus Naphthoesäure-(2)-nitril und 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (*Newman, Wise, Am. Soc.* **63** [1941] 2109). Durch Erhitzen von 2-[2-Methoxy-benzoyl]-naphthoesäure-(1) mit geringen Mengen des Kupfer-Salzes dieser Säure auf 230–245° (*New., Wise*).

Krystalle (aus A.); F: 74,6–75,6°.

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-methan, [4-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton, p-hydroxyphenyl 2-naphthyl ketone $C_{17}H_{12}O_2$, Formel V ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von Naphthoesäure-(2)-phenylester mit $AlCl_3$ auf 160° (Gupta, Saharia, J. scient. ind. Res. India **13 B** [1954] 763).

Rote Tafeln (aus Bzl.); F: 187° (Gu., Sa.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $227-228^\circ$): Gu., Sa.

In einer beim Erwärmen von Naphthoesäure-(2)-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff erhaltenen, ebenfalls als [4-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton angesehene Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: $93-94^\circ$; in wss. NaOH löslich), die durch Erhitzen mit Hydrazin-hydrat in Äthanol auf $180-190^\circ$ in 4-[Naphthyl-(2)-methyl]-phenol übergeführt worden ist (Borsche, Hofmann, Kühn, A. **554** [1943] 23, 35), hat möglicherweise [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton (s. u.) vorgelegen.

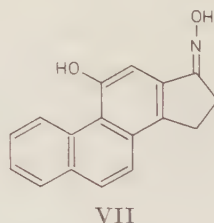
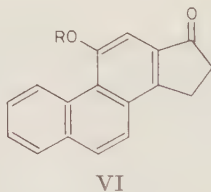
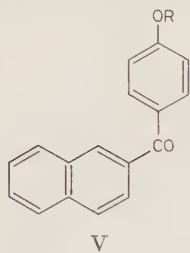
Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton, p-methoxyphenyl 2-naphthyl ketone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Aus Naphthoesäure-(2)-chlorid und Anisol (Migita, Bl. chem. Soc. Japan **7** [1932] 377, 379). Über eine möglicherweise als [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton zu formulierende Verbindung s. im vorangehenden Artikel.

Krystalle (aus A. oder aus Acn. + Bzl.); F: 93° (Mi.), $91,5-92,5^\circ$ (Sugiyama, Baba, J. chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. **84** [1963] 936), $90,5-91,5^\circ$ (Peck, Am. Soc. **78** [1956] 997, 999).

Bei 5-tägigem Behandeln mit Zink-Pulver und Essigsäure ist bei Raumtemperatur 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthandiol-(1.2) (F: 160°), bei Siedetemperatur 1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(2) erhalten worden (Mi.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten (Mi.).



11-Hydroxy-17-oxo-16,17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthrenon, 11-Hydroxy-15,16-dihydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 11-hydroxy-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{17}H_{12}O_2$, Formel VI ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von 11-Acetoxy-17-oxo-16,17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren mit Äthanol. NaOH (Robinson, Soc. **1938** 1390, 1394).

Gelbliche Nadeln (aus Isoamylalkohol); F: $310-315^\circ$ [Zers.: nach Dunkelfärbung bei 270° und Erweichen bei 300°]. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin schwer löslich.

Oxim s. S. 1615.

11-Methoxy-17-oxo-16,17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthrenon, 11-Methoxy-15,16-dihydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 11-methoxy-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{18}H_{14}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen einer Suspension von 11-Acetoxy-17-oxo-16,17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren in Äthanol mit wss. KOH und Dimethylsulfat (Robinson, Soc. **1938** 1390, 1395).

Nadeln (aus A.); F: 179° . Lösungen in neutralen Lösungsmitteln fluorescieren violett.

Beim Behandeln mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd in mit HCl gesättigtem Äthylacetat entsteht 5,8-Dimethoxy-13H-naphth[2'.1':4,5]indeno[1,2-b]chromenylum-chlorid.

11-Acetoxy-17-oxo-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 11-Acetoxy-15.16-dihydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), *11-acetoxy-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one* $C_{19}H_{14}O_3$, Formel VI ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von [5-Oxo-2-(naphthyl-(2))-cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure mit Acetanhydrid (Robinson, Soc. **1938** 1390, 1394). Durch Erhitzen von opt.-inakt. 11.17-Di-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[*a*]phenanthren mit Nitrobenzol und wss.-äthanol. NaOH und anschliessendes Behandeln mit Acetanhydrid (Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 574).

Nadeln (aus Eg.); F: 207° (Ro.; Koe., Ro.).

Bildung einer als [4-Hydroxy-9.10-dioxo-2-carboxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(1)]-essigsäure angesehenen Verbindung beim Erhitzen mit CrO_3 in wss. Essigsäure: Ro.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung erhalten (Ro.).

11-Hydroxy-17-hydroxyimino-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 11-Hydroxy-15.16-dihydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17)-oxim, *11-hydroxy-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one oxime* $C_{17}H_{13}NO_2$, Formel VII.

B. Aus 11-Hydroxy-17-oxo-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren (Robinson, Soc. **1938** 1390, 1395).

Nadeln (aus E.); F: 271° [Zers.].

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2$

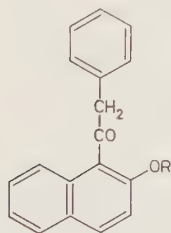
2-Hydroxy-1-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2), Benzyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, *2'-hydroxy-2-phenyl-1'-acetophenone* $C_{18}H_{14}O_2$, Formel VIII ($R = H$).

B. Durch Behandeln von Naphthol-(2) mit Phenylacetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Chadha, Mahal, Venkataraman, Soc. **1933** 1459, 1462). Durch Erwärmen von Phenylessigsäure-[naphthyl-(2)-ester] mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 130° (Ch., Ma., Ve.).

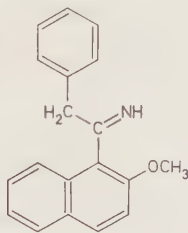
Nadeln (aus wss. Eg.); F: 101° (Ch., Ma., Ve.).

Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium entsteht 1-Oxo-2-phenyl-1H-benzo[*f*]chromen (Mahal, Rai, Venkataraman, Soc. **1934** 1120). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (oder Natrium-phenylacetat) wird 1-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1H-benzo[*f*]chromen erhalten (Ch., Ma., Ve.).

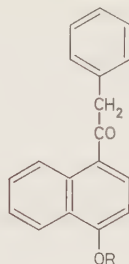
Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine rotbraune Färbung auf (Ch., Ma., Ve.).



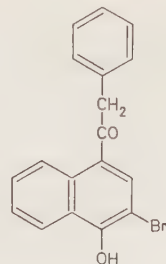
VIII



IX



X



XI

2-Methoxy-1-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2), Benzyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, *2'-methoxy-2-phenyl-1'-acetophenone* $C_{19}H_{16}O_2$, Formel VIII ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Phenylacetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Burmištraw, Schilow, Ž. obšč. Chim. **17** [1947] 1684, 1686; C. A. **1948** 2595).

Kristalle (aus A.); F: 74—76°.

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{16}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Orangerote Nadeln (aus A.); F: 101°.

2-Imino-1-phenyl-2-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthan, 1-Phenyl-2-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2)-imin, Benzyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton-imin, [α -(2-methoxy-1-naphthyl)phenethylidene]amine $C_{19}H_{17}NO$, Formel IX.

Hydrochlorid $C_{19}H_{17}NO \cdot HCl$. B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril mit Benzylmagnesiumchlorid in Benzol und Äther (Fuson, Chadwick, J. org. Chem. **13** [1948] 484, 487). — F: 192–193°.

4-Hydroxy-1-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2), Benzyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-hydroxy-2-phenyl-1'-acetonaphthone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel X (R = H) (E II 236).

B. Neben geringeren Mengen 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) bei eintägigem Behandeln von Phenylelessigsäure-[naphthyl-(1)-ester] mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Lederer, J. pr. [2] **135** [1932] 49, 55). Aus 1-Phenyl-2-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) (Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 824).

Nadeln (aus Bzl.) (Le.). F: 187° (Buu-Hoi, La.), 185° (Le.).

Eine ebenfalls als 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) angesehene, beim Behandeln von Naphthol-(1) mit Phenylacetylchlorid und $ZnCl_2$ in Nitrobenzol sowie beim Erhitzen von Phenylelessigsäure-[naphthyl-(1)-ester] mit $AlCl_3$ auf 150° erhaltene kristalline Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$ vom F: 92–93° (2,4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{24}H_{18}N_4O_5$, rote Nadeln [aus Eg.], F: 177–178°) (Bhumgara, Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] **25** [1947] 359, 360) hat eine andere Konstitution (Buu-Hoi, La.).

4-Methoxy-1-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2), Benzyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4'-methoxy-2-phenyl-1'-acetonaphthone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. Aus 1-Methoxy-naphthalin und Phenylacetylchlorid durch Behandeln mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Behaghel, Ratz, B. **72** [1939] 1257, 1276; Buu-Hoi, Royer, R. **65** [1946] 251, 255; Burmištraw, Schilow, Ž. obšč. Chim. **17** [1947] 1684; C. A. **1948** 2595) oder mit $ZnCl_2$ in Benzol und Nitrobenzol (Bhumgara, Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] **25** [1947] 359, 360).

Krystalle (aus A., Me., wss. Eg. oder aus A. + Bzl.); F: 84° (Bu., Sch.), 83–84° (Be., Ratz), 82° (Buu-Hoi, Royer), 80–81° (Bh., De., Wa.).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe Lösung erhalten (Bu., Sch.).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{16}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln (aus A.); F: 128° (Bu., Sch.). In Benzol und Äther löslich (Bu., Sch.).

3-Brom-4-hydroxy-1-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2), Benzyl-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, 3'-bromo-4'-hydroxy-2-phenyl-1'-acetonaphthone $C_{18}H_{13}BrO_2$, Formel XI.

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) mit Brom in wss. Essigsäure (Buu-Hoi, Lavit, J. org. Chem. **20** [1955] 823, 824, 826).

Prismen (aus wss. Eg.); F: 103° (Buu-Hoi, La.).

Eine ebenfalls als 1-Phenyl-2-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) angesehene, aus vermeintlichem 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) (F: 92–93° [s. o.]) erhaltene kristalline Verbindung $C_{18}H_{13}BrO_2$ vom F: 76–78° (Bhumgara, Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] **25** [1947] 359, 361) hat eine andere Konstitution (Buu-Hoi, La.).

2-Hydroxy-1-phenacyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), [2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-phenyl-keton $C_{18}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

2-Acetoxy-1-phenacyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), [2-Acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-phenyl-keton, 2-(2-acetoxy-1-naphthyl)acetophenone $C_{20}H_{16}O_3$, Formel I (R = $CO \cdot CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 3-Methyl-2-phenyl-benzo[f]chromenylium-

perchlorat in Essigsäure mit wss. H_2O_2 unterhalb 50° (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **114** [1926] **179**, **196**; s. a. *Dilthey, Quint*, J. pr. [2] **131** [1931] **1**, **26**).

Nadeln (aus A.) (*Di. et al.*). F: 144° (*Di. et al.*), $142,5^\circ$ (*Di., Qu.*).

Beim Erwärmen mit methanol. KOH entsteht 2-Phenyl-naphtho[2.1-*b*]furan (*Di., Qu.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene, grünblau fluorescierende Lösung erhalten (*Di. et al.*).

1-Hydroxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-2-phenyl-2'-acetonaphthone $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1) mit Phenylessigsäure-anhydrid, Phenylessigsäure und ZnCl_2 auf 150° (*Cheema, Venkataraman*, Soc. **1932** **918**, **920**). Durch Erhitzen von Phenylessigsäure-[naphthyl-(1)-ester] mit ZnCl_2 oder SnCl_4 auf $140-150^\circ$ (*Chu et al.*, Am. Soc. **66** [1944] **653**). Neben grösseren Mengen 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) bei eintägigem Behandeln von Phenylessigsäure-[naphthyl-(1)-ester] mit AlCl_3 in Nitrobenzol (*Lederer*, J. pr. [2] **135** [1932] **49**, **55**).

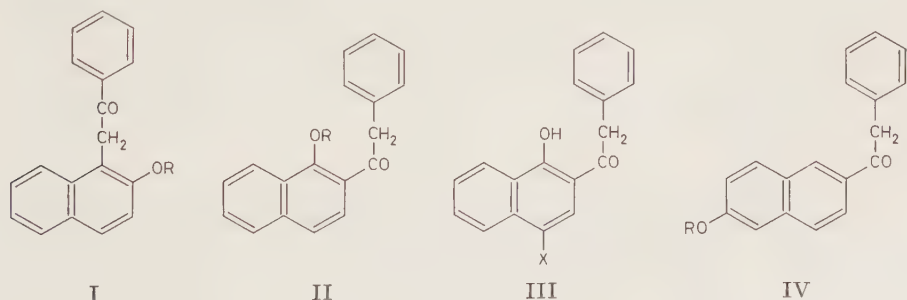
Gelbliche Krystalle (aus A. oder Me.); F: 96° (*Cheema, Ve.*), $94-95^\circ$ (*Le.*). In Benzol und Aceton löslich; in wss. NaOH fast unlöslich (*Le.*, l. c. S. **51**, **56**).

Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium bildet sich 4-Oxo-3-phenyl-4*H*-benzo[*h*]chromen (*Mahal, Rai, Venkataraman*, Soc. **1934** **1120**). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Cheema, Ve.*, l. c. S. **922**) oder mit Acetanhydrid und Natrium-phenylacetat (*Chadha, Mahal, Venkataraman*, Soc. **1933** **1459**, **1461**) entsteht 4-Oxo-2-methyl-3-phenyl-4*H*-benzo[*h*]chromen (*Cheema, Ve.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 252°): *Cheema, Ve.*, l. c. S. **921**.

Beim Behandeln mit FeCl_3 in äthanol. Lösung tritt eine grüne Färbung auf (*Cheema, Ve.*).

Zu bezweifeln ist die Identität einer ebenfalls als 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) angesehenen, beim Behandeln von Naphthol-(1) mit Phenylacetylchlorid und ZnCl_2 in Nitrobenzol sowie beim Erhitzen von Phenylessigsäure-[naphthyl-(1)-ester] mit AlCl_3 auf 150° erhaltenen krystallinen Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ vom F: $100-101^\circ$ (2,4-Dinitro-phenylhydrazon $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$, orangefarbene Nadeln [aus A.], F: 275° bis 277° ; durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 190° in eine als 4-Oxo-2-methyl-3-phenyl-4*H*-benzo[*h*]chromen angesehene Verbindung [F: $210-211^\circ$] überführbar) (*Bhumgara, Desai, Waravdekar*, Pr. Indian Acad. [A] **25** [1947] **359**, **360**) im Hinblick auf das Ergebnis der Reduktion nach Clemmensen (s. E III **6** **3614** im Artikel 2-Phenäthyl-naphthol-(1)) sowie auf die Befunde von *Buu-Hoi, Lavit* (J. org. Chem. **20** [1955] **823**, **824**) bezüglich des von den indischen Autoren als 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(2) angesehenen Präparats (S. **1616**).



1-Acetoxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-acetoxy-2-phenyl-2'-acetonaphthone $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Formel II (R = CO-CH_3).

B. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Pyridin (*Cheema, Venkataraman*, Soc. **1932** **918**, **921**).

Nadeln (aus A.); F: 109° (*Ch., Ve.*).

Beim Behandeln mit $NaNH_2$ in Äther entsteht 4-Oxo-2-methyl-3-phenyl-4*H*-benzo[*h*]-chromen (Bhalla, Mahal, Venkataraman, Soc. 1935 868).

4-Brom-1-hydroxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 4'-bromo-1'-hydroxy-2-phenyl-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{13}BrO_2$, Formel III ($X = Br$).

Bezüglich eines unter dieser Konstitution beschriebenen Präparats (gelbe Nadeln [aus A.]; F: 97–98°) (Bhumgara, Desai, Waravdekar, Pr. Indian Acad. [A] 25 [1947] 359, 361) vgl. die Angaben über die als 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) angesehene Ausgangsverbindung (F: 100–101°) auf S. 1617.

4-Nitro-1-hydroxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 1'-hydroxy-4'-nitro-2-phenyl-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{13}NO_4$, Formel III ($X = NO_2$).

Bezüglich eines unter dieser Konstitution beschriebenen Präparats (orangefelbe Nadeln [aus A.]; F: 156–157°) vgl. die Angaben über die als 1-Phenyl-2-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) angesehene Ausgangsverbindung (F: 100–101°) auf S. 1617.

6-Hydroxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 6'-hydroxy-2-phenyl-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{11}O_2$, Formel IV ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von 1-Phenyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2) mit Pyridinhydrochlorid (Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 779).

Grüngelbe Prismen (aus A.); F: 202°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangefelbe Färbung auf.

6-Methoxy-2-phenylacetyl-naphthalin, 1-Phenyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(2), Benzyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton, 6'-methoxy-2-phenyl-2'-acetonaphthone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

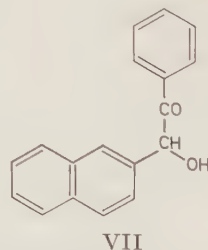
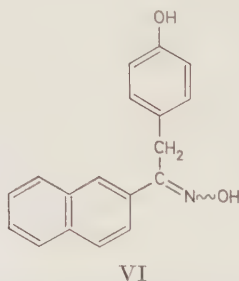
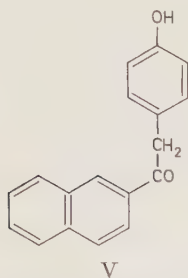
B. Als Hauptprodukt beim Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Phenylacetylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Buu-Hoi, R. 68 [1949] 759, 775).

Nadeln (aus A.); F: 117°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangefelbe Färbung auf.

2-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-[naphthyl-(2)]-äthan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-[naphthyl-(2)]-äthanon-(2), [4-Hydroxy-benzyl]-[naphthyl-(2)]-keton, 2-(p-hydroxyphenyl)-2'-acetonaphthone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel V.

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Amino-phenyl]-2-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2) mit wss. H_2SO_4 und $NaNO_2$ (Lespagnol, Cheymol, Devulder, Rev. scient. 80 [1942] 277, 278). F: ca. 140°.



2-Hydroxyimino-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-[naphthyl-(2)]-äthan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-[naphthyl-(2)]-äthanon-(2)-oxim, [4-Hydroxy-benzyl]-[naphthyl-(2)]-keton-oxim, 2-(p-hydroxyphenyl)-2'-acetonaphthone oxime $C_{18}H_{16}NO_2$, Formel VI.

B. Aus 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-[naphthyl-(2)]-äthanon-(2) (Lespagnol, Cheymol, Devulder, Rev. scient. 80 [1942] 277, 280).

Krystalle (aus wss. A.); F: 101°.

(±)-2-Hydroxy-1-oxo-1-phenyl-2-[naphthyl-(2)]-äthan, (±)-2-Hydroxy-1-phenyl-2-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), (±)-[Hydroxy-(naphthyl-(2))-methyl]-phenyl-keton, (±)-2-hydroxy-2-(2-naphthyl)acetophenone $C_{18}H_{14}O_2$, Formel VII.

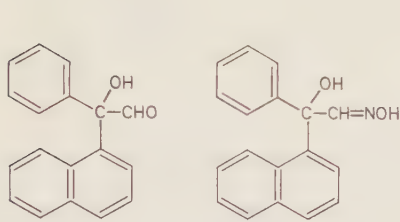
B. Durch 15-stdg. Behandeln von Phenylglyoxal mit Naphthalin und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (Arnold, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1295).
F: 128° .

1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthan, Hydroxy-phenyl-[naphthyl-(1)]-acetaldehyd $C_{18}H_{14}O_2$, Formel VIII.

(±)-1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1-phenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthan, (±)-Hydroxy-phenyl-[naphthyl-(1)]-acetaldehyd-oxim, (±)-hydroxy(1-naphthyl)phenylacetaldehyde oxime $C_{18}H_{15}NO_2$, Formel IX.

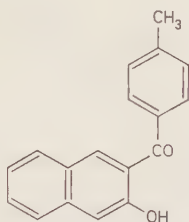
B. Aus 2-Hydroxyimino-1-phenyl-äthanon-(1) und Naphthyl-(1)-magnesiumbromid (Fréon, Ser, C. r. **226** [1948] 1098).

F: 105° .

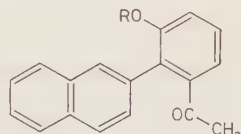


VIII

IX



X



XI

Oxo-*p*-tolyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-methan, 3-Hydroxy-2-*p*-toluoyl-naphthalin, *p*-Tolyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-hydroxy-2-naphthyl *p*-tolyl ketone $C_{18}H_{11}O_2$, Formel X (E II 236).

Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf $120-150^\circ$ entsteht 6-Hydroxy-7-oxo-10-methyl-7H-benzo[*c*]fluoren (CIBA, U.S.P. 2090438 [1936]).

3-Hydroxy-2-[naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol, 1-[3-Hydroxy-2-(naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1), 3-Hydroxy-2-[naphthyl-(2)]-acetophenon $C_{18}H_{14}O_2$, Formel XI (R = H).

3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol, 1-[3-Methoxy-2-(naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1), 3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-acetophenon, 3'-methoxy-2'-(2-naphthyl)acetophenone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-benzonitril in Benzol mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Erhitzen des vom Äther und Benzol befreiten Reaktionsgemisches auf 120° und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss. HCl (Richtzenhain, B. **81** [1948] 92, 96).

Prismen (aus A.); F: 104° .

3-Methoxy-1-[1-semicarbazono-äthyl]-2-[naphthyl-(2)]-benzol, 1-[3-Methoxy-2-(naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon, 3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-acetophenon-semicarbazon, 3'-methoxy-2'-(2-naphthyl)acetophenone semicarbazone $C_{20}H_{19}N_3O_2$, Formel XII.

B. Aus 1-[3-Methoxy-2-(naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1) (Richtzenhain, B. **81** [1948] 92, 96).

F: $184-187^\circ$ [Zers.].

11-Hydroxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 11-Hydroxy-3-methyl-15.16-dihydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17), 11-hydroxy-3-methyl-15.16-dihydro-17H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{18}H_{14}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Aus 11-Acetoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren

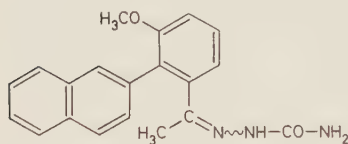
durch Hydrolyse (Kon, Woolman, Soc. 1939 794, 798).

F: 290° [Zers.].

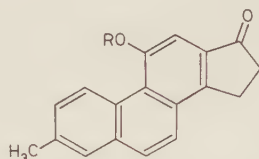
11-Methoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren, 11-Methoxy-3-methyl-15.16-dihydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 11-methoxy-3-methyl-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{19}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von 11-Acetoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren mit wss.-Äthanol. NaOH und anschliessendes Behandeln mit Dimethylsulfat (Kon, Woolman, Soc. 1939 794, 799).

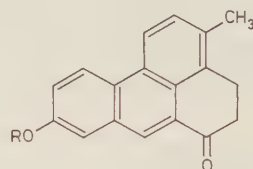
Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: 190–191°.



XII



XIII



XIV

11-Acetoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren, 11-Acetoxy-3-methyl-15.16-dihydro-cyclopenta[a]phenanthrenon-(17), 11-acetoxy-3-methyl-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one $C_{20}H_{16}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von [5-Oxo-2-(6-methyl-naphthyl-(2))-cyclopenten-(1-yl)]-essigsäure mit Acetanhydrid (Kon, Woolman, Soc. 1939 794, 798).

Nadeln (aus E.); F: 224° [Zers.].

9-Hydroxy-6-oxo-3-methyl-5.6-dihydro-4H-benz[de]anthracen, 9-Hydroxy-3-methyl-4.5-dihydro-benz[de]anthracenon-(6) $C_{18}H_{14}O_2$, Formel XIV (R = H).

9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-5.6-dihydro-4H-benz[de]anthracen, 9-Methoxy-3-methyl-4.5-dihydro-benz[de]anthracenon-(6), 9-methoxy-3-methyl-4,5-dihydro-6H-benz[de]anthracen-6-one $C_{19}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = CH₃).

Die Identität einer unter dieser Konstitution beschriebenen, aus einer als 3-[7-Methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure-methylester angesehenen Verbindung (F: 137°) durch Erhitzen mit Ba(OH)₂ in wss. Äthanol, Behandeln des erhaltenen Barium-Salzes mit PCl₅ in Schwefelkohlenstoff und anschliessendes Behandeln mit SnCl₄ hergestellten Verbindung vom F: 170° (Haberland, B. 72 [1939] 1215, 1217, 1221; s. a. Haberland, B. 76 [1943] 621, 622; Johnson, Petersen, Gutsche, Am. Soc. 69 [1947] 2942, 2948) ist im Hinblick auf die vermutlich unzutreffend angenommene Konstitution der Ausgangsverbindung (Johnson, Stromberg, Am. Soc. 72 [1950] 505, 506) ungewiss (vgl. die Angaben über eine ursprünglich als 9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-2.4.5.6-tetrahydro-1H-benz[de]anthracen angesehenen, aus der gleichen Säure hergestellte Verbindung [S. 1585 im Artikel (+)-3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren]).

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$

1-Hydroxy-4-oxo-1.1-diphenyl-hepten-(5)-in-(2), 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-hepten-(5)-in-(2)-on-(4), 7-hydroxy-7,7-diphenylhept-2-en-5-yn-4-one $C_{19}H_{16}O_2$, Formel I.

1-Hydroxy-1.1-diphenyl-hepten-(5)-in-(2)-on-(4) $C_{19}H_{16}O_2$ vom F: 134°.

B. Durch Behandeln einer Lösung von (±)-1.1-Diphenyl-hepten-(5)-in-(2)-diol-(1.4) (F: 131°) in Aceton mit CrO₃ in wss. H₂SO₄ bei 0° (Bowden et al., Soc. 1946 39, 44).

Nadeln (aus wss. A.); F: 134°. UV-Absorptionsmaximum (A.): 224 mμ (Bo. et al., l. c. S. 42).

1-Hydroxy-2-[3-phenyl-propionyl]-naphthalin, 1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3), 1'-hydroxy-3-phenyl-2'-propionaphthone $C_{19}H_{16}O_2$, Formel II (R = H) (E II 237; dort auch als 1-Oxy-2-[β -phenyl-propionyl]-naphthalin bezeichnet).

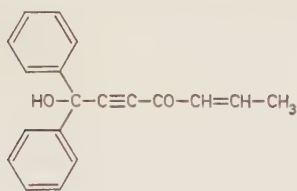
B. Durch Erhitzen von Naphthol(1) mit 3-Phenyl-propionsäure-anhydrid, 3-Phenyl-propionsäure und $ZnCl_2$ auf 150° (Cheema, Venkataraman, Soc. 1932 918, 921).

Gelbe Blättchen (aus A.); F: 99° .

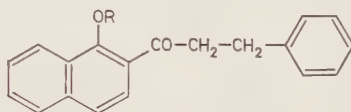
Beim Behandeln mit Ameisensäure-äthylester und Natrium in Äther bilden sich 4-Oxo-3-benzyl-4H-benzo[h]chromen und 2-Hydroxy-4-oxo-3-benzyl-3.4-dihydro-2H-benzo[h]chromen (F: 172°). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf $160-170^\circ$ wird 4-Oxo-2-methyl-3-benzyl-4H-benzo[h]chromen erhalten.

Benzoyl-Derivat (F: 88°) sowie 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $223-224^\circ$): Ch., Ve., l. c. S. 921.

Beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine dunkelgrüne Färbung auf.



I

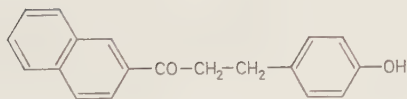


II

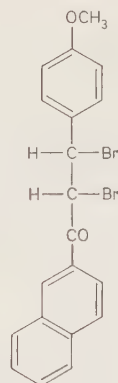
1-Acetoxy-2-[3-phenyl-propionyl]-naphthalin, 1-Phenyl-3-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3), 1'-acetoxy-3-phenyl-2'-propionaphthone $C_{21}H_{18}O_3$, Formel II (R = CO-CH₃) (E II 237; dort als Acetat des 1-Oxy-2-[β -phenyl-propionyl]-naphthalins bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3) mit Acetanhydrid und geringen Mengen Pyridin (Cheema, Venkataraman, Soc. 1932 918, 921).

Nadeln (aus A.); F: 91° .



III



IV

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3) $C_{19}H_{16}O_2$, Formel III.

1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propan, 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3), 2,3-dibromo-3-(p-methoxyphenyl)-2'-propionaphthone $C_{20}H_{16}Br_2O_2$.

Opt.-inakt. 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3) $C_{20}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 156° , vermutlich (1RS;2SR)-1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3), Formel IV.

B. Durch Behandeln von 1-[Naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd

und äthanol. Alkalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom in Essigsäure (*Hidayetulla, Shah, Wheeler, Soc. 1941 111*).

Krystalle (aus Eg.); F: 156°.

Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in wss. Äthanol entsteht 4-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-[naphthyl-(2)]-butyronitril.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$

2-Oxo-3-benzyliden-1-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexan, 3-Benzyliden-1-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{18}O_2$, Formel V.

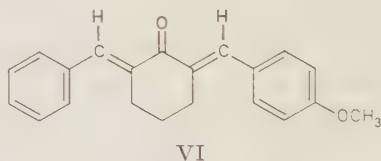
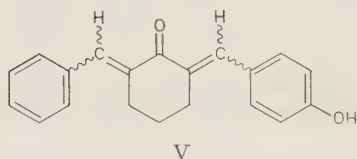
2-Oxo-3-benzyliden-1-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexan, 3-Benzyliden-1-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2), *2-benzylidene-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexanone* $C_{21}H_{20}O_2$.

3-Benzyliden-1-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{21}H_{20}O_2$ vom F: 106°, vermutlich 3-[Benzyliden-(*seqtrans*)]-1-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(2), Formel VI.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1.3-Bis-[4-chlor-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(2) (E III 7 2662); s. a. *Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201*.

B. Durch Erhitzen von 1-[Benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(2) mit 4-Methoxybenzaldehyd (1 Mol) und wss. KOH sowie durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-benzyliden-(*seqtrans*?)]-cyclohexanon-(2) (F: 72,5–74° [S. 1033]) mit Benzaldehyd (1 Mol) und wss. KOH (*Poggi, Guastalla, G. 61 [1931] 405, 426, 427*).

Gelbe Tafeln (aus A.); F: 105–106,5° (*Po., Gu.*).



5-Hydroxy-2-oxo-1.3-dibenzyliden-cyclohexan, 5-Hydroxy-1.3-dibenzyliden-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{18}O_2$, Formel VII.

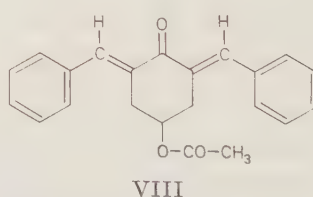
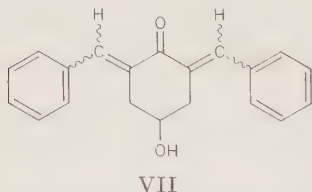
5-Acetoxy-2-oxo-1.3-dibenzyliden-cyclohexan, 5-Acetoxy-1.3-dibenzyliden-cyclohexanon-(2), *4-acetoxy-2,6-dibenzylidene cyclohexanone* $C_{22}H_{20}O_3$.

5-Acetoxy-1.3-dibenzyliden-cyclohexanon-(2) $C_{22}H_{20}O_3$ vom F: 165°, vermutlich 5-Acetoxy-1.3-bis-[benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(2), Formel VIII.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1.3-Bis-[4-chlor-benzyliden-(*seqtrans*)]-cyclohexanon-(2) (E III 7 2662); s. a. *Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201*.

B. Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 4-Acetoxy-cyclohexanon-(1) und Benzaldehyd in Essigsäure (*Aldersley et al., Soc. 1940 10, 14*).

Krystalle (aus A.); F: 165° (*Al. et al.*).



(±)-4-Hydroxy-5-oxo-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2), (±)-4-Hydroxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5), (±)-2-hydroxy-5-isopropylidene-3,4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{20}H_{18}O_2$, Formel IX (R = H).

B. In geringerer Menge neben 4-Chlor-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(3)-on-(5) (?) (F: 188° [E III 7 2663]) beim Erwärmen von (±)-4-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) mit Aceton und konz. wss. Salzsäure (*Burton, Shoppee,*

Soc. 1934 205).

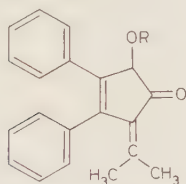
Nadeln (aus A.); F: 207°.

(±)-4-Acetoxy-5-oxo-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2), (±)-4-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5), (±)-2-acetoxy-5-isopropylidene-3,4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{22}H_{20}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

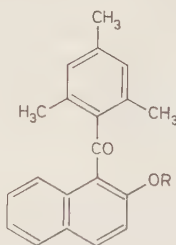
Diese Konstitution kommt der H 209 als (±)-2-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(3)-on-(5) („Acetat des 1-Isopropyliden-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-ons-(5)“) beschriebenen Verbindung zu (Burton, Shoppee, Soc. 1934 205).

Braungelbe Nadeln (aus Bzn.); F: 140–141° (Bu., Sh.).

Beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,95) ist eine als 2.3-Diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) angesehene Verbindung (E III 7 2663), beim Erwärmen mit konz. wss. Salzsäure und Aceton sind 4-Chlor-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(3)-on-(5) (?) (F: 188° [E III 7 2663]) und geringere Mengen 4-Hydroxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) (S. 1622) erhalten worden.



IX



X

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton, Mesityl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{20}H_{18}O_2$, Formel X ($R = H$).

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, Mesityl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, mesityl 2-methoxy-1-naphthyl ketone $C_{21}H_{20}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit 2.4.6-Trimethyl-benzoesäurechlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Fuson, Speck, Am. Soc. 64 [1942] 2446).

Gelbe Tafeln (aus A.); F: 109–110°.

Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol entsteht [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-methyl-naphthyl-(1)]-keton.

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$

2-Oxo-1-[4-hydroxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexan, 1-[4-Hydroxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{21}H_{20}O_2$, Formel XI.

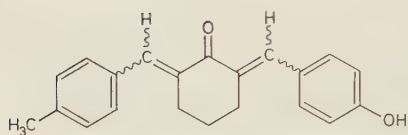
2-Oxo-1-[4-methoxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexan, 1-[4-Methoxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(2), 2-(4-methoxybenzylidene)-6-(4-methylbenzylidene)cyclohexanone $C_{22}H_{22}O_2$.

1-[4-Methoxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{22}H_{22}O_2$ vom F: 149°, vermutlich 1-[4-Methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-3-[4-methyl-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2), Formel XII.

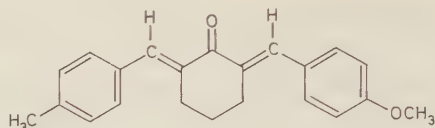
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1.3-Bis-[4-chlor-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2) (E III 7 2662); s. a. Hassner, Mead, Tetrahedron 20 [1964] 2201.

B. Durch Erhitzen von 1-[4-Methyl-benzyliden-(seqtrans?)]-cyclohexanon-(2) (F: 61° bis 62° [E III 7 1686]) mit 4-Methoxy-benzaldehyd (1 Mol) und wss. KOH (Poggi, Sacchi, G. 70 [1940] 269, 273).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 149° [nach Erweichen bei 147°] (Po., Sa.).



XI



XII

4-Oxo-1-methyl-5-benzyliden-3-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon, 1-Methyl-5-benzyliden-3-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{20}O_2$, Formel I.

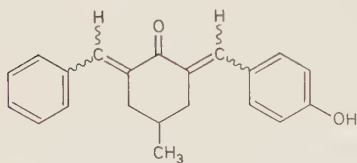
4-Oxo-1-methyl-5-benzyliden-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon, 1-Methyl-5-benzyliden-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4), 2-benzylidene-6-(4-methoxybenzylidene)-4-methylcyclohexanon $C_{22}H_{22}O_2$.

(±)-1-Methyl-5-benzyliden-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{22}H_{22}O_2$ vom F: 112° , vermutlich (±)-1-Methyl-5-[benzyliden-(seqtrans)]-3-[4-methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(4), Formel II.

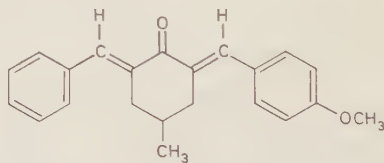
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1.3-Bis-[4-chlor-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2) (E III 7 2662); s. a. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

B. Durch Erhitzen von (±)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(seqtrans?)]-cyclohexanon-(4) (F: $91,5-93^\circ$ [S. 1037]) mit Benzaldehyd (1 Mol) und wss. KOH (Poggi, G. **64** [1934] 852, 856).

Gelbe Prismen (aus A.); F: $108-112,5^\circ$ [nach Erweichen bei 106°] (Po., Sa.).



I



II

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_2$

4-Oxo-1-methyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon, 1-Methyl-3-[4-hydroxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{22}H_{22}O_2$, Formel III.

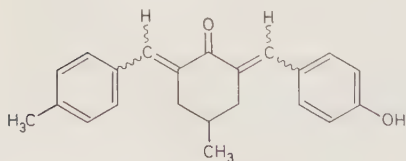
4-Oxo-1-methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon, 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(4), 2-(4-methoxybenzylidene)-4-methyl-6-(4-methylbenzylidene)cyclohexanon $C_{23}H_{24}O_2$.

(±)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(4) $C_{23}H_{24}O_2$ vom F: 139° , vermutlich (±)-1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-5-[4-methyl-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(4), Formel IV.

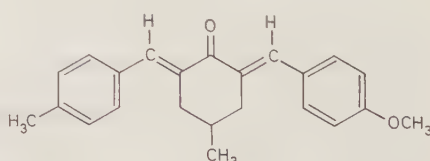
Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. 1.3-Bis-[4-chlor-benzyliden-(seqtrans)]-cyclohexanon-(2) (E III 7 2662); s. a. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

B. Durch Erhitzen von (±)-1-Methyl-3-[4-methyl-benzyliden-(seqtrans?)]-cyclohexanon-(4) (F: $67-68^\circ$ [E III 7 1706]) mit 4-Methoxy-benzaldehyd (1 Mol) und wss. KOH (Poggi, G. **70** [1940] 265, 268).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: $137-139^\circ$ [nach Erweichen bei 135°] (Po.).



III



IV

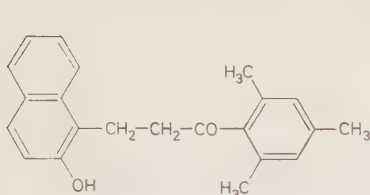
1-Oxo-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propan, 1-[2.4.6-Tri-methyl-phenyl]-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 1-Mesityl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) $C_{22}H_{22}O_2$, Formel V.

2.3-Dibrom-1-oxo-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propan, 2.3-Dibrom-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2.3-Dibrom-1-mesityl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1), 2,3-dibromo-3-(2-methoxy-1-naphthyl)-2',4',6'-trimethylpropiophenone $C_{23}H_{22}Br_2O_2$, Formel VI.

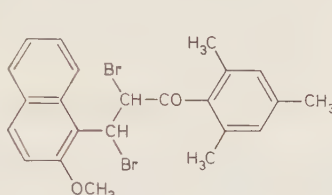
Opt.-inakt. **2.3-Dibrom-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1)** $C_{23}H_{22}Br_2O_2$ vom F: 149° .

B. Durch Behandeln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) (F: $107-108^\circ$) mit Brom in Tetrachlormethan (*Fuson, Fugate, Fisher*, Am. Soc. **61** [1939] 2362, 2364).

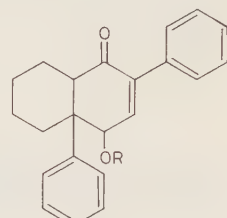
Krystalle (aus $CCl_4 + Bzn.$); F: $148-149^\circ$.



V



VI



VII

4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2.4a-diphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-2,4a-di-phenyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydronaphthalen-1(4H)-one $C_{22}H_{22}O_2$, Formel VII (R = H).

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen opt.-inakt. Verbindung zugeordnet (*Allen et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 1617).

B. Durch Hydrierung von $(\pm)$ -1.4-Dioxo-2.4a-diphenyl-(8aCH?)-1.4.4a.5.8.8a-hexa-hydro-naphthalin (F: $112-113^\circ$ [E III 7 4318]) oder von 4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin (F: $123-125^\circ$ [S. 1673]) in Äthanol oder Dioxan an Raney-Nickel (*Allen et al.*, l. c. S. 1620).

Krystalle (aus A.); F: $106-107^\circ$.

Bildung von 1.4-Dioxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin (F: 130° bis 131° [E III 7 4269]) beim Behandeln einer Lösung in Chloroform mit Brom: *Allen et al.* Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin (2 Mol) ist eine Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_2$ vom F: $278-280^\circ$ [Zers.] erhalten worden.

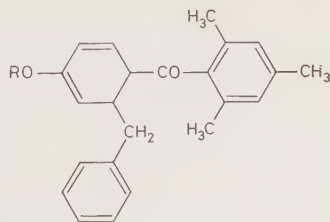
Über ein nicht kristallines Acetyl-Derivat $C_{24}H_{24}O_3$ (4-Acetoxy-1-oxo-2.4a-di-phenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin [Formel VII (R = CO-CH₃)]) von ungewisser Einheitlichkeit s. *Allen et al.*

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{24}O_2$

5-Hydroxy-1-benzyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-cyclohexadien-(3.5), [4-Hydroxy-2-benz-yl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, [4-Hydroxy-2-benzyl-cyclo-hexadien-(3.5)-yl]-mesityl-keton $C_{23}H_{24}O_2$, Formel VIII (R = H).

5-Methoxy-1-benzyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-cyclo-hexadien-(3.5), [4-Methoxy-2-benzyl-cyclohexadi-en-(3.5)-yl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, [4-Meth-oxo-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-mesityl-keton, 6-benzyl-4-methoxycyclohexa-2,4-dien-1-yl mesityl ketone $C_{24}H_{26}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Nadeln [aus Me.]; F: $119,5-120,5^\circ$ [korr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln von 4'-Methoxy-2.4.6-tri-methyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol erhalten worden (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 499).



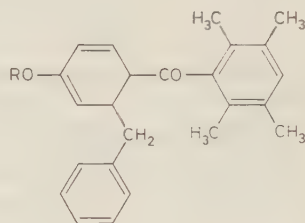
VIII

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{26}O_2$

5-Hydroxy-1-benzyl-2-[2.3.5.6-tetramethyl-benzoyl]-cyclohexadien-(3.5), [4-Hydroxy-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton $C_{24}H_{26}O_2$, Formel IX ($R = H$).

5-Methoxy-1-benzyl-2-[2.3.5.6-tetramethyl-benzoyl]-cyclohexadien-(3.5), [4-Methoxy-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton, 6-benzyl-4-methoxycyclohexa-2,4-dien-1-yl 2,3,5,6-tetramethylphenyl ketone $C_{25}H_{28}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Diphenyläther]; F: $234,5-237^\circ$ [korr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Behandeln von 4'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol erhalten worden (Fuson, Gaertner, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 500).



IX

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{30}O_2$

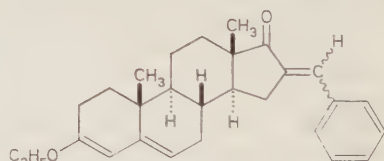
3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-2.7.8.9.10.11.12.13.14.15.16.17-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{30}O_2$.

3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{28}H_{34}O_2$.

(10R)-3-Äthoxy-17-oxo-10r.13c-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-(8cH.9tH.14tH)- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[benzyliden-(ξ)]-gonadien-(3.5), 3-Äthoxy-16-[benzyliden-(ξ)]-androsta-3,5-dien-(3.5)-on-(17), 16- ξ -benzylidene-3-ethoxyandrosta-3,5-dien-17-one $C_{28}H_{34}O_2$, Formel X.

Zwei Präparate (a) Krystalle [aus $CHCl_3$]; F: $197-198^\circ$, $[\alpha]_D^{25} +111,5^\circ$ [$CHCl_3$; c = 1]; b) Krystalle [aus Acn. + Py.], F: $181-186^\circ$ [nach Sintern bei 177°] sind beim Erhitzen von 3-Äthoxy-androstadien-(3.5)-on-(17) mit Benzaldehyd und $KHCO_3$ in wss. Methanol (Velluz, Petit, Bl. [5] **12** [1945] 949) bzw. mit Benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol (Stodola, Kendall, J. org. Chem. **6** [1941] 837, 839) erhalten worden.

[Fiedler]



X

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$

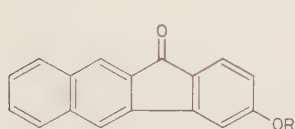
1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_2$

3-Hydroxy-11-oxo-11H-benzo[*b*]fluoren, 3-Hydroxy-benzo[*b*]fluorenon-(11)
 $C_{17}H_{10}O_2$, Formel I (R = H).

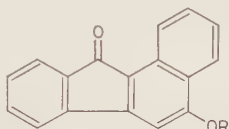
3-Methoxy-11-oxo-11H-benzo[*b*]fluoren, 3-Methoxy-benzo[*b*]fluorenon-(11),
 3-methoxy-11H-benzo[*b*]fluoren-11-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Aus [4-Methoxy-phenyl]-[3-amino-naphthyl-(2)]-keton (durch Hydrolyse aus seinem *N*-Benzolsulfonyl-Derivat erhalten) über die Diazonium-Verbindung (*I.G. Farbenind.*, D. R. P. 686 644 [1937]; D. R. P. Org. Chem. 6 2257).

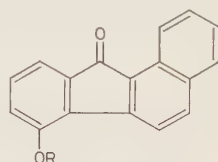
F: 137—138°.



I



II



III

5-Hydroxy-11-oxo-11H-benzo[*a*]fluoren, 5-Hydroxy-benzo[*a*]fluorenon-(11),
 5-hydroxy-11H-benzo[*a*]fluoren-11-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel II (R = H) (E I 589; E II 244;
 dort auch als 3-Oxy-1.2-benzo-fluorenon bezeichnet).

B. In geringer Menge beim Behandeln von (±)-*threo*-2.3-Diphenyl-glutarsäure-anhydrid mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Badger, Campbell, Cook, Soc. 1949 1084, 1087*). Durch Behandeln von 2.3-Diphenyl-*cis*-glutaconsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure (*Geissman, Koelsch, J. org. Chem. 3 [1938] 489, 500*). Durch Erhitzen von Phenyl-[4-methoxynaphthyl-(1)]-keton mit $AlCl_3$ und NaCl auf 140° (*Cook, Preston, Soc. 1944 553, 559*; vgl. E II 244).

Rote Nadeln (aus Nitrobenzol oder Eg.); F: 307—308° [Block] (*Gei., Koe.*), 304—310° [Zers.] (*Ba., Ca., Cook*). Bei 210°/0,5 Torr sublimierbar (*Ba., Ca., Cook*). In Benzol, Aceton und Methanol fast unlöslich (*Ba., Ca., Cook*).

5-Acetoxy-11-oxo-11H-benzo[*a*]fluoren, 5-Acetoxy-benzo[*a*]fluorenon-(11),
 5-acetoxy-11H-benzo[*a*]fluoren-11-one $C_{19}H_{12}O_3$, Formel II (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 5-Hydroxy-11-oxo-11H-benzo[*a*]fluoren mit Acetanhydrid (*Cook, Preston, Soc. 1944 553, 559*; *Badger, Campbell, Cook, Soc. 1949 1084, 1087*).

Dunkelgelbe Nadeln (aus Eg.) (*Cook, Pr.*). F: 185—186° (*Ba., Ca., Cook*), 184—185° (*Cook, Pr.*).

7-Hydroxy-11-oxo-11H-benzo[*a*]fluoren, 7-Hydroxy-benzo[*a*]fluorenon-(11)
 $C_{17}H_{10}O_2$, Formel III (R = H).

7-Methoxy-11-oxo-11H-benzo[*a*]fluoren, 7-Methoxy-benzo[*a*]fluorenon-(11),
 7-methoxy-11H-benzo[*a*]fluoren-11-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-benzoesäure mit $SOCl_2$ auf 60—80° (*Richtzenhain, B. 81 [1948] 92, 96*).

Orangerote Blättchen (aus A.); F: 148°. Bei 160—220°/0,4 Torr sublimierbar.

Beim Erhitzen mit wss. HI (57 %ig) und rotem Phosphor entsteht 7-Hydroxy-11H-benzo[*a*]fluoren.

5-Hydroxy-7-oxo-7H-benzo[*c*]fluoren, 5-Hydroxy-benzo[*c*]fluorenon-(7), 5-hydroxy-7H-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Eintragen von 4-Hydroxy-1-phenyl-naphthoesäure-(2) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (*Borsche, A. 526 [1936] 1, 4, 12*). Durch Erwärmen von (±)-5-Oxo-

2,2-diphenyl-tetrahydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester mit PCl_3 und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (*Bo.*, l. c. S. 15). Durch Behandeln von 5-Acetoxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren mit wss.-methanol. NaOH (*Bo.*, l. c. S. 11).

Dunkelrote Blättchen mit bläulichem Reflex (aus *Eg.*); F: 258° (*Bo.*, l. c. S. 11).

5-Methoxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren, 5-Methoxy-benzo[*c*]fluorenon-(7), 5-methoxy-7*H*-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 5-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren mit wss. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Kodak Ltd.*, Brit. P. 569089 [1943]).

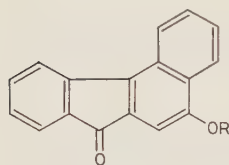
Rote Prismen (aus Acn.); F: 154,5°.

5-Acetoxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren, 5-Acetoxy-benzo[*c*]fluorenon-(7), 5-acetoxy-7*H*-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{18}H_{12}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

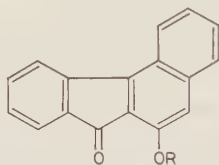
B. Durch Erhitzen von [1-Oxo-3-phenyl-indenyl-(2)]-essigsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (*Borsche*, A. 526 [1936] 1, 11).

Dunkelrote Nadeln (aus *Eg.*); F: 177°.

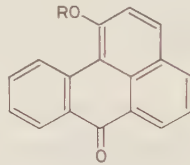
2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: ca. 290°): *Bo.*



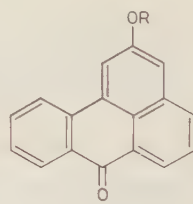
IV



V



VI



VII

6-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren, 6-Hydroxy-benzo[*c*]fluorenon-(7), 6-hydroxy-7*H*-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel V (R = H).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit $AlCl_3$ auf 120° bis 150° (*CIBA*, Schweiz. P. 188319 [1935]; U. S. P. 2090438 [1936]).

Rot; F: 163°. In Wasser fast unlöslich. In wss. Alkalilösungen mit violettroter Farbe löslich.

6-Methoxy-7-oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoren, 6-Methoxy-benzo[*c*]fluorenon-(7), 6-methoxy-7*H*-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel V (R = CH₃).

B. Neben geringen Mengen 2-Methoxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen beim Erwärmen von 2-[3-Methoxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure mit P_2O_5 in Benzol (*Baddar, Gindy*, Soc. 1944 450).

Orangefarbene Krystalle (aus Me.); F: 148–150° [nicht rein erhalten] (*Ba.*, *Gi.*).

1-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen, 1-Hydroxy-benz[*de*]anthracenon-(7), 1-hydroxy-7*H*-benz[*de*]anthracen-7-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel VI (R = H).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure mit PCl_5 in Benzol und anschließend mit $AlCl_3$ (*Heilbron, Hey, Wilkinson*, Soc. 1938 699). Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-7,12-dioxo-7,12-dihydro-pleiaden mit wss. NaOH und $KMnO_4$ (*Hei.*, *Hey, Wi.*; *Rieche, Sauthoff, Müller*, B. 65 [1932] 1371, 1379). Durch Behandeln einer heißen Lösung von 1-Hydroxy-7,12-dioxo-7,12-dihydro-pleiaden in wss. NaOH mit wss. $K_3Fe(CN)_6$ (*I.G. Farbenind.*, D. R. P. 555938 [1931]; *Frdl.* 19 2123).

Orangegelbes Pulver; F: 300° (aus Trichlorbenzol) (*Rie.*, *Sau.*, *Mü.*), 290–292° [nach Sublimation im Hochvakuum] (*Hei.*, *Hey, Wi.*).

1-Methoxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen, 1-Methoxy-benz[*de*]anthracenon-(7), 1-methoxy-7*H*-benz[*de*]anthracen-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VI (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen mit Methyljodid und K_2CO_3 in Aceton (*Heilbron, Hey, Wilkinson*, Soc. 1938 699).

Hellgelbes Pulver [nach Sublimation im Hochvakuum]; F: 147–148°.

2-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 2-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7), *2-hydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one* $C_{17}H_{10}O_2$, Formel VII (R = H) (E II 243; dort als Bz2-Oxy-benzanthron bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 2-Nitro-1-amino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen in konz. Schwefelsäure mit $NaNO_2$, Eintragen von Eis in das Reaktionsgemisch und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Aluminium-Pulver und Äthanol (*Baddar*, Soc. 1948 1088).

Bei pH 7,4 erfolgt Farbumschlag von Gelb nach Rot (*Fish, Wrenn*, Virginia J. Sci. 3 [1942] 12).

Beim Erhitzen mit CuO in wenig Nitrobenzol auf 200—310° ist eine als Dinaphtho-*[3.2.1-cd:3'.2'.1'-lm]-peri-xanthenoxanthen-chinon-(5.14)* [Syst. Nr. 2777] angesehene Substanz (rotviolette Krystalle) erhalten worden (*Pummerer*, A. 553 [1942] 103, 127).

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Resorcin und geringen Mengen wss. NaOH tritt eine blaue Färbung auf (*Ba.*).

2-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 2-Methoxy-benz[de]anthracenon-(7), *2-methoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one* $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VII (R = CH_3) (E II 243; dort als Bz 2-Methoxy-benzanthron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 2-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit wss. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Baddar*, Soc. 1948 1088).

Gelbe Krystalle (aus A.); F: 174—174,5° (*Ba.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbrote, grün fluoreszierende Lösung erhalten (*Baddar, Gindy*, Soc. 1944 450).

3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7), *3-hydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one* $C_{17}H_{10}O_2$, Formel VIII (R = H).

B. Durch Behandeln von Anthron in 92%ig. wss. Schwefelsäure mit Lösungen von Acrylsäure oder 3-Chlor-propionsäure in Essigsäure bei 80—100° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 552269 [1927]; Frdl. 18 1385). Aus 3-[10-Oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-propionsäure durch Erhitzen mit NaCl und $AlCl_3$ auf 180° sowie durch Erhitzen mit $POCl_3$ (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 552269). Aus 7-Chlor-3-oxo-3H-benz[de]anthracen durch Erhitzen mit 70%ig. wss. Schwefelsäure auf 150° sowie durch Erhitzen mit wss.-äthanol. NaOH (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 696637 [1936]; D.R.P. Org. Chem. 1, Tl. 2, S. 430). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit KOH, Phenol und Äthanol; Reinigung über das Acetyl-Derivat [S. 1631] (*Maki, Nagai*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 213, 214). Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-[10-Oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-bernsteinsäure-anhydrid mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 550706 [1926]; Frdl. 18 1384).

Orangerote Nadeln (aus hochsiedenden Lösungsmitteln (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 550706), F: 317° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 550706), 319° [kor.] (*Maki, Na.*). In organischen Lösungsmitteln (mit gelber Farbe) leicht löslich, in Wasser schwer löslich (*Maki, Na.*); in wss. Alkalilaugen mit rotvioletter Farbe löslich (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 550706; *Maki, Na.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotviolette, rot fluoreszierende Lösung erhalten (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 550706).

3-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Methoxy-benz[de]anthracenon-(7), *3-methoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one* $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VIII (R = CH_3) (E II 239; dort als Bz1-Methoxy-benzanthron bezeichnet).

B. Durch Erhitzen mit Anilin und KOH in Pyridin, Chinolin, N-Methyl-anilin oder N-Methyl-anilin auf 120° entsteht 14-Oxo-7.14-dihydro-anthra[2.1.9-mna]acridin (*Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2199575 [1937]). Beim Erhitzen mit *p*-Toluidin und KOH in Pyridin auf 120° wird 3-*p*-Toluidino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen erhalten (*Gen. Aniline & Film Corp.*).

3-Äthoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Äthoxy-benz[de]anthracenon-(7), *3-ethoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one* $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = C_2H_5).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Na_2CO_3 und Diäthylsulfat in Nitrobenzol unter Zusatz von wenig Pyridin auf 170° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelb; F: 139–141° (*Imp. Chem. Ind.*).

Bei kurzem Erhitzen mit 2-Chlor-anilin und KOH entsteht 3-[2-Chlor-anilino]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen (*Gen. Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2199575 [1937]).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rot fluoreszierende Lösung erhalten (*Imp. Chem. Ind.*).

3-[2-Chlor-äthoxy]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-[2-Chlor-äthoxy]-benz[de]anthracenon-(7), 3-(2-chloroethoxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{19}H_{13}ClO_2$, Formel VIII (R = CH_2-CH_2Cl).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfonsäure-(4)-[2-chlor-äthylester] und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf 165° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]; D.R.P. 675196 [1936]; Frdl. 25 839).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 147,5–150°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rot fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Propyloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Propyloxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-propoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = $CH_2-C_2H_5$).

B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfonsäure-(4)-propylester und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf 160–170° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 136–137°.

3-Isopropyloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Isopropyloxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-isopropoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = $CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfonsäure-(4)-isopropylester und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf 150–160° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelb.

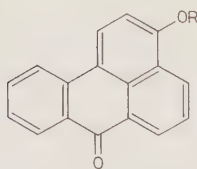
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rot fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Butyloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Butyloxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-butoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VIII (R = $[CH_2]_3-CH_3$).

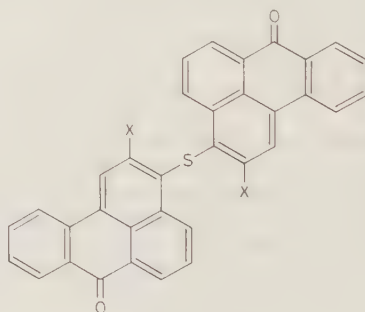
B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfonsäure-(4)-butylester und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf 150–160° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]; D.R.P. 675196 [1936]; Frdl. 25 839).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 120–122°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure werden blaue bis rote, rötlich fluoreszierende Lösungen erhalten.



VIII



IX

3-Isobutyloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Isobutyloxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-isobutoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VIII (R = $CH_2-CH(CH_3)_2$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfon-

säure-(4)-isobutylester und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf $150\text{--}160^\circ$ (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: $121\text{--}123^\circ$.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rot fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Pentyloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Pentyloxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-(pentyloxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel VIII ($\text{R} = [\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfon-säure-(4)-pentyester und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf 200° (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]; D.R.P. 675196 [1936]; Frdl. 25 839).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: $133\text{--}135^\circ$.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure werden blaue bis rote, rötlich fluoreszierende Lösungen erhalten.

3-[2-Hydroxy-äthoxy]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-[2-Hydroxy-äthoxy]-benz[de]anthracenon-(7), 3-(2-hydroxyethoxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Formel VIII ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit 1.2-Bis-[toluol-sulfonyl-(4)-oxy]-äthan und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf $140\text{--}150^\circ$ (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: $173\text{--}175^\circ$.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Imp. Chem. Ind.*

3-[2-Methoxy-äthoxy]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-[2-Methoxy-äthoxy]-benz[de]anthracenon-(7), 3-(2-methoxyethoxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Formel VIII ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfon-säure-(4)-[2-methoxy-äthylester] und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf $160\text{--}170^\circ$ (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: $139,5\text{--}142^\circ$.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Imp. Chem. Ind.*

3-[2-Äthoxy-äthoxy]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-[2-Äthoxy-äthoxy]-benz[de]anthracenon-(7), 3-(2-ethoxyethoxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Formel VIII ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$).

B. Durch Erhitzen von 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Toluol-sulfon-säure-(4)-[2-äthoxy-äthylester] und Na_2CO_3 in Nitrobenzol auf $160\text{--}170^\circ$ (*Imp. Chem. Ind.*, U.S.P. 2097675 [1936]).

Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: $132,5\text{--}133,5^\circ$.

Farbreaktion beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure: *Imp. Chem. Ind.*

3-Acetoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Acetoxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-acetoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Formel VIII ($\text{R} = \text{COCH}_3$).

B. Aus 3-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen (*Maki, Nagai*, J. Soc. chem. Ind. Japan Spl. 37 [1934] 213, 214).

Orangebraune Nadeln (aus Eg. + A.); F: $174,6\text{--}175,6^\circ$ [korr.]. In organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-sulfid, 3,3'-thiobis(7H-benz[de]anthracen-7-one) $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$, Formel IX ($\text{X} = \text{H}$) (E II 241; dort als Dibenzanthronyl-(Bz1.Bz1')-sulfid bezeichnet).

Überführung in ein Monoamino-Derivat (vgl. E II 14 152) durch Behandeln mit Brom in konz. Schwefelsäure und Erhitzen des erhaltenen Monobrom-Derivats (E II 243) mit wss. NH_3 und CuSO_4 auf 180° oder durch Erhitzen mit Hydroxylamin-sulfat und FeSO_4 in konz. Schwefelsäure auf 130° sowie Überführung in ein Brom-amino-Derivat $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{S}$ (rotbraunes Pulver; in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich) durch Erhitzen des erwähnten Monobrom-Derivats mit Hydroxylamin-sulfat und

CuSO₄ in konz. Schwefelsäure auf 135°: *Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1844163 [1927]; s. a. *Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1822968 [1926].

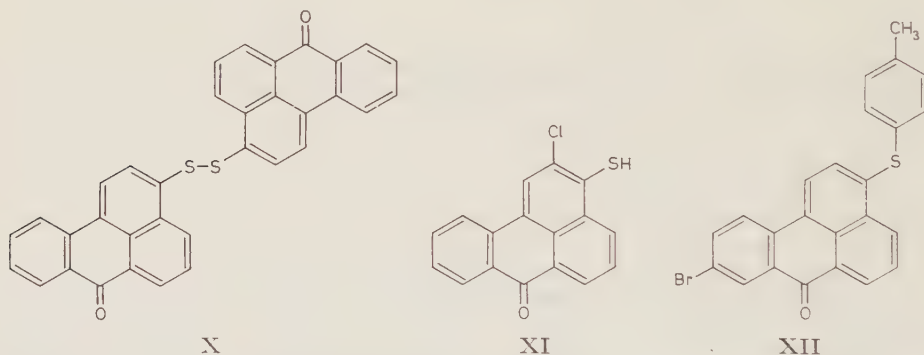
Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-disulfid, 3,3'-dithiobis(7H-benz[de]anthracen-7-one) C₃₄H₁₈O₂S₂, Formel X (E II 242); dort als Dibenzanthronyl-(Bz1.Bz1')-disulfid bezeichnet).

Überführung in ein Amino-Derivat C₃₄H₁₉NO₂S₂ (braunes Pulver; in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich) durch Eintragen von Hydroxylamin-sulfat und FeSO₄ in eine Lösung in konz. Schwefelsäure und anschliessendes Erhitzen auf 130° sowie Überführung in ein Bis-[9.10-dioxo-9.10-dihydro-anthryl-(1)-amino]-Derivat (rotbraunes Pulver; in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich; Küpe rotbraun) durch Erhitzen des Dibrom-Derivats (E II 243) mit 1-Amino-anthrachinon, Na₂CO₃ und Kupfer-Pulver in Nitrobenzol: *Gen. Aniline Works*, U. S. P. 1844163 [1927].

2-Chlor-3-mercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 2-Chlor-3-mercapto-benz[de]anthracenon-(7), 2-chloro-3-mercapto-7H-benz[de]anthracen-7-one C₁₇H₉ClOS, Formel XI.

Natrium-Salz NaC₁₇H₈ClOS. B. Durch Erwärmen von 2.3-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Polysulfid enthaltendem Natriumsulfid in Äthanol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2059647 [1935]).

Orangebraune Krystalle. In Wasser mit violetter Farbe löslich.



Bis-[2-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-sulfid, 3,3'-thiobis(2-chloro-7H-benz[de]anthracen-7-one) C₃₄H₁₆Cl₂O₂S, Formel IX (X = Cl) auf S. 1630.

B. Durch 18-stdg. Erhitzen von 2.3-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen in Äthanol mit Schwefel und Ca(OH)₂ unter Zusatz von Kupfer-Pulver auf 185° (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2059647 [1935]).

Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F: 395—397°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rötliche Lösung erhalten.

9-Brom-3-p-tolylmercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 9-Brom-3-p-tolylmercapto-benz[de]anthracenon-(7), 9-bromo-3-(p-tolylthio)-7H-benz[de]anthracen-7-one C₁₈H₁₂BrOS, Formel XII (E II 241; dort als Bz1-p-Tolylmercapto-benzanthron bezeichnet).

Bildung aus 3.9-Dibrom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Thio-p-kresol sowie Überführung in 9-[9.10-Dioxo-9.10-dihydro-anthryl-(1)-amino]-3-p-tolylmercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen: *Gen. Aniline Works*, U. S. P. 1844163 [1927].

3-Hydroseleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroseleno-benz[de]anthracenon-(7), 3-hydroseleno-7H-benz[de]anthracen-7-one C₁₇H₁₀OSe, Formel XIII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Selen und NaOH in wss. Äthanol (*Imp. Chem. Ind.*, Brit.P. 367462 [1930]; D.R.P. 618551 [1931]; *Frdl.* 21 1122; U.S.P. 1972960 [1931]).

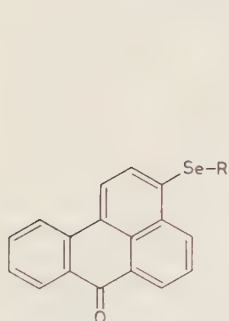
Orangegelb; F: 290—300° [Zers.] (*Imp. Chem. Ind.*). In wss. NaOH fast unlöslich;

in wss. Na_2S und in wss. Na_2Se mit violetter Farbe löslich (*Imp. Chem. Ind.*).

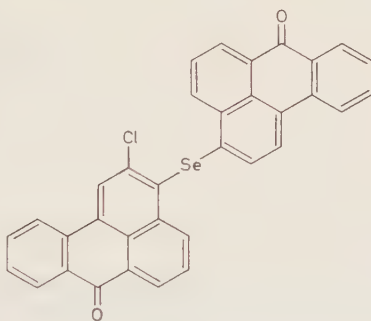
Beim Erhitzen auf 300° , beim Erhitzen mit Kupfer in Nitrobenzol und beim Erhitzen mit Kalk und wenig Kupfer (*Imp. Chem. Ind.*) sowie beim Erhitzen des Natrium-Salzes mit Nitrobenzol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999996 [1933]) entsteht Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid. Beim Behandeln von wss. Lösungen mit Luft, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder Nitrobenzolsulfonsäure bildet sich Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1965855 [1933]). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und wss. Na_2S wird eine als 3-Methylseleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracen (Formel XIII [$\text{R} = \text{CH}_3$]) angesehene Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OSe}$ (orange-gelb; in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löslich) erhalten (*Imp. Chem. Ind.*). Beim Erhitzen des Natrium-Salzes mit 2,3-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen in Trichlorbenzol entsteht eine wahrscheinlich als [7-Oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-[2-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid (Formel XIV) zu formulierende Verbindung $\text{C}_{34}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Se}$ [braun; in konz. Schwefelsäure mit blavioletter Farbe löslich] (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999999 [1933]).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine blaviolette Lösung erhalten (*Imp. Chem. Ind.*).

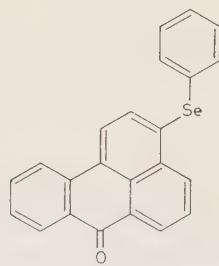
Natrium-Salz. B. Durch Behandeln von Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid mit Na_2S in Wasser (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1991646 [1933]). — Violette Krystalle (*du Pont*, U.S.P. 1991646).



XIII



XIV



XV

3-Phenylseleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Phenylseleno-benz[de]anthracen-7-on-(7), 3-(phenylseleno)-7H-benz[de]anthracen-7-one $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{OSe}$, Formel XV.

B. Durch Erhitzen des Natrium-Salzes des 3-Hydroseleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracens mit Jodbenzol und wenig Jod (*Imp. Chem. Ind.*, Brit.P. 367462 [1930]; U.S.P. 1972960 [1931]).

Orangebraun.

Beim Erhitzen mit Äthanol. KOH auf $120-160^\circ$ entsteht Isoviolanthron (Benzo[rs]phenanthro[10.1.2-cde]pentaphen-chinon-(9.18)).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine blaue Lösung erhalten.

Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid, 3,3'-selenobis(7H-benz[de]anthracen-7-one) $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}$, Formel I ($\text{X} = \text{H}$).

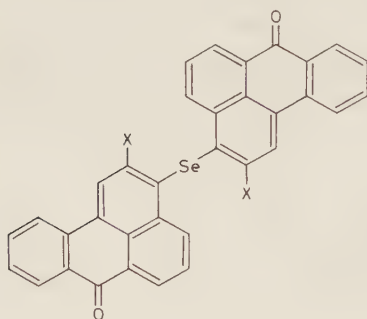
B. Aus 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen durch Erhitzen mit Selen und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Äthanol auf 180° (*Imp. Chem. Ind.*, Brit.P. 367462 [1930]; U.S.P. 1972960 [1931]) sowie durch Erhitzen mit Selen und Natriumacetat in Tetralin (*Imp. Chem. Ind.*; *du Pont de Nemours & Co.*, D.R.P. 613896 [1931]; Frdl. 20 1405). Aus 3-Brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen durch Erhitzen mit Selen und CaO in Petroleum oder in einem Trichlorbenzol-Petroleum-Gemisch auf 220° (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1924456 [1930]; D.R.P. 613896), durch Erwärmen mit Na_2Se in Äthanol sowie durch Erhitzen mit Natriumpolyselenid in Wasser auf 132° (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1965855 [1933]). Aus dem Natrium-Salz des 3-Hydroseleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracens durch Erhitzen mit 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen oder 3-Brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen in 1,2-Dichlor-benzol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999999 [1933]). Weitere

Bildungsweisen s. in den Artikeln 3-Hydroseleno-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen (S. 1632) und Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid (s. u.).

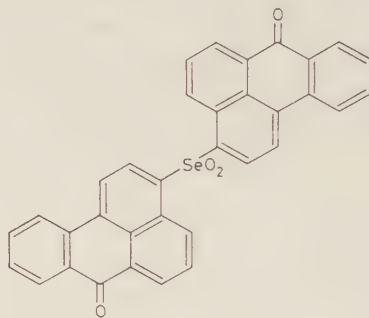
Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F: 336–337° (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1924456 [1930], 1999996 [1933], 1999999 [1933]).

Beim Erhitzen mit äthanol. KOH auf 120–140° entsteht Isoviolanthron (Benzo[*rst*]phenanthro[10.1.2-*cde*]pentaphen-chinon-(9.18)) (*Imp. Chem. Ind.*, Brit. P. 367462 [1930]; U.S.P. 1972960 [1931]; *du Pont de Nemours & Co.*, D.R.P. 613896 [1931]; U.S.P. 2153312 [1938]). Beim Behandeln einer Lösung in konz. Schwefelsäure mit wss. H₂O₂ (30 %ig) bildet sich Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenon (*Imp. Chem. Ind.*). Über Chlorierung, Bromierung (Bildung eines Tetrabrom-Derivats C₃₄H₁₄Br₄O₂Se, F: 253–256°), Sulfonierung und Nitrierung (Bildung eines Tetranitro-Derivats C₃₄H₁₄N₄O₁₀Se) s. *Imp. Chem. Ind.*

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine grünblaue Lösung erhalten (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1924456 [1930], 1999999 [1933]).



I



II

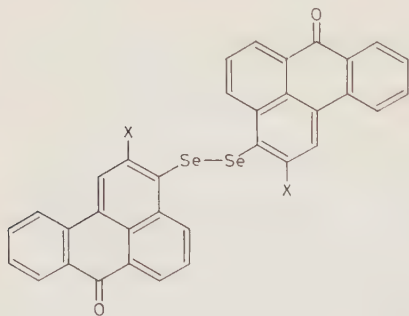
Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenon, 3,3'-selenonylbis(7*H*-benz[de]anthracen-7-one) C₃₄H₁₈O₄Se, Formel II.

B. Durch Behandeln einer Lösung von Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid in konz. Schwefelsäure mit wss. H₂O₂ [30 %ig] (*Imp. Chem. Ind.*, Brit. P. 367462 [1930]; D.R.P. 618551 [1931]; *Frdl.* 21 1122; U.S.P. 1972960 [1931]).

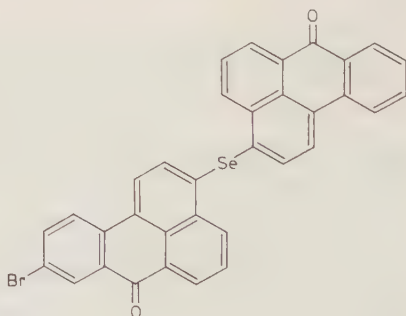
F: 168–175° (*Imp. Chem. Ind.*, D.R.P. 618551).

Beim Erwärmen mit äthanol. KOH auf 95° und Behandeln des mit Wasser versetzten Reaktionsgemisches mit Luft bildet sich Isoviolanthron (Benzo[*rst*]phenanthro[10.1.2-*cde*]pentaphen-chinon-(9.18)) (*Imp. Chem. Ind.*, Brit. P. 367462; U.S.P. 1972960).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbgrüne Lösung erhalten (*Imp. Chem. Ind.*, D.R.P. 618551).



III



IV

Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid, 3,3'-diselenobis(7*H*-benz[de]anthracen-7-one) C₃₄H₁₈O₂Se₂, Formel III (X = H).

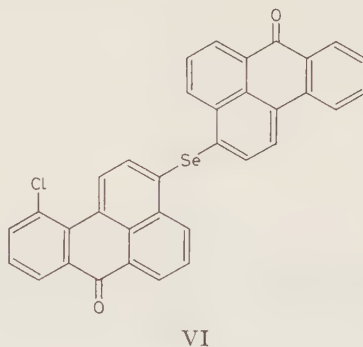
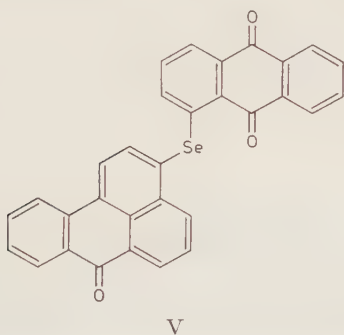
B. Neben Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid beim Erhitzen einer Suspen-

sion von 3-Brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen in wss. Äthanol mit Na_2Se (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1965855 [1933]). Durch Behandeln von wss. Lösungen von 3-Hydro-seleno-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Luft, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder Nitrobenzolsulfonsäure (*du Pont*, U.S.P. 1965855).

Orange gelb; F: 240—243° (*du Pont*, U.S.P. 1965855).

Beim Erhitzen in Kerosin auf 190° oder beim Erhitzen mit Natriumacetat in 1,2-Dichlor-benzol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999996 [1933]) sowie beim Erhitzen mit 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen oder 3-Brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Natriumacetat in 1,2-Dichlor-benzol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999999 [1933]) entsteht Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid. Beim Erhitzen mit 3,9-Dibrom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Natriumacetat in 1,2-Dichlor-benzol wird [7-Oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-[9-brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid $\text{C}_{34}\text{H}_{17}\text{BrO}_2\text{Se}$ (Formel IV; gelbbraun; in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löslich) erhalten (*du Pont*, U.S.P. 1999999). Beim Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon und Natriumacetat in Naphthalin sowie beim Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Kerosin auf 190° bildet sich eine wahrscheinlich als [9,10-Dioxo-9,10-dihydro-anthryl-(1)]-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid (Formel V) zu formulierende Verbindung $\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Se}$ (orange gelb; in Schwefelsäure mit blaugrüner, in äthanol. KOH mit violetter Farbe löslich) (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999997 [1933]).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine dunkelblaue Lösung erhalten (*du Pont*, U.S.P. 1965855).



Bis-[2-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid, 3,3'-selenobis(2-chloro-7H-benz[de]anthracen-7-one) $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Se}$, Formel I (X = Cl).

B. Durch Erhitzen von 2,3-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen oder von 2-Chlor-3-jod-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Selen, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Kupfer-Pulver in Äthanol, Kerosin oder Tetralin auf 185° (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 2059647 [1935]). Weitere Bildungsweise s. im folgenden Artikel.

Grüngelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F: 381—383°.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure werden grünblaue bis violette Lösungen erhalten.

Bis-[2-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid, 3,3'-diselenobis(2-chloro-7H-benz[de]anthracen-7-one) $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Se}_2$, Formel III (X = Cl).

B. Durch Behandeln einer wss. Lösung des aus 2,3-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Alkaliselenid erhaltenen Reaktionsprodukts mit Luft (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1999996 [1933]).

Beim Erhitzen in Kerosin auf 190—200° entsteht Bis-[2-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid.

[7-Oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-[11-chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid, 11-chloro-3,3'-selenobis(7H-benz[de]anthracen-7-one) $\text{C}_{34}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Se}$, Formel VI.

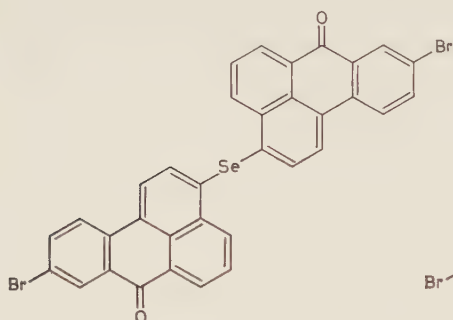
B. Durch Erhitzen von Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid mit 3,11-Dichlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Natriumacetat in 1,2-Dichlor-benzol (*du Pont de Nemours & Co.*, U.S.P. 1977242 [1933]).

Beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon, Natriumacetat und Kupfer-Pulver in Nitrobenzol entsteht 11-[9.10-Dioxo-9.10-dihydro-anthryl-(1)-amino]-3-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)-seleno]-7-oxo-7H-benz[de]anthracen. Beim Erhitzen mit Phenol, K_2CO_3 und Kupfer-Pulver auf 175° wird [7-Oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-[11-phenoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid erhalten.

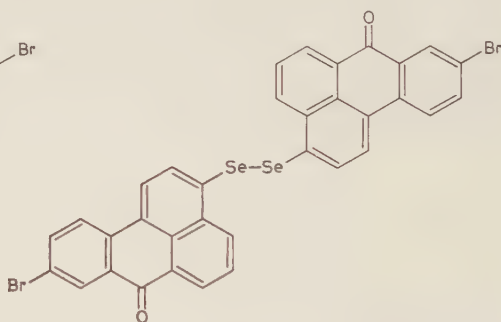
Bis-[9-brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid, 3,3'-selenobis(9-bromo-7H-benz[de]anthracen-7-one) $C_{34}H_{16}Br_2O_2Se$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen von 3.9-Dibrom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Selen in Kerosin (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 1977242 [1933]). Weitere Bildungsweise s. im folgenden Artikel.

Beim Erhitzen mit methanol. KOH auf $130-145^\circ$ wird Bis-[9-methoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid erhalten. Beim Erhitzen mit Phenol und K_2CO_3 bildet sich Bis-[9-phenoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid. Beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon, Natriumacetat und Kupfer-Pulver in Nitrobenzol entsteht Bis-[9-(9.10-dioxo-9.10-dihydro-anthryl-(1)-amino)-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid.



VII



VIII

Bis-[9-brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid, 3,3'-diselenobis(9-bromo-7H-benz[de]anthracen-7-one) $C_{34}H_{16}Br_2O_2Se_2$, Formel VIII.

B. Durch Behandeln einer alkal. wss. Lösung des aus 3.9-Dibrom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und K_2Se erhaltenen Reaktionsprodukts mit Luft (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 1999996 [1933]).

Beim Erhitzen in Kerosin auf $190-200^\circ$ wird Bis-[9-brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid erhalten.

3-Hydrotelluro-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydrotelluro-benz[de]anthracen-on-(7), 3-hydrotelluro-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{17}H_{10}OTe$, Formel IX.

B. Durch Behandeln einer Suspension von 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen (oder 3-Brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen), Tellur-Pulver und granuliertem Aluminium (oder Zink-Pulver) in Äthanol mit wss. KOH bei $65-80^\circ$ (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2030035 [1933]).

Rotbraun.

An der Luft erfolgt Schwarzfärbung. Beim Behandeln einer alkal. wss. Lösung mit Luft oder mit schwachen Oxydationsmitteln entsteht Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-ditellurid.

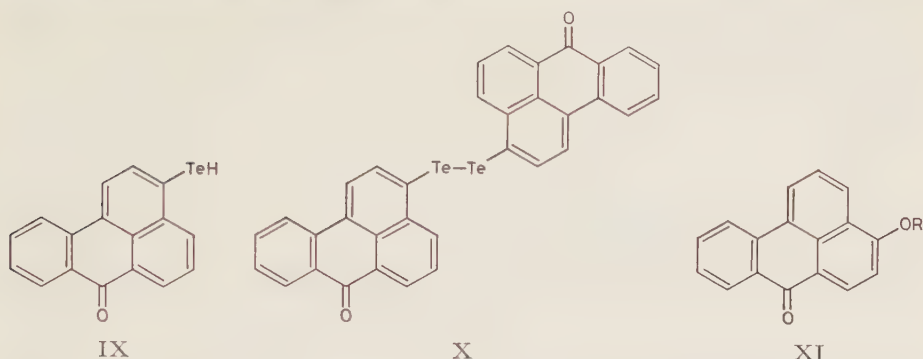
Natrium-Salz. Grün-schwarz. In Wasser fast unlöslich; in wss. Na_2S mit violetter Farbe löslich.

Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-ditellurid, 3,3'-ditellurobis(7H-benz[de]anthracen-7-one) $C_{34}H_{18}O_2Te_2$, Formel X.

B. Durch Behandeln einer Suspension von 3-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, Tellur-Pulver und granuliertem Aluminium in Äthanol mit wss. KOH bei $70-78^\circ$ und kurzes Erhitzen der Reaktionslösung (du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2030035 [1933]).

Braunschwarz. In Nitrobenzol und 1.2-Dichlor-benzol mässig löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine braunviolette Lösung erhalten



4-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 4-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7), 4-hydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel XI ($R = H$) (E II 237; dort als 2-Oxy-benzanthron bezeichnet).

B. Neben geringen Mengen 6-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen beim Erhitzen von Benzanthron (7-Oxo-7H-benz[de]anthracen) mit $KClO_3$, KOH und Anthrachinon in Wasser auf $230-250^\circ$ (Bradley, Jadhav, Soc. 1937 1791; vgl. E II 237). Durch Erhitzen von 4-Fluor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit KOH in wenig Äthanol auf 110° (Bradley, Jadhav, Soc. 1948 1622, 1626). Durch Erhitzen von 4-Piperidino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit KOH in wenig Äthanol auf 110° (Bradley, Soc. 1937 1091, 1094).

F: $300-304^\circ$ (Br., Ja.).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Essigsäure: Oda, Tamura, Imai, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34 [1938] 596, 609.

4-Acetoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 4-Acetoxy-benz[de]anthracenon-(7), 4-acetoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{19}H_{12}O_3$, Formel XI ($R = CO-CH_3$) (E II 238; dort als 2-Acetoxy-benzanthron bezeichnet).

B. Durch Behandeln von 4-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Bradley, Soc. 1937 1091, 1094).

Krystalle (aus A.); F: $200-201^\circ$.

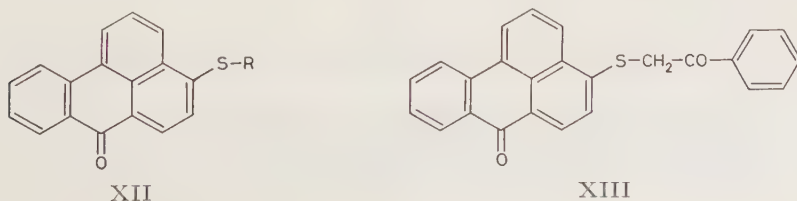
Beim Erhitzen mit Piperidin auf 200° entsteht 4-Piperidino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen.

4-Acetylmercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 4-Acetylmercapto-benz[de]anthracenon-(7), 4-(acetylthio)-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{20}H_{14}O_2S$, Formel XII ($R = CH_2-CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 4-Mercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen (Formel XII [$R = H$]; aus 4-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und Na_2S in Äthanol hergestellt) mit Chloraceton und wss. Alkalilauge (I.G. Farbenind., D.R.P. 521 032 [1928]; Frdl. 17 1315; Gen. Aniline Works, U.S.P. 1815143 [1928]).

Gelbe Nadeln (aus Py.).

Bildung von 7-Oxo-4-methyl-7H-benz[de]anthracen beim Erhitzen mit KOH und wenig Wasser auf 130° sowie beim Erwärmen mit äthanol. NaOH oder äthanol. KOH: I.G. Farbenind.; Gen. Aniline Works.



4-Phenacylmercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 4-Phenacylmercapto-benz[de]anthracenon-(7), 4-(phenacylthio)-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{25}H_{16}O_2S$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von 4-Mercapto-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Phenacylbromid und Äthanol. Alkalilauge (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 521 032 [1928]; *Frld.* 17 1315; *Gen. Aniline Works*, U.S.P. 1815 143 [1928]).

Gelbe Nadeln (aus Py.).

Bildung von 7-Oxo-4-methyl-7H-benz[de]anthracen beim Erwärmen mit Äthanol. KOH: *I.G. Farbenind.*; *Gen. Aniline Works*.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten.

6-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 6-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7), 6-hydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{17}H_{10}O_2$, Formel XIV (X = H) (E II 238; dort als 4-Oxy-benzanthron bezeichnet).

B. Durch Erhitzen von Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton mit $AlCl_3$ auf 140° bis 150° (*Bradley, Jadhav*, Soc. 1948 1622, 1624; vgl. E II 238). Neben 6-Amino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und anderen Verbindungen beim Einleiten von Sauerstoff in eine Suspension von Benzanthron (7-Oxo-7H-benz[de]anthracen) und $NaNH_2$ in *N,N*-Dimethylanilin bei $130-140^\circ$ (*Bradley*, Soc. 1948 1175, 1178). Durch Erwärmen von 6-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Natriummethylat in Methanol (*Bradley, Jadhav*, Soc. 1948 1746, 1749). Durch Erhitzen von 6-Amino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen oder von Bis-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(6)]-amin mit KOH in Amylalkohol (*Br.*, l. c. S. 1179, 1180). Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-7.12-dioxo-7.12-dihydropleiaden mit KOH und wenig Wasser auf $130-140^\circ$ (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 555 938 [1931]; *Frld.* 19 2123).

Gelbe Nadeln (aus Eg.) (*Br., Ja.*, Soc. 1948 1624, 1749). F: 179° (*Br., Ja.*, Soc. 1937 1791), $177-178^\circ$ (*Br., Ja.*, Soc. 1948 1624, 1749).

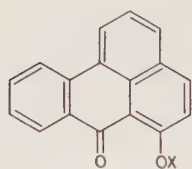
Beim Erhitzen mit Phenylacetylchlorid auf $200-230^\circ$ entsteht 2-Oxo-1-phenyl-2H-phenanthro[9.10.1-def]chromen (*Dilthey, Giebert*, B. 75 [1942] 211, 214).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, grünlich fluoreszierende Lösung erhalten (*Br., Ja.*, Soc. 1937 1791).

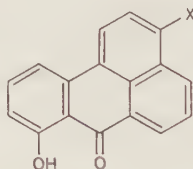
6-Diacetoxyboryloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 6-Diacetoxyboryloxy-benz[de]anthracenon-(7), Diacetylbor-säure-[7-oxo-7H-benz[de]anthracenyl-(6)-ester], 6-(diacetoxyboryloxy)-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{21}H_{15}BO_6$, Formel XIV (X = B(O-CO-CH₃)₂).

B. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von 6-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit Bor-säure-essigsäure-anhydrid („Pyroboracetat“) in Acetanhydrid (*Bradley, Jadhav*, Soc. 1937 1791).

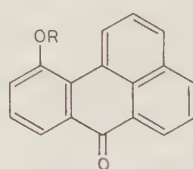
Gelbe Nadeln (aus Acetanhydrid); Zers. bei 268° [nach Sintern bei 263°]. In Benzol, Äthanol und Essigsäure schwer löslich.



XIV



XV



XVI

8-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 8-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7) $C_{17}H_{10}O_2$, Formel XV (X = H).

3-Brom-8-hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Brom-8-hydroxy-benz[de]anthracenon-(7), 3-bromo-8-hydroxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{17}H_9BrO_2$, Formel XV (X = Br).

B. Aus 8-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen über 8-Chlor-3-brom-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 3-Brom-8-amino-7-oxo-7H-benz[de]anthracen und die entsprechende Diazonium-Verbindung (*CIBA*, U.S.P. 2033 708 [1935]).

Hellorange-farbene Krystalle; F: $209-211^\circ$.

11-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 11-Hydroxy-benz[de]anthracenon-(7) $C_{17}H_{10}O_2$, Formel XVI ($R = H$).

11-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen, 11-Methoxy-benz[de]anthracenon-(7), 11-methoxy-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel XVI ($R = CH_3$).

B. Neben geringen Mengen 11-Hydroxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen beim Erhitzen von 11-Chlor-7-oxo-7H-benz[de]anthracen mit methanol. KOH auf 150° (Maki, Kikuchi, B. 71 [1938] 2036, 2038).

Gelbrote Nadeln (aus wss. Eg.); F: $158,5^\circ$ [kor.] In Äthanol, Benzol und Essigsäure mit orangegelber Farbe und grüngelber Fluoreszenz löslich.

Beim Erhitzen mit KOH und Phenol auf $190-210^\circ$ bilden sich 1.14-Dimethoxy-anthra[9.1.2-cde]benzo[rsf]pentaphen-chinon-(5.10) und eine als 4.14-Dimethoxy-benzo[rsf]phenanthro[1.10.9-cde]pentaphen-chinon-(10.18) angesehene Verbindung.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote, orangegelb fluorescierende Lösung erhalten.

[Unger]

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2$

12-Hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen, 12-Hydroxy-12H-naphthacenon-(5) $C_{18}H_{12}O_2$, Formel I, und **5.12-Dihydroxy-naphthacen**, **Naphthacendiol-(5.12)** $C_{18}H_{12}O_2$, Formel II.

a) **(±)-12-Hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen**, **(±)-12-hydroxynaphthacen-5(12H)-one** $C_{18}H_{12}O_2$, Formel I.

B. Durch Behandeln einer Suspension von Naphthacen-chinon-(5.12) in siedendem Äthanol mit $Na_2S_2O_4$ und wss. NaOH (0,4 Mol) (Fieser, Am. Soc. 53 [1931] 2329, 2331, 2337).

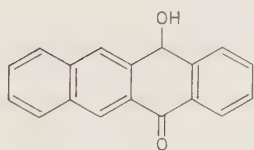
Gelbe Krystalle; Zers. bei ca. 230° . In Benzol oder Essigsäure leicht löslich, in Äthanol mässig löslich, in Benzin schwer löslich. In wss. Alkalilauge fast unlöslich, in äthanol. NaOH mit roter Farbe löslich.

Beim Erhitzen mit Pyridin sowie beim Behandeln einer heissen äthanol. Lösung mit wss. NaOH erfolgt Umwandlung in Naphthacendiol-(5.12) [s. u.] (Fie., l. c. S. 2337, 2340). Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit $Na_2S_2O_4$ und wss. NaOH wird Naphthacenol-(5) erhalten. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht 5.12-Diacetoxy-naphthacen.

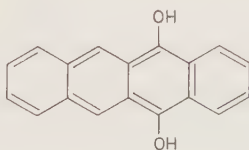
b) **Naphthacendiol-(5.12)**, *naphthacene-5,12-diol* $C_{18}H_{12}O_2$, Formel II.

Bildung beim Erwärmen von 5.12-Diacetoxy-naphthacen mit wss.-äthanol. NaOH: Fieser, Am. Soc. 53 [1931] 2329, 2337, 2340.

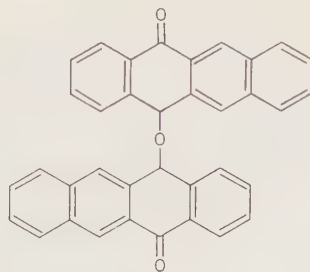
Nur in Lösung erhalten. Lösungen in Äthanol und Essigsäure sind hellrot, alkal. äthanol. Lösungen sind rot.



I



II



III

Bis-[12-oxo-5.12-dihydro-naphthacenyl-(5)]-äther, 12,12'-oxydi(naphthacen-5(12H)-one) $C_{36}H_{22}O_3$, Formel III.

Opt.-inakt. Bis-[12-oxo-5.12-dihydro-naphthacenyl-(5)]-äther $C_{36}H_{22}O_3$ vom F: 295° .

B. Durch Behandeln einer äthanol. Lösung von 5-Oxo-5.12-dihydro-naphthacen mit Schwefel und geringen Mengen wss. NaOH bei Ausschluss von Sauerstoff (Fieser, Am. Soc. 53 [1931] 2329, 2332, 2338).

Rote Tafeln (aus Py.), F: 295°; aus Chloroform werden farblose Krystalle erhalten, die sich beim Trocknen rot färben. In Pyridin, Chloroform und Essigsäure leicht löslich, in Äthanol und Benzol schwer löslich.

Beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure wird eine anfangs hellrote, später blaue Lösung erhalten.

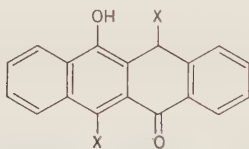
11-Hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen, 11-Hydroxy-12*H*-naphthacenon-(5), 11-hydroxynaphthacen-5(12*H*)-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel IV (X = H), **5.11-Dihydroxy-naphthacen**, Naphthacendiol-(5.11), naphthacene-5,11-diol $C_{18}H_{12}O_2$, Formel V (X = H), **5.11-Dioxo-5.5a.6.11-tetrahydro-naphthacen**, 5a.6-Dihydro-naphthacendion-(5.11), 5a,6-dihydronaphthacene-5,11-dione $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VI (X = H), und **5.11-Dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-naphthacen**, 6.12-Dihydro-naphthacendion-(5.11), 6,12-dihydronaphthacene-5,11-dione $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VII (X = H).

Die nachstehend beschriebene Verbindung wird als (±)-5.11-Dioxo-5.5a.6.11-tetrahydro-naphthacen (Formel VI [X = H]) formuliert (Bergmann, Weizmann, C. r. 209 [1939] 539).

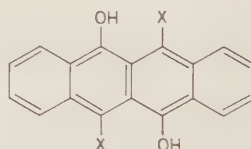
B. Durch Erwärmen von (±)-2-Benzyl-3-benzyliden-bernsteinsäure (F: 160–162°) mit konz. Schwefelsäure auf 70° (Be., Wei.).

Rote Nadeln (aus Xylol); F: 265° (Be., Wei.).

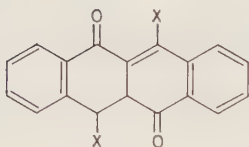
Beim Behandeln mit Phenyllithium (Überschuss) in Äther entsteht eine als 5-Phenyl-naphthacenol-(11) (E III 7 2931) angesehene Verbindung (Be., Wei.); bei einem Versuch ist an Stelle dieser Verbindung eine braune Verbindung $C_{24}H_{16}O$ vom F: 230° erhalten worden, in der möglicherweise 11-Oxo-5-phenyl-6.11-dihydro-naphthacen (E III 7 2931) vorgelegen hat (Weizmann, J. org. Chem. 8 [1943] 285, 286).



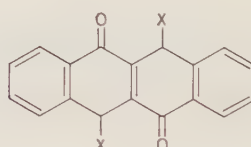
IV



V



VI



VII

6.12-Dichlor-11-hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen, 6.12-Dichlor-11-hydroxy-12*H*-naphthacenon-(5), 6,12-dichloro-11-hydroxynaphthacen-5(12*H*)-one $C_{18}H_{10}Cl_2O_2$, Formel IV (X = Cl), **6.12-Dichlor-5.11-dihydroxy-naphthacen**, 6.12-Dichlor-naphthacendiol-(5.11), 6,12-dichloronaphthacene-5,11-diol $C_{18}H_{10}Cl_2O_2$, Formel V (X = Cl), **6.12-Dichlor-5.11-dioxo-5.5a.6.11-tetrahydro-naphthacen**, 6.12-Dichlor-5a.6-dihydronaphthacene-5,11-dione $C_{18}H_{10}Cl_2O_2$, Formel VI (X = Cl), und **6.12-Dichlor-5.11-dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-naphthacen**, 6.12-Dichlor-6.12-dihydro-naphthacendion-(5.11), 6,12-dichloro-6,12-dihydronaphthacene-5,11-dione $C_{18}H_{10}Cl_2O_2$, Formel VII (X = Cl).

Die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird als 6.12-Dichlor-5.11-dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-naphthacen (Formel VII [X = Cl]) formuliert (Marschalk, Bl. 1948 777, 781).

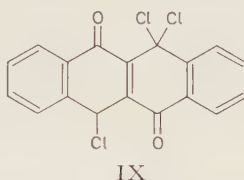
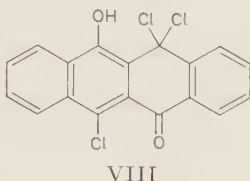
B. Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Naphthacen-chinon-(5.11) in Tetrachloräthan (Ma., l. c. S. 781).

Gelbliche Prismen (aus Xylol), die sich beim Erhitzen zersetzen.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, beim Erhitzen unter Kohlendioxyd auf 190–200° sowie beim Erhitzen einer Lösung in Nitrobenzol auf 150° entsteht 6-Chlor-

naphthacen-chinon-(5.11) (*Ma.*, l. c. S. 782). Beim Erhitzen mit SO_2Cl_2 auf $130-140^\circ$ ist 6.11-Dichlor-naphthacen-chinon-(5.12), beim Erhitzen mit SO_2Cl_2 in Nitrobenzol auf $120-125^\circ$ ist 6-Chlor-naphthacen-chinon-(5.12) erhalten worden (*Ma.*, l. c. S. 783). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 6-Anilino-naphthacen-chinon-(5.11) (*Ma.*, l. c. S. 784).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine anfangs grüngelbe, später violettrote Lösung erhalten.



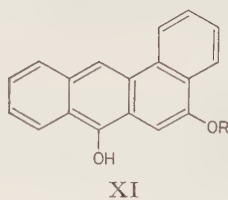
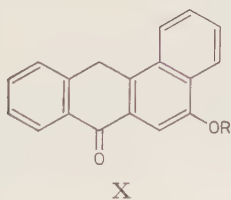
6.12.12-Trichlor-11-hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen, 6.12.12-Trichlor-11-hydroxy-12*H*-naphthacenon-(5), 6,12,12-trichloro-11-hydroxynaphthacen-5(12*H*)-one $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$, Formel VIII, und **(±)-6.6.12-Trichlor-5.11-dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-naphthacen**, **(±)-6.6.12-Trichlor-6.12-dihydro-naphthacendion-(5.11)**, **(±)-6,6,12-trichloro-6,12-dihydronaphthacene-5,11-dione** $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$, Formel IX.

Diese Formeln werden für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht gezogen (*Marschalk*, Bl. 1948 777, 784).

B. Durch Einleiten von Chlor in eine mit geringen Mengen Jod versetzte Lösung von 6-Chlor-naphthacen-chinon-(5.11) in Tetrachloräthan unter Kühlung (*Ma.*, l. c. S. 784). Gelbe Krystalle (aus Xylol); F: 215° .

Beim Erhitzen unter Kohlendioxyd auf $190-200^\circ$ entsteht 6.12-Dichlor-naphthacen-chinon-(5.11). Beim Erwärmen mit Anilin bildet sich 6.12-Dianilino-naphthacen-chinon-(5.11).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine anfangs grüngelbe, später rote Lösung erhalten.



5-Hydroxy-7-oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen, 5-Hydroxy-12*H*-benz[a]anthracenon-(7) $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel X ($\text{R} = \text{H}$), und **5.7-Dihydroxy-benz[a]anthracen**, **Benz[a]anthracendiol-(5.7)** $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Formel XI ($\text{R} = \text{H}$).

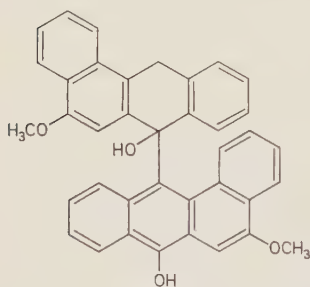
5-Methoxy-7-oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen, 5-Methoxy-12*H*-benz[a]anthracenon-(7) $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel X ($\text{R} = \text{CH}_3$), und **7-Hydroxy-5-methoxy-benz[a]anthracen**, **5-Methoxy-benz[a]anthracenol-(7)** $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel XI ($\text{R} = \text{CH}_3$).

a) **5-Methoxy-7-oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen**, 5-methoxybenz[a]anthracen-7(12*H*)-one $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Formel X ($\text{R} = \text{CH}_3$) (E II 244; dort als 2-Methoxy-3.4-benzo-anthron-(9) bezeichnet).

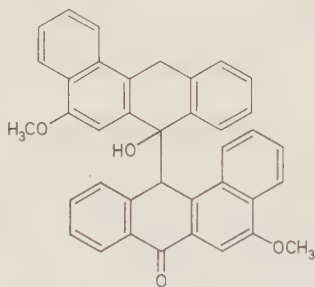
B. Durch Behandeln von 2-[4-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-benzoesäure mit HF (*Fieser, Hershberg*, Am. Soc. 61 [1939] 1272, 1278). Neben geringeren Mengen 7-Hydroxy-5-methoxy-benz[a]anthracen (S. 1642) beim Behandeln von 2-[4-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure bei $3-5^\circ$ (*Fieser, Hershberg*, Am. Soc. 59 [1937] 1028, 1035; vgl. E II 244).

Gelbliche Nadeln (aus Acn.); F: $183-184^\circ$ [korr.] (*Fie., He.*, Am. Soc. 59 1035). In Benzol und Essigsäure leicht löslich, in Aceton und Äthanol mässig löslich; in kalter wss. Alkalilauge schwer löslich (*Fie., He.*, Am. Soc. 59 1035).

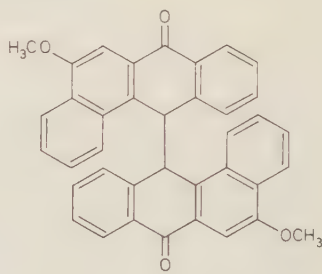
Beim Erhitzen mit Pyridin bilden sich 7-Hydroxy-5-methoxy-benz[*a*]anthracen (s. u.) und eine Verbindung $C_{38}H_{28}O_4$ (gelbe Nadeln [aus Eg.]; F: 268—275° [korrr.; Zers.]), für die die Formulierungen als 7,7'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-7,12-dihydro-[7,12']bi[benz[*a*]anthracenyl] (Formel XII) und als 7-Hydroxy-5,5'-dimethoxy-7'-oxo-7,12,7',12'-tetrahydro-[7,12']bi[benz[*a*]anthracenyl] (Formel XIII) in Betracht gezogen werden (*Fie.*, *He.*, l. c. S. 1034, 1035), in der aber auch 5,5'-Dimethoxy-7,7'-dioxo-7,12,7',12'-tetrahydro-[12,12']bi[benz[*a*]anthracenyl] (Formel XIV) vorgelegen haben könnte (vgl. die Angaben über die Präparate vom F: 265—267° und vom F: 261—263° im Artikel 7,7'-Dioxo-7,12,7',12'-tetrahydro-[12,12']bis[benz[*a*]anthracenyl] [E III 7 4534]).



XII



XIII



XIV

b) 7-Hydroxy-5-methoxy-benz[*a*]anthracen, 5-methoxybenz[*a*]anthracen-7-ol

$C_{19}H_{14}O_2$, Formel XI ($R = CH_3$).

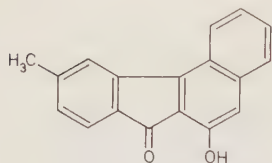
B. Neben der im vorangehenden Artikel erwähnten Verbindung $C_{38}H_{28}O_4$ (F: 268—275° [korrr.; Zers.]) beim Erhitzen von 5-Methoxy-7-oxo-7,12-dihydro-benz[*a*]anthracen mit Pyridin (*Fieser*, *Hershberg*, Am. Soc. **59** [1937] 1028, 1035). Bildung aus 2-[(4-Methoxynaphthyl-(1))-methyl]-benzoesäure s. im vorangehenden Artikel.

Braune Prismen (aus Eg.); F: 192—193° [korrr.]. In Aceton und Äthanol leichter löslich als 5-Methoxy-7-oxo-7,12-dihydro-benz[*a*]anthracen (S. 1641).

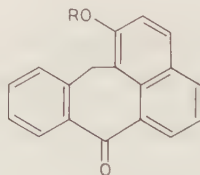
6-Hydroxy-7-oxo-10-methyl-7H-benzo[*c*]fluoren, 6-Hydroxy-10-methyl-benzo[*c*]fluoren-7-one (7), 6-hydroxy-10-methyl-7H-benzo[*c*]fluoren-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel I.

B. Durch Erhitzen von *p*-Tolyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton mit $AlCl_3$ auf 120° bis 150° (*CIBA*, U.S.P. 2090 438 [1936]).

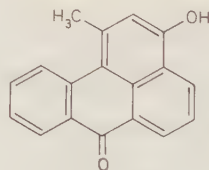
Krystalle (aus A.); F: 178°.



I



II



III

1-Hydroxy-7-oxo-7,12-dihydro-pleiaden, 1-Hydroxy-12H-pleiadenon-(7), 1-hydroxy-pleiaden-7(12H)-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel II ($R = H$).

B. Durch Erwärmen von 1-Methoxy-7-oxo-7,12-dihydro-pleiaden mit $AlCl_3$ in Benzol (*Fieser*, Am. Soc. **55** [1933] 3010, 3016).

Hellgelbe Nadeln (aus A.); F: 232°. In Alkalilauge mit orangeroter Farbe löslich; aus den Lösungen scheiden sich orangefarbene Salze ab.

Beim Erhitzen mit Hydroxylamin und wss. Alkalilauge erfolgt keine Veränderung.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine hellrote Lösung erhalten.

1-Methoxy-7-oxo-7.12-dihydro-pleiaden, 1-Methoxy-12*H*-pleiadenon-(7), 1-methoxy=*pleiaden*-7(12*H*)-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 2-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-benzoesäure mit $SOCl_2$ und Behandeln des Reaktionsprodukts mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (*Fieser, Fieser*, Am. Soc. **55** [1933] 3010, 3015).

Gelbe Prismen (aus Eg. oder A.); F: 160°.

Beim Erhitzen mit $Na_2Cr_2O_7$ und Essigsäure entsteht 1-Methoxy-7.12-dioxo-7.12-dihydro-pleiaden.

1-Acetoxy-7-oxo-7.12-dihydro-pleiaden, 1-Acetoxy-12*H*-pleiadenon-(7), 1-acetoxy=*pleiaden*-7(12*H*)-one $C_{20}H_{14}O_3$, Formel II ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 1-Acetoxy-7.12-dihydro-pleiaden mit CrO_3 in Essigsäure (*Fieser*, Am. Soc. **55** [1933] 4977, 4983).

Gelbliche Krystalle (*Fieser, Fieser*, Am. Soc. **55** [1933] 3010, 3016). F: 195° (*Fie.*; *Fie.*, *Fie.*).

3-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-1-methyl-benz[de]=anthracenon-(7), 3-hydroxy-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel III.

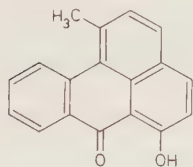
B. Durch Erwärmen einer Lösung von (+)-3-[10-Oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-buttersäure in Essigsäure mit Chloroschwefelsäure auf 80° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 552 269 [1927]; Frdl. **18** 1385).

Gelbbraune Nadeln (aus Eg. + Nitrobenzol); F: 287°. In wss. NaOH mit blauvioletter Farbe löslich.

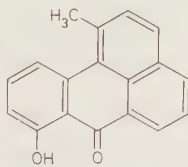
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotviolette Lösung erhalten.

6-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen, 6-Hydroxy-1-methyl-benz[de]=anthracenon-(7), 6-hydroxy-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel IV.

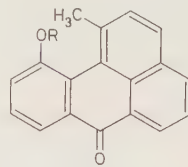
Diese Verbindung (oder 8-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen [Formel V]) hat vermutlich in einem Präparat (braungelbe Nadeln [aus Acn.]; F: 183,5° bis 184,5°; in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löslich) vorgelegen, das beim Erwärmen einer Lösung von 1-Hydroxy-anthron in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit nicht näher bezeichnetem 2-Chlor-crotonaldehyd auf 70° erhalten worden ist (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 699 771 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **1**, Tl. 2, S. 434; *Gen. Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2 295 649 [1939]).



IV



V



VI

11-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen, 11-Hydroxy-1-methyl-benz[de]=anthracenon-(7) $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VI ($R = H$).

11-Methoxy-7-oxo-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen, 11-Methoxy-1-methyl-benz[de]=anthracenon-(7), 11-methoxy-1-methyl-7*H*-benz[de]anthracen-7-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 4-Methoxy-anthron in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit nicht näher bezeichnetem 2-Chlor-crotonaldehyd auf 70° (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 699 771 [1938]; D.R.P. Org. Chem. **1**, Tl. 2, S. 434; *Gen. Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2 295 649 [1939]).

Braungelbe Nadeln (aus Eg.); F: 120–122°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine blaurote, rötlich fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Hydroxy-7-oxo-2-methyl-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-2-methyl-benz[de]anthracenon-(7), 3-hydroxy-2-methyl-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{18}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

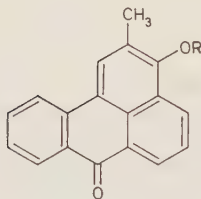
B. Durch Erwärmen von Anthron mit Methacrylsäure-methylester und konz. Schwefelsäure auf 70° und Behandeln einer Lösung des Reaktionsprodukts in wss. NaOH mit Luft (Hey, Nicholls, Pritchett, Soc. 1944 97, 100). In geringer Menge neben 7.7'-Dioxo-2.2'-dimethyl-7H.7'H-[3.3']bi[benz[de]anthracenyl] beim Behandeln einer Lösung von 7-Oxo-2-methyl-7H-benz[de]anthracen in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit Mangan(IV)-oxyd bei 0° (Hey, Ni., Pr.). Durch Erwärmen einer aus 3-Amino-7-oxo-2-methyl-7H-benz[de]anthracen in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (Hey, Ni., Pr., l. c. S. 100.).

Rote Nadeln (aus Bzl. + A.); F: 206–208° [Zers.].

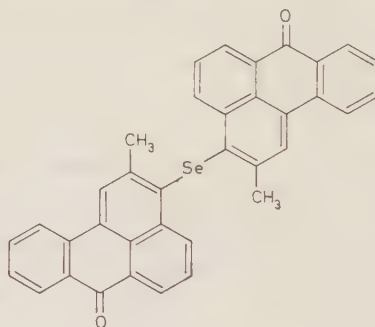
3-Methoxy-7-oxo-2-methyl-7H-benz[de]anthracen, 3-Methoxy-2-methyl-benz[de]anthracenon-(7), 3-methoxy-2-methyl-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 3-Hydroxy-7-oxo-2-methyl-7H-benz[de]anthracen mit Methyljodid und K_2CO_3 in Aceton (Hey, Nicholls, Pritchett, Soc. 1944 97, 100).

Gelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe. oder aus wss. Me.); F: 142°.



VII



VIII

Bis-[7-oxo-2-methyl-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid, 3,3'-selenobis(2-methyl-7H-benz[de]anthracen-7-one) $C_{36}H_{22}O_2Se$, Formel VIII.

B. Durch 60-stdg. Erhitzen von 3-Chlor-2-methyl-benz[de]anthracen mit Selen, $Ca(OH)_2$, Kupfer-Pulver und Äthanol auf 200° (Hey, Nicholls, Pritchett, Soc. 1944 97, 100).

Gelbbraunes Pulver; F: 310–315°.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$

Phenyl-[4-hydroxy-phenyl]-[4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-[4-Hydroxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4'-Hydroxy-fuchson, Benzaurin, 4-(4-hydroxybenzhydrylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel IX (R = H) (H 210; E I 589; E II 245).

B. Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Aluminium-dichlorid-phenolat, anschließendes Behandeln mit wss. HCl und Erwärmen des Reaktionsprodukts bis auf 110° (Illari, G. 77 [1947] 597, 603). Aus Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methanol (oder Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methyl-betain-hydrat [Benzaurin-hydrat]) durch Erhitzen auf 110–120° (vgl. E II 245), durch Erwärmen mit wenig Essigsäure sowie durch 5-tägiges Erhitzen mit Wasser (Ioffe, Pawlowa, Ž. obšč. Chim. 17 [1947] 1688, 1689, 1690; C. A. 1948 2434).

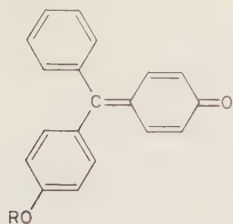
Krystalle (aus Eg.), F: 238–240° (Maryott, Acree, J. Res. Bur. Stand. 38 [1947] 505, 506); dunkelrotes Krystallpulver (aus Benzaurin-hydrat durch Erwärmen mit Essigsäure erhalten), F: 224–226° (Io., Pa., l. c. S. 1693); ziegelrotes Krystallpulver (aus Eg.), das sich beim Erhitzen zersetzt (Ill.). Absorptionsspektrum ($CHCl_3$): Ramart-Lucas, Bl. [5] 8 [1941] 865, 873, 9 [1942] 928, 929, 10 [1943] 290, 292. Dipolmoment (ϵ ; Dioxan):

6,85 D (*Ma.*, *Ac.*, l. c. S. 508). In Äthanol, Chloroform und Essigsäure löslich, in Benzol und Äther schwer löslich (*Io.*, *Pa.*).

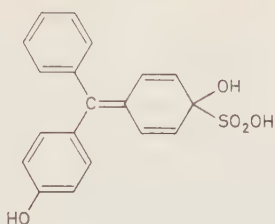
Über das Gleichgewicht zwischen Benzaurin und Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methanol in äthanol. Lösung s. *Orndorff, Gibbs, McNulty*, *Am. Soc.* **47** [1925] 2767, 2770; s. a. *Ra.-Lu.*, Bl. [5] **9** 930, **10** 290, 295, 298. Beim Erhitzen mit KOH auf 200–250° werden 4-Hydroxy-benzoesäure und Phenol erhalten (*Ill.*).

Benzaurin-hydrat (Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methyl-betain-hydrat) s. E III **6** 6582; Benzaurin-hydrochlorid ([Phenyl-bis-(4-hydroxy-phenyl)-methyl]-chlorid, Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-carbenium-chlorid) s. E III **6** 6583.

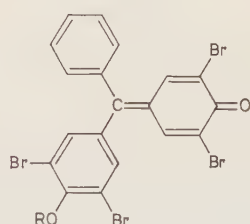
Phenyl-[4-hydroxy-phenyl]-[4-hydroxy-4-sulfo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 4-Hydroxy-1-[4-hydroxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-sulfonsäure-(4)
 $C_{19}H_{16}O_5S$, Formel X, s. im Artikel Phenyl-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methansulfonsäure (Syst. Nr. 1568).



IX



X



XI

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-[4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-[4-Methoxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4'-Methoxy-fuchson, 4-(4-methoxybenzhydrylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Umsetzung von 4'-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon mit Phenylmagnesiumbromid und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 130° (*Ramart-Lucas*, Bl. [5] **9** [1942] 928, 931).

Orangerote Krystalle. Absorptionsspektren (Ae., Bzl. und $CHCl_3$): *Ra.-Lu.*, l. c. S. 930, 932.

Bildung von 4-Hydroxy-benzophenon beim Erwärmen mit Äthanol sowie Bildung von 4'-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (und 4-Hydroxy-benzophenon?) beim Erwärmen mit wss. NaOH (5%ig): *Ra.-Lu.*, l. c. S. 933. Beim Behandeln mit $NaHSO_3$ in Wasser wird ein kristallines Addukt erhalten.

Phenyl-[3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl]-[3,5-dibrom-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 3,5-Dibrom-1-[3,5-dibrom-4-hydroxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3,5,3'.5'-Tetrabrom-4'-hydroxy-fuchson, 2,6-dibromo-4-(3,5-dibromo-4-hydroxybenzhydrylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{19}H_{10}Br_4O_2$, Formel XI ($R = H$) (H 210; E II 245; dort auch als Tetrabrombenzaurin bezeichnet).

Absorptionsspektrum der Krystalle: *Ramart-Lucas*, Bl. [5] **9** [1942] 928, 932; Absorptionsspektren von Lösungen in Chloroform und in Äther: *Ramart-Lucas*, Bl. [5] **9** 932, 934, **10** [1943] 290, 292, 295. Zwischen pH 3,9 und pH 5,4 erfolgt Farbumschlag von Gelb nach Blau (*Ishidate, Sakaguchi*, Bl. chem. Soc. Japan **17** [1942] 225, 226).

Phenyl-[3,5-dibrom-4-äthoxy-phenyl]-[3,5-dibrom-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 3,5-Dibrom-1-[3,5-dibrom-4-äthoxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3,5,3'.5'-Tetrabrom-4'-äthoxy-fuchson, 2,6-dibromo-4-(3,5-dibromo-4-äthoxybenzhydrylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{21}H_{14}Br_4O_2$, Formel XI ($R = C_2H_5$).

B. Aus dem Silber-Salz der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung und Äthyljodid (*Ramart-Lucas*, Bl. [5] **9** [1942] 928, 933).

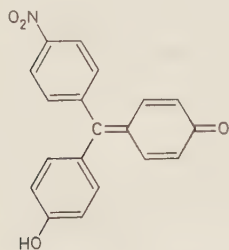
Gelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 249°. Absorptionsspektren der Krystalle sowie von Lösungen in Chloroform und in Benzol: *Ra.-Lu.*, l. c. S. 932, 934.

[4-Nitro-phenyl]-[4-hydroxy-phenyl]-[4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-[4'-Nitro-4-hydroxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4''-Nitro-4'-hydroxy-fuchson, 4-(4-hydroxy-4'-nitrobenzhydrylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{19}H_{13}NO_4$.

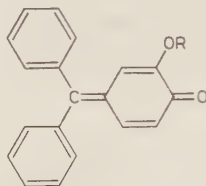
Formel I.

B. Durch Erhitzen von [4-Nitro-phenyl]-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methyl-betain-hydrat (E III 6 6583) unter vermindertem Druck auf 110° (*Tanasescu, Simonescu*, J. pr. [2] **141** [1934] 311, 326).

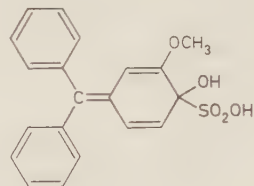
Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und wss. Äthanol entsteht [4-Amino-phenyl]-bis-[4-hydroxy-phenyl]-methan.



I



II



III

3-Hydroxy-4-oxo-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5), 3-Hydroxy-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3-Hydroxy-fuchson $C_{19}H_{14}O_2$, Formel II ($R = H$) (H 210).

3-Methoxy-4-oxo-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5), 3-Methoxy-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3-Methoxy-fuchson, 4-benzhydrylidene-2-methoxycyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel II ($R = CH_3$) (E I 589; E II 245).

B. Durch 3-wöchiges Behandeln von Guajacol mit Benzhydrylidendichlorid; Isolierung über das Natriumhydrogensulfit-Addukt (*Ioffe, Chawin*, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 917, 922, 924; C. A. **1949** 8683). Durch Erhitzen von Diphenyl-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-methanol (oder Diphenyl-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-methyl-betain-hydrat [E III 6 6582]) mit Essigsäure (*Io., Ch.*, l. c. S. 926).

Krystalle (aus Bzl.); F: 181–183°.

Überführung in Diphenyl-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-methyl-betain-hydrat (E III 6 6582) durch Behandlung einer Lösung in konz. wss. Salzsäure mit Eis: *Io., Ch.*, l. c. S. 919, 927.

Diphenyl-[4-hydroxy-3-methoxy-4-sulfo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 4-Hydroxy-3-methoxy-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5)-sulfonsäure-(4) $C_{20}H_{18}O_5S$, Formel III, s. im Artikel Diphenyl-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-methansulfonsäure (Syst. Nr. 1568).

6-Hydroxy-2-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[6-hydroxy-biphenyl-(2)]-keton, 3-Hydroxy-2-phenyl-benzophenon $C_{19}H_{14}O_2$, Formel IV ($R = H$).

6-Methoxy-2-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[6-methoxy-biphenyl-(2)]-keton, 3-Methoxy-2-phenyl-benzophenon, 3-methoxy-2-phenylbenzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$).

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2,3-Dimethoxy-benzonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl (*Richtzenhain, Nippus*, B. **77/79** [1944/46] 566, 571).

Krystalle (aus A.); F: 89°.

6-Hydroxy-3-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[6-hydroxy-biphenyl-(3)]-keton, 4-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon, 4-hydroxy-3-phenylbenzophenone $C_{19}H_{14}O_2$, Formel V.

B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-3-phenyl-benzophenon (nicht näher beschrieben) mit wss. NaOH (10%ig) auf 300° (*Dow Chem. Co.*, U.S.P. 1961 630 [1931]).

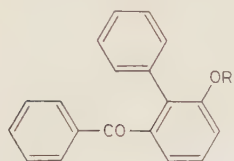
Krystalle (aus Bzl.); F: 135°.

4-Hydroxy-3-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4-hydroxy-biphenyl-(3)]-keton, 6-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon, 2-hydroxy-5-phenylbenzophenone $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VI (R = H).

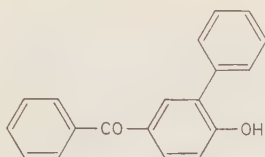
B. Durch Erhitzen von 4-Benzoyloxy-biphenyl mit $AlCl_3$ in Tetrachloräthan auf 140° (Hey, Jackson, Soc. 1936 802, 804).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 89° .

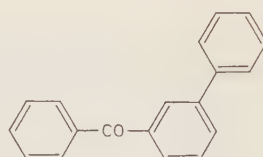
Benzoyl-Derivat (F: $95-96^\circ$): Hey, Ja.



IV



V



VI

4-Methoxy-3-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4-methoxy-biphenyl-(3)]-keton, 6-Methoxy-3-phenyl-benzophenon, 2-methoxy-5-phenylbenzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

B. Neben 4-[4-Methoxy-phenyl]-benzophenon beim Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan, anfangs bei -10° (Fieser, Bradsher, Am. Soc. 58 [1936] 2337). Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit 4-Methoxy-biphenyl-(3)-magnesium-bromid in Äther und Erwärmen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit $K_2Cr_2O_7$ und wss. H_2SO_4 (Hey, Jackson, Soc. 1936 802, 804). Durch Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl-carbaldehyd-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit $K_2Cr_2O_7$ und wss. H_2SO_4 (Hey, Ja., l. c. S. 804). Durch Erwärmen von 6-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon mit Methyljodid und äthanol. KOH (Hey, Ja., l. c. S. 804).

Krystalle (aus PAe. oder Me.); F: 93° (Hey, Ja.), $91-92^\circ$ (Fie., Br.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: $218-219^\circ$): Hey, Ja.

4-Acetoxy-3-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4-acetoxy-biphenyl-(3)]-keton, 6-Acetoxy-3-phenyl-benzophenon, 2-acetoxy-5-phenylbenzophenone $C_{21}H_{16}O_3$, Formel VI (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Erhitzen von 6-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf $180-190^\circ$ (Hey, Jackson, Soc. 1936 802, 804).

Krystalle (aus PAe.); F: $136-137^\circ$.

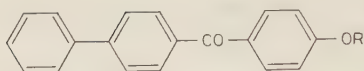
Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-methan, [4-Hydroxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-keton, 4'-Hydroxy-4-phenyl-benzophenon $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VII (R = H).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-keton, 4'-Methoxy-4-phenyl-benzophenon, 4-methoxy-4'-phenylbenzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VII (R = CH_3).

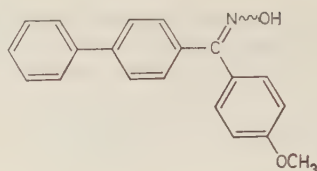
B. Durch Behandeln von Biphenyl mit 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (De Ceuster, Natuurw. Tijdschr. 14 [1932] 188, 197; Buu-Hoi et al., R. 67 [1948] 795, 811).

Krystalle (aus A. + Bzl. oder aus Bzl.) (De Ceu.; Bachmann, Moser, Am. Soc. 54 [1932] 1124, 1127). F: 167° [korr.] (De Ceu.), $165-167^\circ$ (Ba., Mo.), $165-166^\circ$ (Buu-Hoi et al.), $157-158^\circ$ (aus Bzn.) (Balfe, Kenyon, Wicks, Soc. 1946 807, 811). In Aceton, Tetrachlormethan und Benzin leicht löslich, in Äthanol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure mässig löslich (De Ceu.).

Beim Erhitzen mit $NaNH_2$ in Toluol bilden sich Biphenyl-carbonsäure-(4) und geringere Mengen 4-Methoxy-benzoesäure (De Ceu.). Beim Behandeln mit Zink-Pulver und Essigsäure ist bei Raumtemperatur 1,2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1,2-bis-[biphenyl-(4)]-äthandiol-(1,2) (F: 174°), bei Siedetemperatur 1,1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1,2-bis-[biphenyl-(4)]-äthanon-(2) (nicht näher beschrieben) erhalten worden (Migita, Bl. chem. Soc. Japan 8 [1933] 27, 34).



VII



VIII

Hydroxyimino-[4-methoxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[biphenyl-(4)]-keton-oxim, 4'-Methoxy-4-phenyl-benzophenon-oxim, 4-methoxy-4'-phenylbenzophenone oxime $C_{20}H_{17}NO_2$, Formel VIII.

B. Aus 4'-Methoxy-4-phenyl-benzophenon (*De Ceuster*, *Natuurw. Tijdschr.* **14** [1932] 188, 197).

Krystalle (aus A.); F: 192° [korr.].

4'-Hydroxy-4-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4'-hydroxy-biphenyl-(4)]-keton, 4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzophenon, 4-(p-hydroxyphenyl)benzophenone $C_{19}H_{14}O_2$, Formel IX (R = H).

B. Durch Behandeln von 4-Benzoyloxy-biphenyl mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsgemisches auf 160° (*Fieser, Bradsher*, *Am. Soc.* **58** [1936] 2337). Durch Erwärmen einer aus 4-[4-Aminophenyl]-benzophenon in wss. H_2SO_4 bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Hey, Jackson*, *Soc.* **1936** 802, 805).

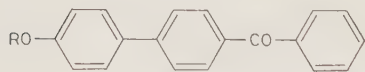
Krystalle (aus Bzl. + PAe., aus Bzl. oder aus A.); F: 195° (*Hey, Ja.*), 194–195° (*Fie., Br.*), 193–195° (*Blicke, Weinkauff*, *Am. Soc.* **54** [1932] 330, 332).

4'-Methoxy-4-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4'-methoxy-biphenyl-(4)]-keton, 4-[4-Methoxy-phenyl]-benzophenon, 4-(p-methoxyphenyl)benzophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

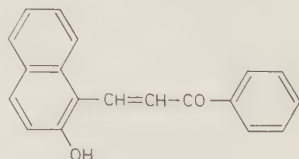
B. Durch Behandeln einer Lösung von Benzophenon in Tetrachlormethan mit einer aus 4-Methoxy-anilin in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung und Verrühren des Reaktionsgemisches mit wss. NaOH (*Grieve, Hey*, *Soc.* **1938** 108, 112). Durch Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Blicke, Weinkauff*, *Am. Soc.* **54** [1932] 330, 332); als Nebenprodukt wird eine als 4-Methoxy-3,4'-dibenzoyl-biphenyl angesehene Verbindung (F: 170°) erhalten (*Hey, Jackson*, *Soc.* **1936** 802, 804). Neben 6-Methoxy-3-phenyl-benzophenon beim Behandeln von 4-Methoxy-biphenyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan, anfangs bei –10° (*Fieser, Bradsher*, *Am. Soc.* **58** [1936] 2337). Durch Erwärmen des aus 4'-Methoxy-biphenyl-carbonsäure-(4) mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Benzol und $AlCl_3$ (*Fie., Br.*). Durch Erwärmen von 4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzophenon mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Hey, Ja.*; *Bl., Wei.*; *Fie., Br.*).

Krystalle (aus A., aus Bzl. + A. oder aus Bzl.); F: 168–169° (*Bl., Wei.*), 166° (*Hey, Ja.*; *Gr., Hey*), 165–166° (*Fie., Br.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 221°): *Hey, Ja.*



IX



X

4'-Acetoxy-4-benzoyl-biphenyl, Phenyl-[4'-acetoxy-biphenyl-(4)]-keton, 4-[4-Acetoxy-phenyl]-benzophenon, 4-(p-acetoxyphenyl)benzophenone $C_{21}H_{16}O_3$, Formel IX (R = $CO-CH_3$).

B. Aus 4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzophenon (*Fieser, Bradsher*, *Am. Soc.* **58** [1936] 2337). Tafeln (aus Me.); F: 127–128°.

1-Oxo-1-phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2), 1-Phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1), 3-(2-hydroxy-1-naphthyl)acrylophenone $C_{19}H_{14}O_2$, Formel X, und Tautomeres (3-Hydroxy-3-phenyl-3H-benzo[f]chromen).

1-Phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{14}O_2$ vom F: 144° .

B. Durch Erhitzen von 1-Äthoxy-3-phenyl-1H-benzo[f]chromen mit 50%ig. wss. Äthanol (Hill, Melhuish, Soc. 1935 1161, 1164).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: $143-144^\circ$.

3-Oxo-1-phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 2-Hydroxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel XI.

3-Oxo-1-phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 2-Methoxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3), 2'-methoxy-3-phenyl-1'-acrylonaphthone $C_{20}H_{16}O_2$.

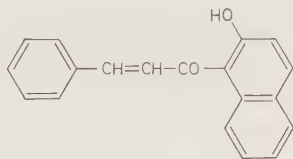
1-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{16}O_2$ vom F: 141° , vermutlich **1t-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel XII ($R = CH_3$) (E II 246).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthalin mit *trans*(?)-Zimtsäure und PCl_5 in Benzol und anschliessend mit $AlCl_3$ (Koelsch, Anthes, J. org. Chem. 6 [1941] 558, 562). Durch Erhitzen von 2-Methoxy-naphthalin mit *trans*(?)-Cinnamoylchlorid und wenig Schwefelsäure auf 130° (Belton, Nowlan, Wheeler, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. 25 [1949] 19, 28). Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. Alkalilauge (Hutchins et al., Soc. 1938 1882, 1885; vgl. E II 246).

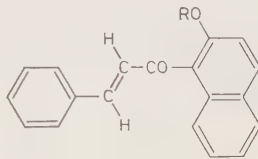
Gelbe Prismen (aus A. + Acn. oder aus A. + $CHCl_3$); F: $140-142^\circ$ (Hu. et al.), $140-141^\circ$ (Koe., An.), 140° (Be., No., Wh.).

Beim Behandeln mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur ist 1-Oxo-3-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen, beim Erwärmen mit $AlCl_3$ in Benzol auf Siedetemperatur ist 9-Hydroxy-phenalenon-(1) erhalten worden (Koe., An.). Bildung von 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1-p-tolyl-5-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-pentandion-(1.5) (F: $156-157^\circ$) beim Erwärmen mit 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-p-tolyl-äthanon-(2) und Natriumäthylat in Äthanol: Hu. et al.

Die gleiche Verbindung hat wahrscheinlich auch in einem als 1-Phenyl-3-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) angesehenen, durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthalin mit *trans*(?)-Cinnamoylchlorid und $AlCl_3$ in Benzol hergestellten Präparat (Krystalle [aus A.]; F: $138-140^\circ$) (Monti, G. 60 [1930] 43, 48) vorgelegen (Motvani, Bodani, Wheeler, Curr. Sci. 6 [1937/38] 604).



XI



XII

3-Oxo-1-phenyl-3-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 2-Äthoxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3), 2'-ethoxy-3-phenyl-1'-acrylonaphthone $C_{21}H_{18}O_2$.

1-Phenyl-3-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{21}H_{18}O_2$ vom F: 87° , vermutlich **1t-Phenyl-3-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel XII ($R = C_2H_5$) (E II 246).

B. Durch Erhitzen von 2-Äthoxy-naphthalin mit *trans*(?)-Cinnamoylchlorid und wenig Schwefelsäure auf 100° (Belton, Nowlan, Wheeler, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. 25 [1949] 19, 29).

Krystalle (aus A.); F: 87° .

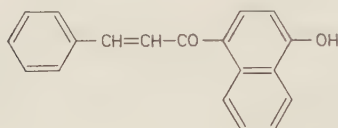
3-Oxo-1-phenyl-3-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 4-Hydroxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel I.

3-Oxo-1-phenyl-3-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 4-Methoxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3), 4'-methoxy-3-phenyl-1'-acrylonaphthone $C_{20}H_{16}O_2$.

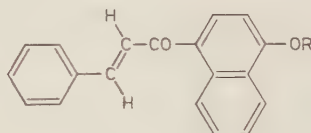
1-Phenyl-3-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{16}O_2$ vom F: 80°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel II (R = CH₃).

B. Aus 1-Methoxy-naphthalin und *trans*(?)-Cinnamoylchlorid durch Erwärmen mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff sowie durch Erhitzen mit wenig Schwefelsäure auf 100° bis 130° (*Belton, Nowlan, Wheeler*, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. **25** [1949] 19, 27). Durch Schütteln von 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und äthanol. KOH (*Be., No., Wh.*).

Gelbe Nadeln (aus A. + Bzn.); F: 79–80°.



I



II

3-Oxo-1-phenyl-3-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1), 4-Äthoxy-1-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3), 4'-ethoxy-3-phenyl-1'-acrylonaphthone $C_{21}H_{18}O_2$.

1-Phenyl-3-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) $C_{21}H_{18}O_2$ vom F: 86° (oder 72°), vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel II (R = C₂H₅) (H 210; E II 246).

B. Durch Erwärmen von 1-Äthoxy-naphthalin mit *trans*(?)-Cinnamoylchlorid und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (*Belton, Nowlan, Wheeler*, Scient. Pr. roy. Dublin Soc. **25** [1949] 19, 27; vgl. H 210).

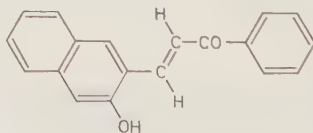
Farblose Tafeln (aus A. [bei schnellem Abkühlen]), F: 72°; gelbliche Nadeln (nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A.), F: 85,5–86,5°.

1-Oxo-1-phenyl-3-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2), 1-Phenyl-3-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1), 3-(3-hydroxy-2-naphthyl)acrylophenone $C_{19}H_{14}O_2$ und Tautomeres (2-Hydroxy-2-phenyl-2H-benzo[g]chromen).

1-Phenyl-3-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{14}O_2$ vom F: 189°, vermutlich **1-Phenyl-3f-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1)**, Formel III.

B. Durch mehrtägiges Behandeln von 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) mit Acetophenon und wss.-äthanol. NaOH (*Boehm, Profft*, Ar. **269** [1931] 25, 31).

Gelbe Nadeln (aus Bzl.); F: 188–189°. In Äthanol, Äther, Chloroform, Essigsäure und Äthylacetat löslich.



III

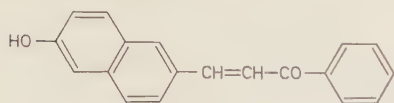
1-Oxo-1-phenyl-3-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2), 1-Phenyl-3-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel IV.

1-Oxo-1-phenyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(2), 1-Phenyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1), 3-(6-methoxy-2-naphthyl)acrylophenone $C_{20}H_{16}O_2$.

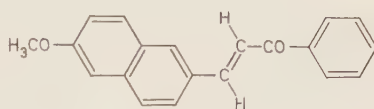
1-Phenyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) $C_{20}H_{16}O_2$ vom F: 145°, vermutlich **1-Phenyl-3f-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1)**, Formel V.

B. Durch Behandeln von 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2) mit Acetophenon und Natriumäthylat in Methanol (Hudson, Soc. 1946 76, 78).

Gelbliche Tafeln (aus Me.); F: 144—145°.



IV



V

3-Oxo-1-phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-Hydroxy-2-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 1'-hydroxy-3-phenyl-2'-acrylonaphthone $C_{19}H_{14}O_2$.

1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{14}O_2$ vom F: 129°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel VI (X = H) (H 214; E I 590; E II 246).

Beim Erhitzen mit SeO_2 in Amylalkohol ist 4-Oxo-2-phenyl-4H-benzo[h]chromen erhalten worden (Smith, Soc. 1946 542). Beim Erhitzen mit Natrium-phenylacetat (1 Mol) und Acetanhydrid bildet sich 2-Oxo-3-phenyl-4-styryl-2H-benzo[h]chromen (F: 210°) (Mahal, Venkataraman, Soc. 1933 616). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester (2 Mol) und Natriumäthylat in Äthanol entsteht 6-Oxo-2-phenyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: 165—167°) (Hutchins et al., Soc. 1938 1882, 1885).

3-Oxo-1-phenyl-3-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 4-Chlor-1-hydroxy-2-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 4'-chloro-1'-hydroxy-3-phenyl-2'-acrylonaphthone $C_{19}H_{13}ClO_2$.

1-Phenyl-3-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{13}ClO_2$ vom F: 187°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel VI (X = Cl).

B. Durch Erwärmen von 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (Chakravarti, Bagchi, J. Indian chem. Soc. 13 [1936] 689, 696).

Krystalle (aus Eg.); F: 186—187°.

3-Oxo-1-phenyl-3-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 4-Nitro-1-hydroxy-2-cinnamoyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 1'-hydroxy-4'-nitro-3-phenyl-2'-acrylonaphthone $C_{19}H_{13}NO_4$.

1-Phenyl-3-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{13}NO_4$ vom F: 210°, vermutlich **1f-Phenyl-3-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel VI (X = NO_2) (E I 590).

F: 210° (Cram, Am. Soc. 71 [1949] 3953, 3957 Anm. 12).

Bei der Hydrierung in wss.-äthanol. HCl an Platin entsteht 1-Phenyl-3-[4-amino-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3).

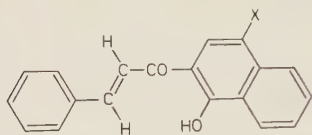
3-Oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 1'-hydroxy-3-(o-nitrophenyl)-2'-acrylonaphthone $C_{19}H_{13}NO_4$.

1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{13}NO_4$ vom F: 218°, vermutlich **1f-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel VII (R = H).

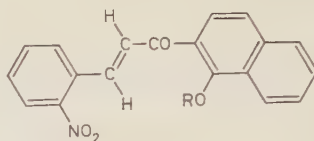
B. Durch Erwärmen von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. NaOH (Ray, Ahluwalia, Kochhar, J. pr. [2] 136 [1933] 117).

Scharlachrote Nadeln (aus Eg.); F: 218°.

Beim Erhitzen mit Zinn, einer Lösung von $SnCl_2$ in wss. HCl , Äthanol und Äthylacetat entsteht 2-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-chinolin.



VI



VII

3-Oxo-1-[2-nitro-phenyl]-3-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 1'-methoxy-3-(o-nitrophenyl)-2'-acrylonaphthone $C_{20}H_{15}NO_4$.

1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{15}NO_4$ vom F: 127° , vermutlich **1t-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit 2-Nitro-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz geringer Mengen wss. $NaOH$ (Ray, Ahluwalia, Kochhar, J. pr. [2] **136** [1933] 117).

Rote Krystalle (aus A.); F: 127° .

3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VIII.

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)-2'-acrylonaphthone $C_{20}H_{16}O_2$.

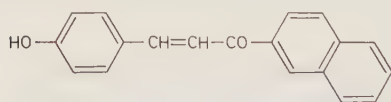
1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{16}O_2$ vom F: 97° , vermutlich **1t-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 1-[Naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und wss.-äthanol. $NaOH$ (Gheorghiu, Matei, Bl. [5] **6** [1939] 1324, 1331; Matei, Ann. scient. Univ. Jassy **29** [1943] 17, 35) oder mit 4-Methoxy-benzaldehyd und äthanol. KOH (Hutchins et al., Soc. **1938** 1882, 1883).

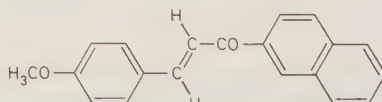
Krystalle (aus A. + Acn. oder aus A.); F: $95-97^\circ$ (Hu. et al.), 96° (Gh., Ma.; Ma.).

Beim Erwärmen einer Lösung in Äthanol und Aceton mit wss. H_2O_2 und wss. $NaOH$ entsteht 1,2-Epoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3) (F: 131°) (Hu. et al., l. c. S. 1883). Beim Behandeln mit Cyclohexanon (Überschuss) und wss.-äthanol. $NaOH$ ist 1-[2-Oxo-cyclohexyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3) (F: $128-130^\circ$) erhalten worden (Hu. et al., l. c. S. 1885). Beim Erwärmen mit Acetessigsäure-äthylester (2 Mol) und äthanol. Natriumäthylat bildet sich 6-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4-[naphthyl-(2)]-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (F: $145-147^\circ$) (Hu. et al., l. c. S. 1885).

Perchlorat $C_{20}H_{16}O_2 \cdot HClO_4$. Dunkelrote Krystalle (Pfeiffer et al., Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 20, 25).



VIII



IX

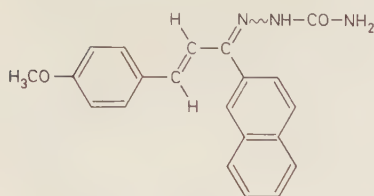
3-Semicarbazono-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)-semicarbazon, 3-(p-methoxyphenyl)-2'-acrylonaphthone semicarbazone $C_{21}H_{19}N_3O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)-semicarbazon $C_{21}H_{19}N_3O_2$ vom F: 188° , vermutlich **1t-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)-semicarbazon**, Formel X.

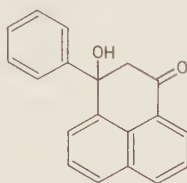
B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (Gheorghiu, Matei, Bl.

[5] **6** [1939] 1324, 1331; *Matei*, Ann. scient. Univ. Jassy **29** [1943] 17, 36).

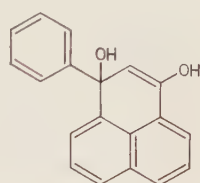
Krystalle; F: 188°.



X



XI



XII

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-3-Hydroxy-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel XI, und **(±)-1.3-Dihydroxy-1-phenyl-phenalen**, **(±)-1-Phenyl-phenalendiol-(1.3)** $C_{19}H_{14}O_2$, Formel XII.

Über die E I 590 unter diesen Formeln (als 1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-perinaphthindan bzw. Dioxy-phenyl-perinaphthinden) beschriebene Verbindung s. E III 6 5838.

(±)-9-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-4-Hydroxy-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), (±)-4-hydroxy-3-phenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Erhitzen von 9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen mit wss. HBr (40 %ig) und Essigsäure (*Koelsch*, Am. Soc. **58** [1936] 1326).

Gelbe Nadeln (aus wss. Eg.); F: 191–193° [nach Sintern von 185° an]. In wss. NaOH mit orangebrauner Farbe löslich.

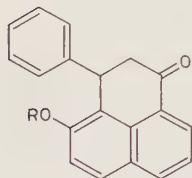
(±)-9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-4-Methoxy-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), (±)-4-methoxy-3-phenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von (±)-3-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure mit PCl_5 in Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit $AlCl_3$, zuletzt bei Siedetemperatur (*Koelsch*, Am. Soc. **58** [1936] 1326).

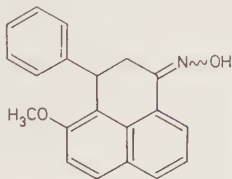
Gelbliche Nadeln (aus Eg.); F: 144–145° (*Koe.*).

Beim Behandeln mit CrO_3 in wasserhaltiger Essigsäure entsteht eine als 9a-Hydroxy-3.9-dioxo-1-phenyl-2.3.9.9a-tetrahydro-phenalen formulierte Verbindung (F: 160–163°) (*Koe.*). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH wird 9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen (F: 168–170°) erhalten (*Koelsch*, *Anthes*, J. org. Chem. **6** [1941] 558, 562).

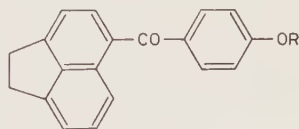
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine hellrote Färbung auf (*Koe.*).



I



II



III

(±)-9-Methoxy-3-hydroxyimino-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-4-Methoxy-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1)-oxim, (±)-4-methoxy-3-phenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one oxime $C_{20}H_{17}NO_2$, Formel II.

B. Aus 9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen (*Koelsch*, Am. Soc. **58** [1936] 1326).

F: 207–211°.

Oxo-[4-hydroxy-phenyl]-[acenaphthenyl-(5)]-methan, [4-Hydroxy-phenyl]-[acenaphth-enyl-(5)]-keton $C_{19}H_{14}O_2$, Formel III ($R = H$).

Oxo-[4-methoxy-phenyl]-[acenaphthenyl-(5)]-methan, [4-Methoxy-phenyl]-[acenaphth-enyl-(5)]-keton, *acenaphthen-5-yl p-methoxyphenyl ketone* $C_{20}H_{16}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Acenaphthen mit 4-Methoxy-benzoesäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*Buu-Hoi et al.*, R. 67 [1948] 795, 809).

Nadeln (aus A. oder Ae.); F: 81° .

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

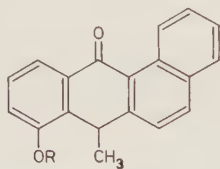
8-Hydroxy-12-oxo-7-methyl-7.12-dihydro-benz[a]anthracen, 8-Hydroxy-7-methyl-7H-benz[a]anthracenon-(12) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel IV ($R = H$), und **8.12-Dihydroxy-7-methyl-benz[a]anthracen**, 7-Methyl-benz[a]anthracendiol-(8.12) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel V ($R = H$).

($\pm$)-8-Methoxy-12-oxo-7-methyl-7.12-dihydro-benz[a]anthracen, ($\pm$)-8-Methoxy-7-methyl-7H-benz[a]anthracenon-(12), ($\pm$)-8-methoxy-7-methylbenz[a]anthracen-12(7H)-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$), und **12-Hydroxy-8-methoxy-7-methyl-benz[a]anthracen**, 8-Methoxy-7-methyl-benz[a]anthracenol-(12), 8-methoxy-7-methylbenz[a]anthracen-12-ol $C_{20}H_{16}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

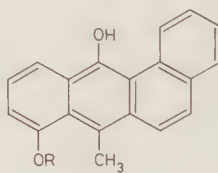
B. Durch kurzes Behandeln von ($\pm$)-2-[1-(2-Methoxy-phenyl)-äthyl]-naphthoesäure-(1) mit 90%ig. wss. Schwefelsäure (*Newman, Wise*, Am. Soc. 63 [1941] 2109).

Krystalle (aus A.); F: $158-159^\circ$ [kor.]

Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und äthanol. KOH entsteht 8.12-Dimethoxy-7-methyl-benz[a]anthracen (E III 6 5839).



IV



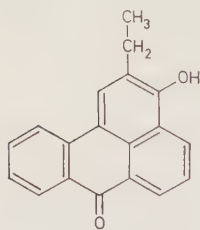
V

3-Hydroxy-7-oxo-2-äthyl-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-2-äthyl-benz[de]anthracenon-(7) $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VI.

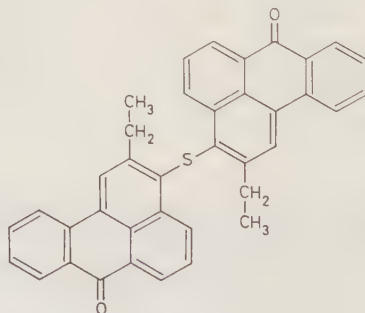
Bis-[7-oxo-2-äthyl-7H-benz[de]anthracenyl-(3)]-sulfid, 3,3'-thiobis(2-ethyl-7H-benz[de]anthracen-7-one) $C_{38}H_{26}O_2S$, Formel VII.

B. Durch Erhitzen von 3-Brom-7-oxo-2-äthyl-7H-benz[de]anthracen mit wss. Na_2S und wenig Schwefel auf $130-140^\circ$ (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 730 535 [1939]; D.R.P. Org. Chem. 1, Tl. 2, S. 480; *Gen. Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2 282 250 [1940]).

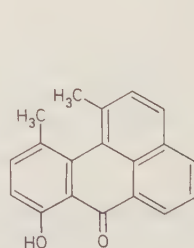
Gelbe Blättchen (aus Trichlorbenzol); F: 338° .



VI



VII



VIII

8-Hydroxy-7-oxo-1.11-dimethyl-7H-benz[de]anthracen, 8-Hydroxy-1.11-dimethyl-benz[de]anthracenon-(7), 8-hydroxy-1,11-dimethyl-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{19}H_{14}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 1-Hydroxy-4-methyl-anthron in 80%ig. wss. Schwefelsäure mit nicht näher bezeichnetem 2-Chlor-crotonaldehyd (*I.G. Farbenind.*, D.R.P. 699 771 [1938]; D.R.P. Org. Chem. 1, Tl. 2, S. 434; *Gen. Aniline & Film Corp.*, U.S.P. 2295 649 [1939]).

Gelbe Nadeln (aus Acn.); F: 198—200°.

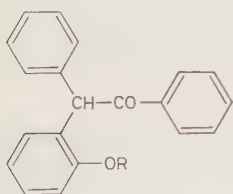
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, grüne fluoreszierende Lösung erhalten.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$

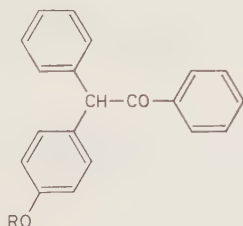
2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthan, **1.2-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2)**, Phenyl-[2-hydroxy-benzhydryl]-keton $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H), und **2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthan**, **1.2-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2)**, Phenyl-[4-hydroxy-benzhydryl]-keton $C_{20}H_{16}O_2$, Formel X (R = H) (H 211; E I 590).

(±)-**2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan**, (±)-**1.2-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)**, (±)-Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton, (±)-2-(o-methoxyphenyl)-2-phenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel IX (R = CH₃), und (±)-**2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan**, (±)-**1.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)**, (±)-Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton, (±)-2-(p-methoxyphenyl)-2-phenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel X (R = CH₃) (H 211; E II 246).

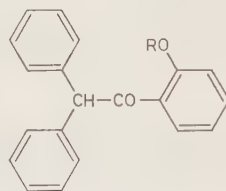
Zwei Präparate (a) Nadeln [aus A.], F: 91°; b) Prismen [aus A.], F: 127°, von denen das niedrigersmelzende als (±)-1.2-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) (Formel IX [R = CH₃]), das höherschmelzende als (±)-1.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) angesehen wird¹⁾, sind neben Benzil bei 24-stdg. Erwärmen von (±)-Benzoin mit Anisol und konz. Schwefelsäure auf 100° erhalten worden (*Dodds et al.*, Pr. roy. Soc. [B] 132 [1945] 83, 99).



IX



X



XI

1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthan, **2.2-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1)**, [2-Hydroxy-phenyl]-benzhydryl-keton $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XI (R = H).

1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan, **2.2-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)**, [2-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-keton, 2'-methoxy-2,2-diphenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-benzoesäure-äthylester mit einer Lösung von Benzhydrylnatrium (aus Methyl-benzhydryl-äther und Natrium hergestellt) in Äther (*Bergmann*, Soc. 1936 412).

Nadeln (aus Me.); F: 86—87°.

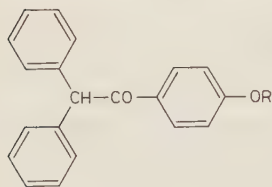
¹⁾ Im Hinblick auf die H 211 und E II 246 angegebenen Schmelzpunktwerte für (±)-1.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) ist die Konstitutionszuordnung für die beiden Präparate vermutlich umzukehren.

1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthan, 2.2-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(1), [4-Hydroxy-phenyl]-benzhydryl-keton $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H).

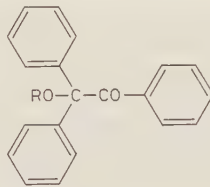
1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthan, 2.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1), [4-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-keton, 4'-methoxy-2,2-diphenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH₃) (E II 247).

B. Durch Erhitzen von Anisol mit Diphenyllessigsäure und Chloressigsäure-anhydrid auf 150–170° sowie durch Erhitzen von Anisol mit Diphenylketen und Chloressigsäure auf 175–185° (Unger, A. 504 [1933] 267, 283).

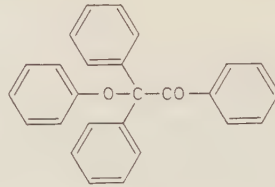
Nadeln (aus A.); F: 130°.



XII



XIII



XIV

1-Hydroxy-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 1-Hydroxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α-hydroxy-benzhydryl]-keton, 2-hydroxy-2,2-diphenylacetophenone $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XIII (R = H) (H 211; E II 247; dort auch als *ms*-Phenyl-benzoin bezeichnet).

Krystalle (aus Ae. oder aus Bzl. + Bzn.) (Schlenk, Bergmann, A. 479 [1930] 42, 53; Kharasch, Nudenberg, Archer, Am. Soc. 65 [1943] 495, 497). F: 88° (Cameron, Trans. roy. Soc. Canada [3] 23 III [1929] 53), 86° (Sch., Be.), 83–85° (Kh., Nu., Ar.).

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure und konz. wss. Salzsäure mit VSO₄ unter Kohlendioxyd bildet sich 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) (Goldschmidt, Nagel, B. 63 [1930] 1212, 1217). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in wss. Äthanol werden Benzoin und Benzophenon erhalten (Blatt, Barnes, Am. Soc. 56 [1934] 1148, 1150). Beim Erwärmen mit Mercaptoessigsäure und Einleiten von HCl in das Reaktionsgemisch entsteht 1-Carboxymethylmercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1275). Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts unter 18 Torr auf 220–230° bildet sich 1.1.1-Triphenylacetone (Sch., Be.).

1-Methoxy-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 1-Methoxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α-methoxy-benzhydryl]-keton, 2-methoxy-2,2-diphenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XIII (R = CH₃) (H 212; E II 247).

Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther ist 1-Methoxy-1.1.2.2-tetraphenyl-äthanol-(2) (F: 182,5°) erhalten worden (Schuster, B. 63 [1930] 2397).

1-Phenoxy-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 1-Phenoxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α-phenoxy-benzhydryl]-keton, 2-phenoxy-2,2-diphenylacetophenone $C_{26}H_{20}O_2$, Formel XIV.

Eine unter dieser Konstitution beschriebene, beim Erwärmen von 1-Brom-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit Phenol erhaltene Verbindung vom F: 134,5° (Schuster, B. 63 [1930] 2397) ist als 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) zu formulieren (Koelsch, Am. Soc. 53 [1931] 1147, 1149).

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.2-diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthan, (±)-1-Hydroxy-1.2-di-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(2), (±)-2-(p-chlorophenyl)-2-hydroxy-2-phenylacetophenone $C_{20}H_{15}ClO_2$, Formel I (X = Cl).

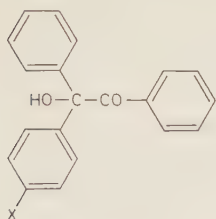
B. Durch Erwärmen von Benzil mit 4-Chlor-phenylmagnesium-jodid in Äther (Mihailescu, Caragea, Bl. Sect. scient. Acad. roum. 12 Nr. 4/5 [1929] 7, 13).

Nadeln (aus Bzn.); F: 84°. In Äthanol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich.

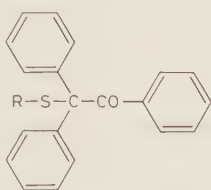
(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.2-diphenyl-1-[4-brom-phenyl]-äthan, (±)-1-Hydroxy-1.2-di-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-äthanon-(2), (±)-2-(p-bromophenyl)-2-hydroxy-2-phenylacetophenone $C_{20}H_{15}BrO_2$, Formel I (X = Br).

B. Durch Erwärmen von Benzil mit 4-Brom-phenylmagnesium-bromid in Äther (*Mihailescu, Caragea*, Bl. Sect. scient. Acad. roum. **12** Nr. 4/5 [1929] 7, 16).

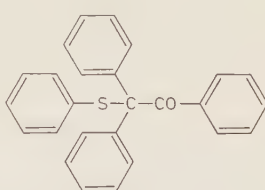
Krystalle (aus Bzn.); F: 88°. In Methanol, Äthanol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich.



I



II



III

1-Mercapto-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 1-Mercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α -mercapto-benzhydryl]-keton, 2-mercapto-2.2-diphenylacetophenone $C_{26}H_{16}OS$, Formel II ($R = H$).

B. Durch Erhitzen von 1-Benzoylmercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit wss.-äthanol. NaOH (*Schönberg, Iskander, Soc.* **1942** 90, 94).

Nadeln (aus wss. A.); F: 98–101°.

Beim Erhitzen mit $FeCl_3$ in wss. Essigsäure entsteht Bis-[2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthyl]-disulfid.

1-Phenylmercapto-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 1-Phenylmercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α -phenylmercapto-benzhydryl]-keton, 2.2-diphenyl-2-(phenylthio)acetophenone $C_{26}H_{20}OS$, Formel III.

B. Durch Erhitzen von 1-Chlor-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit Thiophenol in Toluol (*Schönberg, Iskander, Soc.* **1942** 90, 95).

Krystalle (aus A. oder aus Bzl. + Bzn.); F: 119° (*Sch., Is.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sind 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) und Thio-phenol erhalten worden (*Iskander, Soc.* **1948** 1549, 1551). Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. NaOH entsteht Phenyl-benzhydryl-sulfid (*Sch., Is.*).

1-Thiocyanato-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, Thiocyan säure-[2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthylester], 1-Thiocyanato-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2), Phenyl-[α -thiocyanato-benzhydryl]-keton, thiocyanic acid α, α -diphenylphenacyl ester $C_{21}H_{15}NOS$, Formel II ($R = CN$).

B. Durch Behandeln von 1-Brom-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit Natriumthiocyanat in Aceton (*Löwenbein, Schuster, A.* **481** [1930] 106, 115).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 151,5°. In kaltem Methanol und kaltem Benzin schwer löslich.

1-Carboxymethylmercapto-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, [2-Oxo-1.1.2-triphenyl-äthyl-mercapto]-essigsäure, (α -benzoylbenzhydrylthio)acetic acid $C_{22}H_{18}O_3S$, Formel II ($R = CH_2-COOH$).

B. Neben geringen Mengen Bis-carboxymethyl-disulfid und 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) beim Erwärmen von 1-Chlor-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit Mercaptoessigsäure (*Schönberg, Iskander, Soc.* **1942** 90, 94). Durch Erwärmen von 1-Hydroxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit Mercaptoessigsäure und Einleiten von HCl in das Reaktionsgemisch (*Behaghel, Ratz, B.* **72** [1939] 1257, 1275).

Krystalle (aus Toluol + Bzn. oder aus wss. A.); F: 135–136° (*Be., Ratz*), 132–134° (*Sch., Is.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bildet sich 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) (*Iskander, Soc.* **1948** 1549, 1551). Beim Erhitzen mit wss. NaOH (2n) werden 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2), Benzylhydrylmercapto-essigsäure und Benzoesäure erhalten (*Be., Ratz*; vgl. *Sch., Is.*).

1-[2-Carboxy-äthylmercapto]-2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthan, 3-[2-Oxo-1.1.2-triphenyl-äthylmercapto]-propionsäure, 3-(α -benzoylbenzhydrylthio)propionic acid $C_{23}H_{20}O_3S$, Formel II ($R = CH_2-CH_2-COOH$).

B. Durch Erwärmen von 1-Chlor-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit 3-Mercapto-propionsäure (Schönberg, Iskander, Soc. 1942 90, 94).

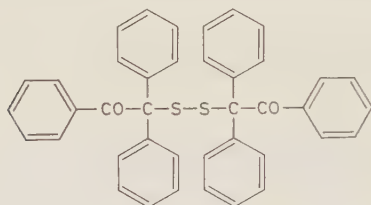
Blättchen (aus wss. Me.); F: 134–136°.

Beim Erhitzen mit wss. NaOH ist 3-Benzhydrylmercapto-propionsäure erhalten worden (Sch., Is., l. c. S. 95).

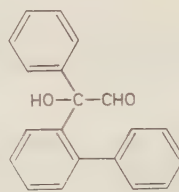
Bis-[2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthyl]-disulfid, 2,2'-dithiobis(2,2-diphenylacetophenone) $C_{40}H_{30}O_2S_2$, Formel IV.

B. Durch Erhitzen von 1-Mercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) mit $FeCl_3$ in wss. Essigsäure (Schönberg, Iskander, Soc. 1942 90, 94).

Krystalle (aus $CHCl_3 + A.$ oder aus $A.$); F: 150–154°.



IV



V

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-1-[biphenyl-(2)]-äthan, (±)-Hydroxy-phenyl-[biphenyl-(2)]-acetaldehyd, (±)-(biphenyl-2-yl)hydroxyphenylacetaldehyde $C_{20}H_{16}O_2$, Formel V.

Konstitution: Weisenborn, Taub, Am. Soc. 74 [1952] 1329.

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-1-[biphenyl-(2)]-äthylen mit Peroxybenzoesäure in Chloroform (Wei., Taub; s. a. Bradsher, Am. Soc. 66 [1944] 45).

Krystalle (aus Ae. + PAe. oder aus PAe.); F: 112–113° (Wei., Taub), 111–112° (Br.). IR-Spektrum ($CHCl_3$; 2–12 μ): Wei., Taub.

Bei 24-stdg. Erhitzen mit wss. HBr (34%ig) und Essigsäure, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure sowie beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 180° entsteht 10-Phenyl-phenanthrol-(9) (Br.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 211–212°): Wei., Taub.

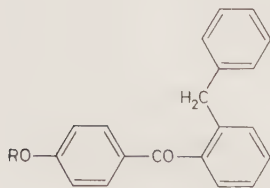
2-Benzyl-1-[4-hydroxy-benzoyl]-benzol, 4'-Hydroxy-2-benzyl-benzophenon $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = H$).

2-Benzyl-1-[4-methoxy-benzoyl]-benzol, 4'-Methoxy-2-benzyl-benzophenon, 2-benzyl-4'-methoxybenzophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

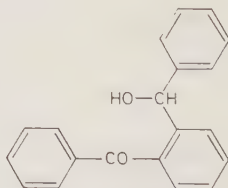
B. Aus 2-Benzyl-benzonitril und 4-Methoxy-phenylmagnesium-jodid (Blicke, Swisher, Am. Soc. 56 [1934] 923).

Krystalle (aus A.); F: 68–70°.

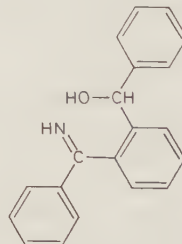
Beim Erhitzen mit wss. HNO_3 ist 4'-Methoxy-2-benzoyl-benzophenon erhalten worden.



VI



VII



VIII

2-[α -Hydroxy-benzyl]-1-benzoyl-benzol, 2-[α -Hydroxy-benzyl]-benzophenon $C_{20}H_{16}O_2$, Formel VII (vgl. H 212).

($\pm$)-2-[α -Hydroxy-benzyl]-1-benzimidoyl-benzol, ($\pm$)-2-[α -Hydroxy-benzyl]-benzophenon-imin, ($\pm$)-2-benzimidoylbenzhydrol $C_{20}H_{17}NO$, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen von 2-Formyl-benzonitril mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Blicke, Patelski*, Am. Soc. **58** [1936] 559, 561).

Krystalle (aus A.); F: 126—127°.

Beim Erwärmen mit Aceton und wss. HCl bildet sich 1.3-Diphenyl-isobenzofuran.

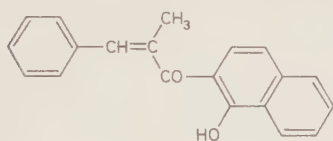
3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 2-Methyl-1-phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{16}O_2$, Formel IX.

3-Oxo-2-methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 3-(o-chlorophenyl)-1'-hydroxy-2-methyl-2'-acrylonaphthone $C_{20}H_{15}ClO_2$.

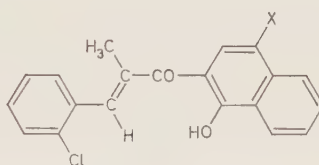
2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{15}ClO_2$ vom F: 94°, vermutlich **2-Methyl-1f-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel X (X = H).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 2-Chlor-benzaldehyd und 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) in Äthanol mit wss. KOH bei 0° und 2-tägiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches unter Luftausschluss (*Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 93—94°.



IX



X

3-Oxo-2-methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1), 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3), 4'-bromo-3-(o-chlorophenyl)-1'-hydroxy-2-methyl-2'-acrylonaphthone $C_{20}H_{14}BrClO_2$.

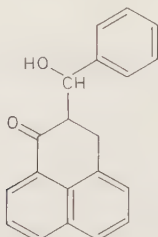
2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) $C_{20}H_{11}BrClO_2$ vom F: 129°, vermutlich **2-Methyl-1f-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)**, Formel X (X = Br).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-Chlor-benzaldehyd und 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) in Dioxan mit wss. KOH bei 0° und 2-tägiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches unter Luftausschluss (*Brewster, Watters*, Am. Soc. **64** [1942] 2578, 2580).

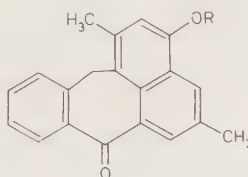
Hellgelbe Nadeln (aus A.); F: 129°.

1-Oxo-2-[α -hydroxy-benzyl]-2.3-dihydro-phenalen, 2-[α -Hydroxy-benzyl]-2.3-dihydro-phenalenon-(1), 2-(α -hydroxybenzyl)-2.3-dihydrophenalen-1-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XI.

Eine opt.-inakt. Verbindung dieser Konstitution hat in dem E II 7 493 als 2-Benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) beschrieben, dort als 2-Benzyliden-perinaphthindanon-(1) bezeichneten Präparat (F: 163°) vorgelegen (*Campbell et al.*, Soc. [C] **1966** 2011).



XI



XII

3-Hydroxy-7-oxo-1.5-dimethyl-7.12-dihydro-pleiaden, 3-Hydroxy-1.5-dimethyl-12H-pleiadenon-(7), 3-hydroxy-1,5-dimethylpleiaden-7(12H)-one $C_{20}H_{16}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3-Methoxy-7-oxo-1.5-dimethyl-7.12-dihydro-pleiaden mit $AlCl_3$ in Benzol (Fieser, Am. Soc. **55** [1933] 4977, 4981, 4982).

Hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F: 286° . In heißen Alkalilaugen mit roter Farbe löslich. Gegen Hydroxylamin in alkal. Lösung beständig.

3-Methoxy-7-oxo-1.5-dimethyl-7.12-dihydro-pleiaden, 3-Methoxy-1.5-dimethyl-12H-pleiadenon-(7), 3-methoxy-1,5-dimethylpleiaden-7(12H)-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 2-[4-Methoxy-2.6-dimethyl-naphthyl-(1)-methyl]-benzoesäure mit 93%ig. wss. Schwefelsäure (Fieser, Am. Soc. **55** [1933] 4977, 4981, 4982).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 241° . In Äthanol schwer löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine purpurrote Lösung erhalten.

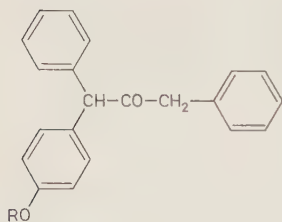
5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$

2-Oxo-1.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 1.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-aceton $C_{21}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

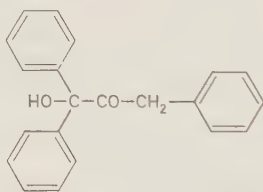
($\pm$)-2-Oxo-1.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, ($\pm$)-1.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-aceton, ($\pm$)-1-(p-methoxyphenyl)-1,3-diphenylpropan-2-one $C_{22}H_{20}O_2$, Formel I (R = CH_3).

B. Neben 1.3-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-propandiol-(1.2) (F: 156°) beim Erwärmen von ($\pm$)-4-Methoxy-benzoin mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (Blum-Bergmann, Soc. **1938** 723). Neben einer Verbindung $C_{22}H_{22}O_3$ (F: $48-49,5^\circ$ [E III 6 6593]) beim Erwärmen von opt.-inakt. 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propandiol-(1.2) (F: 163°) mit P_2O_5 in Benzol oder mit Acetylchlorid (Bl.-Be.).

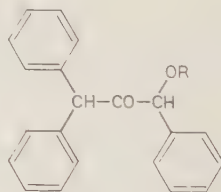
Prismen (aus Propanol-(1) oder Eg.); F: $134-135,5^\circ$.



I



II



III

1-Hydroxy-2-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, 1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton, 1-hydroxy-1,1,3-triphenylpropan-2-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.2) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Kohler, Barnes, Am. Soc. **56** [1934] 211, 214).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 60° .

Beim Behandeln mit CrO_3 in Essigsäure bilden sich Benzophenon, Phenylessigsäure und geringe Mengen Benzoesäure.

($\pm$)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, ($\pm$)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton, ($\pm$)-1-hydroxy-1,3,3-triphenylpropan-2-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel III (R = H).

B. Aus 1.1.3-Triphenyl-propandion-(2.3) durch partielle Hydrierung in Äthylacetat an Platin sowie durch Behandlung mit Zink und Säure (Kohler, Weiner, Am. Soc. **56** [1934] 434, 436). Durch Behandeln von 2.3-Diacetoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(2) (F: $132,5^\circ$ bis $133,5^\circ$) mit äthanol. KOH (Thompson, Am. Soc. **61** [1939] 1281).

Krystalle (aus Acn. + PAe.) (Kohler, Richtmyer, Hester, Am. Soc. **53** [1931] 205, 216; Ko., Wei.). F: 128° (Ko., Ri., He.; Ko., Wei.), $126-127^\circ$ (Th.).

Oxim s. S. 1661.

(±)-3-Acetoxy-2-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-3-Acetoxy-1.1.3-triphenyl-aceton, (±)-1-acetoxy-1,3,3-triphenylpropan-2-one $C_{23}H_{20}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

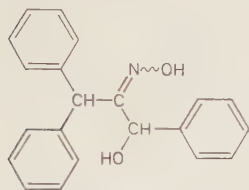
B. Durch Behandeln von (±)-1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton mit Acetanhydrid und ZnCl₂ (Thompson, Am. Soc. **61** [1939] 1281).

F: 67—68°.

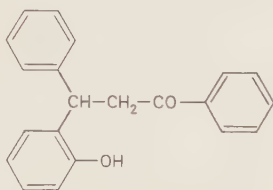
(±)-3-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton-oxim, (±)-1-hydroxy-1,3,3-triphenylpropan-2-one oxime $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel IV.

B. Aus 1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton (Kohler, Weiner, Am. Soc. **56** [1934] 434, 436).

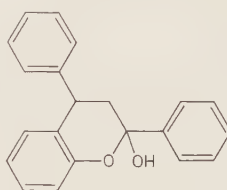
F: 159°.



IV



V



VI

(±)-3-Oxo-1.3-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, (±)-1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-(o-hydroxyphenyl)-3-phenylpropiophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel V. und opt.-inakt. 2-Hydroxy-2.4-diphenyl-chroman, 2.4-Diphenyl-chromanol-(2), 2,4-diphenylchroman-2-ol $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VI (E II 17 621).

Nach Ausweis des IR-Spektrums und des UV-Spektrums liegt im festen Zustand und in Äthanol. Lösung das Hydroxyketon (Formel V) und nicht das cyclische Hemiacetal (Formel VI) vor (Hohnberg, Axberg, Acta chem. scand. **17** [1963] 967).

(±)-3-Semicarbazono-1.3-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, (±)-1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3)-semicarbazon, (±)-3-(o-hydroxyphenyl)-3-phenylpropiophenone semicarbazone $C_{22}H_{21}N_3O_2$, Formel VII.

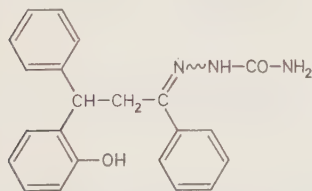
B. Aus (±)-1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) (Geissman, Am. Soc. **62** [1940] 1363, 1365).

Prismen (aus wss. A.); F: 177—178°.

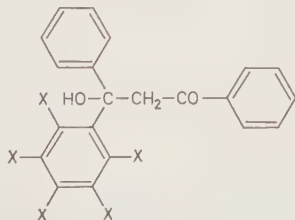
1-Hydroxy-3-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, 1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), 3-hydroxy-3,3-diphenylpropiophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VIII (X = H) (H 213; E I 591; E II 249).

B. Durch Eintragen von Dibenzoylmethan bzw. einer Lösung von Dibenzoylmethan in Benzol in äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung (Kohler, Erickson, Am. Soc. **53** [1931] 2301, 2302, 2305; Clemons, Rapier, Robson, Soc. **1939** 431, 434; vgl. E II 249). Durch Eintragen von Dibenzoylmethan in äther. Phenyllithium-Lösung (Erickson, Stansbury, Pr. Louisiana Acad. **6** [1942] 89, 91).

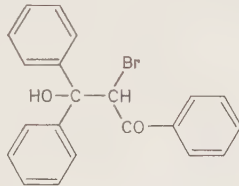
Krystalle (aus Bzl. + PAe.) (Cl., Ra., Ro., l. c. S. 434). F: 119° (Er., St.), 116—118° (Cl., Ra., Ro.).



VII



VIII



IX

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1.3-diphenyl-1-[pentadeuterio-phenyl]-propan, (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-[pentadeuterio-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-(pentadeuterio-phenyl)-3-phenylpropiophenone $C_{21}H_{13}D_5O_2$, Formel VIII (X = D).

B. Durch Eintragen einer Lösung von Dibenzoylmethan in Benzol in äther. Penta-deuterio-phenylmagnesium-bromid-Lösung (Clemo, Raper, Robson, Soc. 1939 431, 434). Krystalle (aus A.); F: 115°.

(±)-2-Brom-1-hydroxy-3-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-2-Brom-1-hydroxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), (±)-2-bromo-3-hydroxy-3,3-diphenylpropiophenone $C_{21}H_{17}BrO_2$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 2.2-Dibrom-1.3-diphenyl-propandion-(1.3) mit Phenylmagnesiumbromid (Überschuss) in Äther (Kohler, Richtmyer, Hester, Am. Soc. 53 [1931] 205, 217).

Tafeln (aus $CHCl_3$ + PAe.); F: 180° [Zers.]. In Äther schwer löslich.

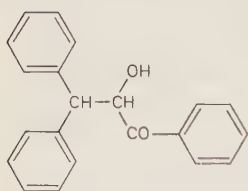
Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol entsteht 1.2-Epoxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3).

2-Hydroxy-3-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, 2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) $C_{21}H_{18}O_2$, Formel X.

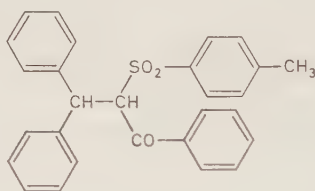
(±)-2-*p*-Tolylsulfon-3-oxo-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-2-*p*-Tolylsulfon-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), (±)-3,3-diphenyl-2-(*p*-tolylsulfonyl)propiophenone $C_{28}H_{24}O_3S$, Formel XI, und Tautomeres (2-*p*-Tolylsulfon-1.1.3-triphenyl-propen-(2)-ol-(3)).

B. Durch Behandeln von [2.2-Diphenyl-äthyl]-*p*-tolyl-sulfon mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit Benzoylchlorid (Kohler, Potter, Am. Soc. 57 [1935] 1316, 1319). Durch Behandeln von (±)-2-Brom-2-*p*-tolylsulfon-1-phenyl-äthanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit Benzhydrylchlorid (Koo, Po.).

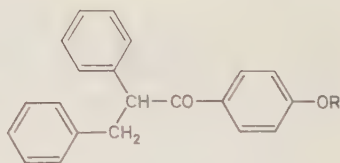
Nadeln (aus Acn. oder Bzl.); F: 253°.



X



XI



XII

(±)-1-Oxo-2.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, (±)-2.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1), (±)-4'-hydroxy-2,3-diphenylpropiophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XII (R = H).

B. Durch Erhitzen von 2.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 195°) mit Zink-Pulver und Essigsäure (Dilthey, Schneider-Windmüller, J. pr. [2] 159 [1942] 273, 288).

Nadeln (aus Me.); F: 196–198°.

(±)-1-Oxo-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, (±)-2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), (±)-4'-methoxy-2,3-diphenylpropiophenone $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XII (R = CH_3) (H 213; E I 591).

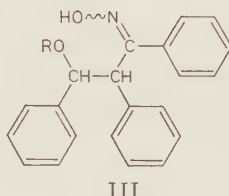
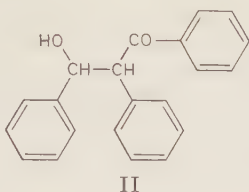
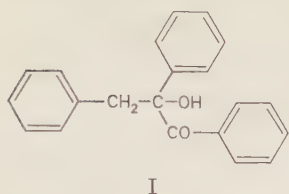
B. Durch Erhitzen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Benzylchlorid und KOH (Dilthey, Schneider-Windmüller, J. pr. [2] 159 [1942] 273, 289). Durch Erhitzen von 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) (F: 90–91°) mit Zink-Pulver und Essigsäure (Di., Sch.-Wi.).

Nadeln (aus Me.); F: 101–102°.

(±)-2-Hydroxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-propan, (±)-2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1), (±)-2-hydroxy-2,3-diphenylpropiophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel I (E II 248; dort auch als *ms*-Benzyl-benzoin bezeichnet).

Beim Erhitzen mit KOH in wss. Diäthylenglykol auf 160° bilden sich Benzhydrol,

Benzoessäure und 1.2-Diphenyl-äthanol-(1) (*Sharp, Miller, Am. Soc. 74* [1952] 5643, 5644, 5645; vgl. E II 248).



3-Hydroxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-propan, 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)
 $C_{21}H_{18}O_2$, Formel II.

3-Hydroxy-1-hydroxyimino-1.2.3-triphenyl-propan, 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim, 3-hydroxy-2,3-diphenylpropiophenone oxime $C_{21}H_{19}NO_2$, Formel III
 (R = H).

Opt.-inakt. 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim $C_{21}H_{19}NO_2$, dessen Di-O-acetyl-Derivat bei 132° schmilzt (E II 248).

B. Durch Behandeln von 3.4.5-Triphenyl- Δ^2 -isoxazolin-N-oxyd (F: $160-162^\circ$) mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Eis und wss. HCl (*Kohler, Richtmyer, Am. Soc. 52* [1930] 2038, 2043).

Nadeln (aus Ae.), die je nach der Art des Erhitzens zwischen 180° und 200° schmelzen.

Beim Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure entsteht 3.4.5-Triphenyl-isoxazol. Beim Erwärmen mit Zink-Pulver und wasserhaltiger Essigsäure wird 3-Amino-1.2.3-triphenyl-propanol-(1) (F: 123° und F: 129° [dimorph]) erhalten.

3-Acetoxy-1-hydroxyimino-1.2.3-triphenyl-propan, 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim, 3-acetoxy-2,3-diphenylpropiophenone oxime $C_{23}H_{21}NO_3$, Formel III
 (R = $CO-CH_3$).

Opt.-inakt. 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim $C_{23}H_{21}NO_3$ vom F: $170-176^\circ$.

B. Durch 20-stdg. Schütteln einer äther. Lösung der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit wss. NH_3 (*Kohler, Richtmyer, Am. Soc. 52* [1930] 2038, 2044).

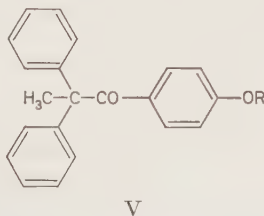
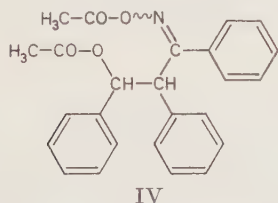
Prismen (aus Ae. + PAe.); F: $170-176^\circ$ [Zers.].

3-Acetoxy-1-acetoxyimino-1.2.3-triphenyl-propan, 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-oxim], 3-acetoxy-2,3-diphenylpropiophenone O-acetyloxime $C_{25}H_{23}NO_4$, Formel IV.

Opt.-inakt. 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-oxim] $C_{25}H_{23}NO_4$ vom F: 132° .

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim (s. o.) mit Acetanhydrid (*Kohler, Richtmyer, Am. Soc. 52* [1930] 2038, 2044).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: $131-132^\circ$.



1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 2.2-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) $C_{21}H_{18}O_2$, Formel V (R = H).

1-Oxo-2.2-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, 2.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1), 4'-methoxy-2,2-diphenylpropiophenone $C_{22}H_{20}O_2$, Formel V (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 2.2-Diphenyl-propionsäure-chlorid mit Anisol und $AlCl_3$ in

Schwefelkohlenstoff (Rothstein, Saville, Soc. 1949 1950, 1954).

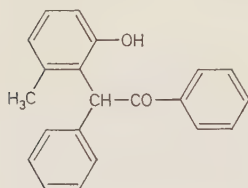
Nadeln (aus A.); F: 136°.

2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-äthan, 1.2-Diphenyl-1-[6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-äthanon-(2), Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-benzhydryl]-keton, 2-(6-hydroxy-o-tolyl)-2-phenylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VI, und **2-Hydroxy-4-methyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuran, 4-Methyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuran=ol-(2), 4-methyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-ol** $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VII.

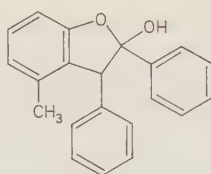
Die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird als **4-Methyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2)** (Formel VII) formuliert (Arventi, Ann. scient. Univ. Jassy 27 [1941] 461, 470).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Oxo-4-methyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuran (Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-phenyl]-essigsäure-lacton) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Ar.).

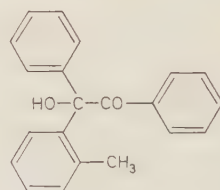
Krystalle (aus A.); F: 127° [korr.].



VI



VII



VIII

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthan, (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthanon-(2), (±)-Phenyl-[α-hydroxy-2-methyl-benzhydryl]-keton, (=)-2-hydroxy-2-phenyl-2-o-tolylacetophenone $C_{21}H_{18}O_2$, Formel VIII.

B. Neben geringen Mengen 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-o-tolyl-äthanon-(2) beim Behandeln von Benzil mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (Eastham et al., Am. Soc. 78 [1956] 4323, 4324, 4327).

Krystalle (aus Hexan); F: 82–83°.

1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthan, 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthanon-(2)-oxim, Phenyl-[α-hydroxy-2-methyl-benzhydryl]-keton-oxim, 2-hydroxy-2-phenyl-2-o-tolylacetophenone oxime $C_{21}H_{19}NO_2$.

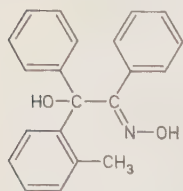
(±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthanon-(2)-oxim $C_{21}H_{19}NO_2$ vom F: 182°, vermutlich **(±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthanon-(2)-seqtrans-oxim**, Formel IX.

B. Durch Eintragen von äther. Lösungen von Benzil-mono-seqtrans-oxim oder von Benzil-mono-seqcis-oxim in äther. Lösungen von o-Tolylmagnesiumbromid (Überschuss) und Erwärmen der Reaktionsgemische auf Siedetemperatur (McKenzie, Wood, B. 71 [1938] 358, 365).

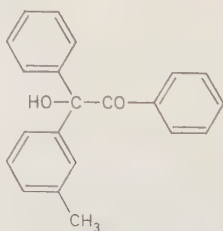
Krystalle (aus A.); F: 181,5–182,5°.

Beim Behandeln einer Lösung in Aceton enthaltendem Methanol mit Natrium-Amalgam bei 40° unter ständigem Neutralisieren mit Essigsäure entsteht 2-Amino-1.2-diphenyl-1-o-tolyl-äthanol-(1) (F: 153–154°).

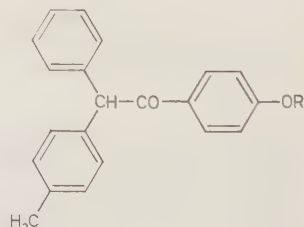
Über ein blassgrünes Kupfer-Komplexsalz s. McK., Wood.



IX



X



XI

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.2-diphenyl-1-*m*-tolyl-äthan, (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-*m*-tolyl-äthanon-(2), (±)-Phenyl-[α -hydroxy-3-methyl-benzhydryl]-keton, (±)-2-*hydroxy-2-phenyl-2-*m*-tolylacetophenone* C₂₁H₁₈O₂, Formel X.

B. Durch Erwärmen von Benzil mit *m*-Tolylmagnesiumbromid in Äther (Roger, McGregor, Soc. 1934 442).

Nadeln (aus PAe.); F: 82–83° (Ro., McG.).

Beim Erhitzen mit wss. HI, Essigsäure und rotem Phosphor entsteht 1.2-Diphenyl-1-*m*-tolyl-äthanon-(2) (Ro., McG.). Beim Erwärmen mit methanol. KOH bilden sich Benzhydrol, 3-Methyl-benzhydrol, 3-Methyl-benzoesäure und Benzoessäure (Sharp, Miller, Am. Soc. 74 [1952] 5643, 5644, 5646; vgl. Ro., McG.).

1-Oxo-2-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthan, 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), [4-Hydroxy-phenyl]-[4-methyl-benzhydryl]-keton C₂₁H₁₈O₂, Formel XI (R = H).

(±)-1-Oxo-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthan, (±)-2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1), (±)-[4-Methoxy-phenyl]-[4-methyl-benzhydryl]-keton, (±)-4'-methoxy-2-phenyl-2-*p*-tolylacetophenone C₂₂H₂₀O₂, Formel XI (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von (±)-Phenyl-*p*-tolyl-essigsäure-chlorid mit Anisol und AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff (Rothstein, Saville, Soc. 1949 1961, 1967).

Nadeln (aus PAe.); F: 107–108°.

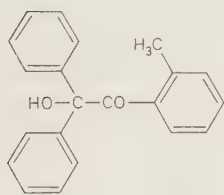
1-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-2-*o*-tolyl-äthan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-*o*-tolyl-äthanon-(2), *o*-Tolyl-[α -hydroxy-benzhydryl]-keton, 2-*hydroxy-2'-methyl-2,2-diphenylacetophenone* C₂₁H₁₈O₂, Formel XII.

B. Neben grösseren Mengen 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanon-(2) beim Erwärmen von Benzil mit *o*-Tolylmagnesiumbromid in Äther (Eastham et al., Am. Soc. 78 [1956] 4323, 4324, 4327; Roger, McGregor, Soc. 1934 442). In geringer Menge beim Erwärmen einer Lösung von Benzilsäure-methylester in Benzol mit *o*-Tolylmagnesiumbromid in Äther (Bachmann, Am. Soc. 54 [1932] 2112, 2117).

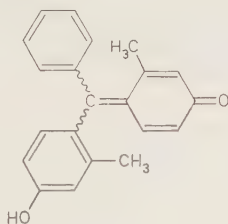
Krystalle (aus PAe., aus Bzl. + Hexan oder aus Acn. + A.); F: 116–117° (Ro., McG.; Ea. et al.; Ba.).

Beim Erhitzen mit wss. HI, Essigsäure und rotem Phosphor entsteht 1.1-Diphenyl-2-*o*-tolyl-äthanon-(2) (Ro., McG.). Beim Erwärmen mit methanol. KOH oder äthanol. KOH sind Benzhydrol und 2-Methyl-benzoesäure erhalten worden (Ba., l. c. S. 2117; Ro., McG.).

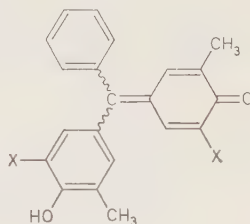
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangerote Färbung auf (Ba.).



XII



XIII



XIV

Phenyl-[4-hydroxy-2-methyl-phenyl]-[4-oxo-2-methyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-Methyl-2-[4-hydroxy-2-methyl-benzhydryliden]-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 4'-Hydroxy-2.2'-dimethyl-fuchson, 4-(4-hydroxy-2-methylbenzhydrylidene)-3-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one C₂₁H₁₈O₂, Formel XIII.

B. Neben einer als 1.8-Dimethyl-9-phenyl-xanthenol-(9) angesehenen Verbindung (F: ca. 165° [Zers.]) beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Aluminium-dichlorid-*m*-kresolat in Petroläther (Illari, Orsolini, G. 78 [1948] 813, 817).

Gelbbraune Krystalle (aus Toluol); F: ca. 180° [Zers.]. In Essigsäure, Äther und Benzol löslich. In 10%ig. wss. Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich; beim Versetzen mit überschüssiger Natronlauge werden die Lösungen farblos.

Phenyl-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-[4-oxo-3-methyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-Methyl-3-[4-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 4'-Hydroxy-3.3'-dimethyl-fuchson, 4-(4-hydroxy-3-methylbenzhydrylidene)-2-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel XIV (X = H) (E II 249; dort auch als *o*-Kresolbenzein bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Aluminium-dichlorid-*o*-kresolat (Illari, G. 77 [1947] 597, 601, 604).

Dunkelrotes Krystallpulver (aus Eg.); F: 260° [Zers.] (Ill.). Dipolmoment (ϵ ; Dioxan): 6,70 D (Maryott, Acree, J. Res. Bur. Stand. 38 [1947] 505, 509, 510).

Beim Erhitzen mit KOH auf 260° entsteht 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethyl-benzophenon (Hubacher, Am. Soc. 61 [1939] 2664).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rosarote Lösung erhalten (Kolthoff, J. phys. Chem. 35 [1931] 1433, 1441). Farbe von Lösungen in wss. HCl verschiedener Konzentration: Ko., l. c. S. 1437, 1441.

Phenyl-[5-brom-4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-[5-brom-4-oxo-3-methyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 5-Brom-1-methyl-3-[5-brom-4-hydroxy-3-methyl-benzhydryliden]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 5.5'-Dibrom-4'-hydroxy-3.3'-dimethyl-fuchson, 2-bromo-4-(3-bromo-4-hydroxy-5-methylbenzhydrylidene)-6-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{21}H_{16}Br_2O_2$, Formel XIV (X = Br) (E II 249; dort als Dibrom-*o*-kresolbenzein und [irrtümlich] als 5.5'-Dibrom-4-oxy-3.3'-dimethyl-fuchson bezeichnet).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violettrote Lösung erhalten (Kolthoff, J. phys. Chem. 35 [1931] 1433, 1441). Farbe von Lösungen in wss. HCl verschiedener Konzentration: Ko., l. c. S. 1437, 1441.

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-3-Hydroxy-2.2-dimethyl-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), (±)-3-hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{21}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-2.3-dihydro-phenalen in Benzol und Äther mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bei 0° (Geissman, Morris, Am. Soc. 66 [1944] 716, 718).

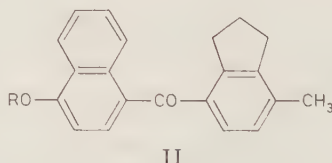
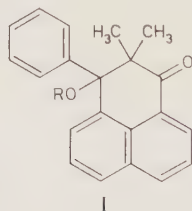
Prismen (aus A.); F: 190°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

(±)-1-Methoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen, (±)-3-Methoxy-2.2-dimethyl-3-phenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), (±)-3-methoxy-2,2-dimethyl-3-phenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{22}H_{20}O_2$, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Behandeln einer warmen methanol. Lösung von (±)-1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen mit geringen Mengen wss. HCl (Geissman, Morris, Am. Soc. 66 [1944] 716, 718).

Nadeln (aus Me.); F: 214–216°.



Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{21}H_{18}O_2$, Formel II (R = H).

Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-methoxy-1-naphthyl 7-methylindan-4-yl ketone $C_{22}H_{20}O_2$, Formel II (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 7-Methyl-indan-carbonitril-(4) mit 4-Methoxy-naphthyl-(1)-magnesium-bromid in Äther und Benzol, Erwärmen der vom Äther befreiten Reaktions-

lösung auf Siedetemperatur, anschliessendes Behandeln mit wss. Säure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure, wss. HCl und Toluol (*Fieser, Desreux*, Am. Soc. **60** [1938] 2255, 2260). Durch Behandeln von 7-Methyl-indan-carbonsäure-(4)-chlorid mit 1-Methoxy-naphthalin und AlCl_3 in Tetrachloräthan bei 0° (*Fie., De.*).

Prismen (aus Ae.); F: $121,5-122^\circ$.

Beim Erhitzen auf 400° entsteht 3-Methyl-cholanthren.

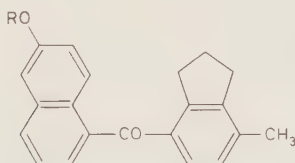
Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[6-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[6-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Formel III (R = H).

Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, *6-methoxy-1-naphthyl 7-methylindan-4-yl ketone* $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel III (R = CH_3).

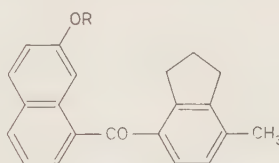
B. Durch Erwärmen von 7-Methyl-indan-carbonitril-(4) mit 6-Methoxy-naphthyl-(1)-magnesium-jodid in Äther und Benzol, anschliessendes Behandeln mit Wasser und Erhitzen des vom Äther und Benzol befreiten Reaktionsgemisches mit wss. HCl (*Fieser, Riegel*, Am. Soc. **59** [1937] 2561, 2563). Durch 24-stdg. Erwärmen einer äther. Lösung von 7-Methyl-indanyl-(4)-lithium (aus 7-Brom-4-methyl-indan und Lithium hergestellt) mit 6-Methoxy-naphthoesäure-(1)-nitril in Äther und Benzol, anschliessendes Behandeln mit Eis und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. HCl (*Cook, de Worms*, Soc. **1937** 1825, 1827).

Prismen (aus Ae. oder A.); F: $87,5-89^\circ$ [nach Sintern von 82° an] (*Fie., Rie.*), 86° bis 87° (*Cook, de Wo.*).

Beim Erhitzen unter Kohlendioxyd auf 405° (*Cook, de Wo.*) sowie beim Erhitzen mit wenig Zink-Pulver auf 400° (*Fie., Rie.*) ist 9-Methoxy-3-methyl-cholanthren erhalten worden.



III



IV

Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[7-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[7-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Formel IV (R = H).

Oxo-[7-methyl-indanyl-(4)]-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, [7-Methyl-indanyl-(4)]-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, *7-methoxy-1-naphthyl 7-methylindan-4-yl ketone* $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von 7-Methyl-indanyl-(4)-lithium (aus 7-Chlor-4-methyl-indan und Lithium hergestellt) mit einer Lösung von 7-Methoxy-naphthoesäure-(1)-chlorid in Benzol bei 0° und Erwärmen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf Siedetemperatur (*Fieser, Desreux*, Am. Soc. **60** [1938] 2255, 2259).

Prismen (aus Ae. + PAe.); F: $91,4-91,6^\circ$.

Beim Erhitzen auf $405-420^\circ$ entsteht 8-Methoxy-3-methyl-cholanthren.

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$

3-Oxo-1.4-diphenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 1.4-Diphenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(3) $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel V (R = H).

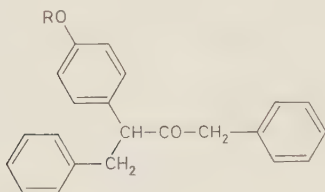
(±)-3-Oxo-1.4-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3), **(±)-3-(p-methoxyphenyl)-1,4-diphenylbutan-2-one** $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel V (R = CH_3) (E II 250).

B. Durch Behandeln von 4-[3-Phenyl-2-benzyl-propenyl]-anisol mit Peroxybenzoesäure in Chloroform und Erhitzen des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck auf Siedetemperatur (*Tiffeneau, Lévy, Weill*, Bl. [4] **49** [1931] 1709, 1719). Aus (±)-3-Phen-

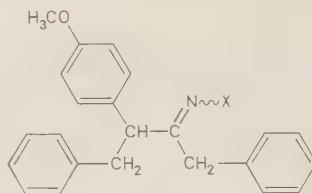
yl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propandiol-(1.2) durch Erhitzen auf Siedetemperatur, durch Erhitzen mit 50 %ig. wss. Schwefelsäure sowie durch Eintragen in auf 0° gekühlte konz. Schwefelsäure (Ti., Lévy, Weill, l. c. S. 1721; vgl. E II 250).

Nadeln (aus A.); F: 75°.

Gegen kalte konz. Schwefelsäure sowie gegen äthanol. KOH bei 150° beständig.



V



VI

(±)-3-Hydroxyimino-1.4-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-oxim, (±)-3-(p-methoxyphenyl)-1.4-diphenylbutan-2-one oxime $C_{23}H_{23}NO_2$, Formel VI (X = OH) (E II 250).

B. Aus (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) (Tiffeneau, Lévy, Weill, Bl. [4] 49 [1931] 1709, 1719).

Nadeln (aus A.); F: 95°.

(±)-3-Acetoxyimino-1.4-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-[O-acetyl-oxim], (±)-3-(p-methoxyphenyl)-1.4-diphenylbutan-2-one O-acetyloxime $C_{25}H_{25}NO_3$, Formel VI (X = O-CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-oxim mit Acetanhydrid auf 130° (Tiffeneau, Lévy, Weill, Bl. [4] 49 [1931] 1709, 1720).

Krystalle; F: 61–62°.

Beim Erhitzen auf Siedetemperatur ist eine bei 134–135° schmelzende Substanz erhalten worden.

(±)-3-Semicarbazono-1.4-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-semicarbazon, (±)-3-(p-methoxyphenyl)-1.4-diphenylbutan-2-one semicarbazone $C_{24}H_{25}N_3O_2$, Formel VI (X = NH-CO-NH₂) (E II 250).

B. Aus (±)-1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) (Tiffeneau, Lévy, Weill, Bl. [4] 49 [1931] 1709, 1719).

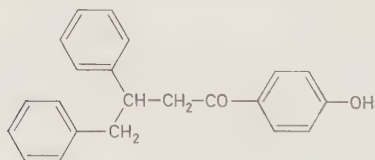
Krystalle; F: 138–139°.

1-Oxo-3.4-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 3.4-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(1) $C_{22}H_{20}O_2$, Formel VII.

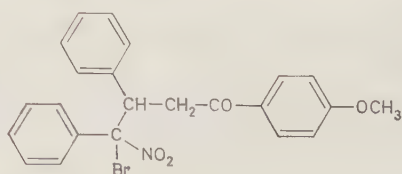
4-Brom-4-nitro-1-oxo-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, 4-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), 4-bromo-4'-methoxy-4-nitro-3,4-diphenylbutyrophenone $C_{23}H_{20}BrNO_4$, Formel VIII.

Opt.-inakt. 4-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) $C_{23}H_{20}BrNO_4$ vom F: 140° (E II 250; dort auch als γ-Brom-γ-nitro-4-methoxy-β,γ-diphenyl-butyrophenon bezeichnet).

Beim Erhitzen auf 180–200° ist 4-Brom-2.3-diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-furan erhalten worden (Allen, Wilson, J. org. Chem. 5 [1940] 146, 153).



VII



VIII

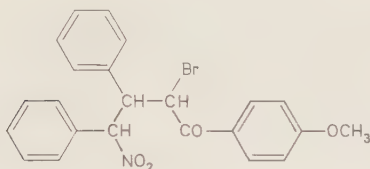
2-Brom-4-nitro-1-oxo-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butan, 2-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1), 2-bromo-4'-methoxy-4-nitro-3,4-diphenyl-butyrophenone $C_{23}H_{20}BrNO_4$, Formel IX.

Opt.-inakt. **2-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1)** $C_{23}H_{20}BrNO_4$ vom F: 165° .

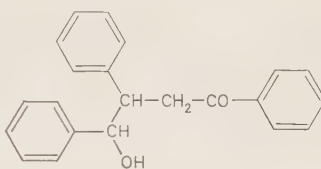
B. Durch Behandeln einer Lösung von opt.-inakt. 4-Nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) (F: $164-165^\circ$ [E II 250; dort als γ -Nitro-4-methoxy- β . γ -diphenyl-butyrophenon bezeichnet]) in warmem Chloroform mit Brom (Kohler, Davis, Am. Soc. 52 [1930] 4520, 4523).

Krystalle (aus $CHCl_3 + Me.$); F: 165° .

Beim Schütteln mit wss.-methanol. NaOH und Äther bildet sich 5-Hydroxy-3.4-diphenyl-5-[4-methoxy-benzoyl]- Δ^2 -isoxazolin (F: 177°). Beim Erwärmen mit Kaliumacetat (1 Mol) in Methanol entsteht 3.4-Diphenyl-5-[4-methoxy-benzoyl]-isoxazol. Beim Erhitzen mit Pyridin und Äthanol wird 3.4-Diphenyl-5-[4-methoxy-benzoyl]- Δ^2 -isoxazolin-N-oxyd (F: 158°) erhalten (Ko., Da.).



IX



X

1-Hydroxy-4-oxo-1.2.4-triphenyl-butan, 1-Hydroxy-1.2.4-triphenyl-butanon-(4) $C_{22}H_{20}O_2$, Formel X.

1-p-Tolylsulfon-4-oxo-1.2.4-triphenyl-butan, 1-p-Tolylsulfon-1.2.4-triphenyl-butanon-(4), 3,4-diphenyl-4-(p-tolylsulfonyl)butyrophenone $C_{29}H_{26}O_3S$, Formel XI.

a) Opt.-inakt. **1-p-Tolylsulfon-1.2.4-triphenyl-butanon-(4)** $C_{29}H_{26}O_3S$ vom F: 197° .

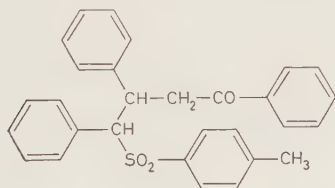
B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Behandeln einer Lösung von je 1 Mol *trans*-Chalkon und *p*-Tolyl-benzyl-sulfon in Benzol mit methanol. Natrium-methylat (1 Mol) (Connor, Fleming, Clayton, Am. Soc. 58 [1936] 1386).

Krystalle (aus Bzl.); F: $197-197,5^\circ$ [korr.]. In Äther fast unlöslich.

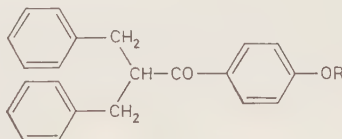
b) Opt.-inakt. **1-p-Tolylsulfon-1.2.4-triphenyl-butanon-(4)** $C_{29}H_{26}O_3S$ vom F: 141° .

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus A.); F: $139-141^\circ$ [korr.] (Connor, Fleming, Clayton, Am. Soc. 58 [1936] 1386). In Äther fast unlöslich.



XI



XII

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-benzyl-propan, 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-benzyl-propanon-(1) $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XII (R = H).

1-Oxo-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propan, 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propanon-(1), 2-benzyl-4'-methoxy-3-phenylpropiofenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

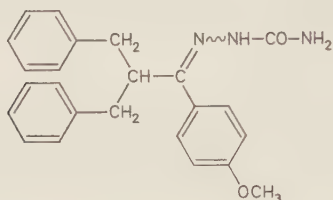
B. Durch Erhitzen von 1-[4-Methoxy-phenyl]-äthanon-(1) mit Benzylchlorid und KOH auf 170° (Tiffeneau, Lévy, Weill, Bl. [4] 49 [1931] 1709, 1720).

Krystalle (aus A.); F: $93-95^\circ$.

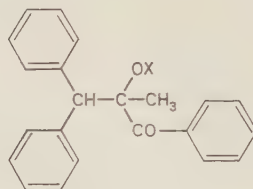
1-Semicarbazono-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propan, 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propanon-(1)-semicarbazon, 2-benzyl-4'-methoxy-3-phenylpropio-phenone semicarbazone $C_{24}H_{25}N_3O_2$, Formel XIII.

B. Aus 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propanon-(1) (Tiffeneau, Lévy, Weill, Bl. [4] 49 [1931] 1709, 1720).

F: 179–180°.



XIII



XIV

(±)-2-Hydroxy-3-oxo-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-2-Hydroxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), (±)-2-hydroxy-2-methyl-3,3-diphenylpropio-phenone $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XIV (X = H) (H 214).

B. Durch Behandeln von 1.1.3-Triphenyl-propandion-(2.3) mit Methylmagnesiumjodid (1 Mol) in Äther (Köhler, Weiner, Am. Soc. 56 [1934] 434, 437).

Nadeln (aus Ae.); F: 178°. Der H 214 angegebene Schmelzpunkt (188°) ist zu streichen.

(±)-2-Hydroperoxy-3-oxo-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-2-Hydroperoxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), (±)-2-hydroperoxy-2-methyl-3,3-diphenylpropio-phenone $C_{22}H_{20}O_3$, Formel XIV (X = OH).

Diese Konstitution kommt der H 19 79 als 2.3-Epidioxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propanol-(3) („ α,β -Peroxido- α,γ,γ -triphenyl-isobutylalkohol““) beschriebenen Verbindung (F: 127°) zu (Rigaudy, C. r. 226 [1948] 1993; s. a. Fuson, Jackson, Am. Soc. 72 [1950] 1637; Criegee, Houben-Weyl 8 [1952] 25).

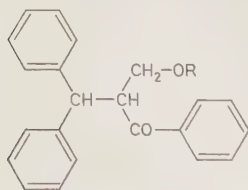
3-Oxo-2-hydroxymethyl-1.1.3-triphenyl-propan, 2-Hydroxymethyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) $C_{22}H_{20}O_2$, Formel I (R = H).

(±)-3-Oxo-2-methoxymethyl-1.1.3-triphenyl-propan, (±)-2-Methoxymethyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3), (±)-2-(methoxymethyl)-3,3-diphenylpropio-phenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel I (R = CH₃).

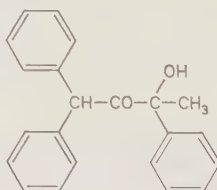
B. Neben geringeren Mengen 3-Methoxymethoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(2) (F: 65°) beim Erwärmen von *trans*-Chalkon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschließend mit Methyl-chlormethyl-äther (Köhler, Thompson, Am. Soc. 59 [1937] 887, 890).

Prismen (aus Me.); F: 131–132°.

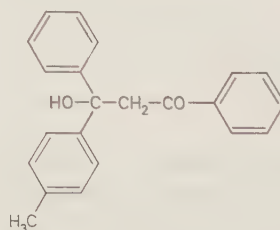
Beim Erhitzen mit wss. HBr (50%ig) entsteht 2-Brommethyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Äthanol sind geringe Mengen 2-Methyl-1.1.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) erhalten worden.



I



II



III

(±)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1.3-triphenyl-butan, (±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-butanon-(2), (±)-3-hydroxy-1,1,3-triphenylbutan-2-one $C_{22}H_{20}O_2$, Formel II.

B. Durch Eintragen einer äther. Lösung von 1.1.3-Triphenyl-propandion-(2.3) in

äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung (Köhler, Weiner, Am. Soc. **56** [1934] 434, 437).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 72–73°.

Beim Erhitzen mit wss. HI entsteht 1-Methyl-1.3-diphenyl-indanon-(2) (F: 185° [Zers.]) (Ko., Wei.). Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther wird 1.1.2.3-Tetraphenyl-butandiol-(2.3) (F: 184°) erhalten.

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1.3-diphenyl-1-*p*-tolyl-propan, (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-*p*-tolyl-propanon-(3), (±)-3-hydroxy-3-phenyl-3-*p*-tolylpropio-phenone C₂₂H₂₀O₂, Formel III.

B. Durch Eintragen einer Lösung von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.3) in Benzol in äther. *p*-Tolylmagnesiumbromid-Lösung (Clemo, Raper, Robson, Soc. **1939** 431, 435).

Krystalle (aus E. + A.); F: 109–111°.

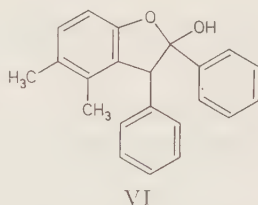
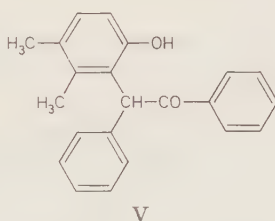
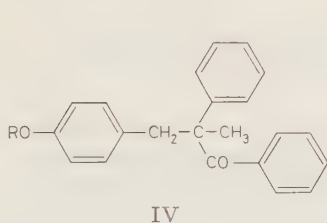
Beim Erhitzen mit wss. HCl werden 1t(?) 3-Diphenyl-1c(?) *p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 85°) und 1c(?) 3-Diphenyl-1t(?) *p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) (F: 108–109°) erhalten.

3-Oxo-2-methyl-2.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propan, 2-Methyl-2.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) C₂₂H₂₀O₂, Formel IV (R = H).

(±)-3-Oxo-2-methyl-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propan, (±)-2-Methyl-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3), (±)-3-(*p*-methoxyphenyl)-2-methyl-2-phenylpropio-phenone C₂₃H₂₂O₂, Formel IV (R = CH₃).

B. Durch Erhitzen von (±)-1.2-Diphenyl-propanon-(1) mit NaNH₂ in Toluol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit 4-Methoxy-benzylchlorid, zuletzt bei Siedetemperatur (Mentzer, Chopin, Bl. **1948** 586, 588).

Kp_{II}: 248–250°.



2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[6-hydroxy-2.3-dimethyl-phenyl]-äthan, 1.2-Diphenyl-1-[6-hydroxy-2.3-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), Phenyl-[6-hydroxy-2.3-dimethyl-benzhydryl]-keton, 2-(6-hydroxy-2.3-xyllyl)-2-phenylacetophenone C₂₂H₂₀O₂, Formel V, und **2-Hydroxy-4.5-dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuran, 4.5-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2), 4.5-dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydrobenzofuran-2-ol** C₂₂H₂₀O₂, Formel VI.

Die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird als 4.5-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) (Formel VI) formuliert (Arventi, Ann. scient. Univ. Jassy **27** [1941] 461, 470).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Oxo-4.5-dimethyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuran ((±)-Phenyl-[6-hydroxy-2.3-dimethyl-phenyl]-essigsäure-lacton) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Ar.).

Krystalle (aus A.); F: 176°.

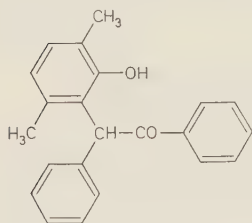
2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[6-hydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthan, 1.2-Diphenyl-1-[6-hydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äthanon-(2), Phenyl-[6-hydroxy-2.5-dimethyl-benzhydryl]-keton, 2-(6-hydroxy-2.5-xyllyl)-2-phenylacetophenone C₂₂H₂₀O₂, Formel VII, und **2-Hydroxy-4.7-dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuran, 4.7-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2), 4.7-dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydrobenzofuran-2-ol** C₂₂H₂₀O₂, Formel VIII.

Die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird als 4.7-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) (Formel VIII) formuliert (Arventi, Ann. scient. Univ. Jassy **27** [1941] 461, 469).

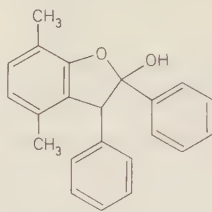
B. Durch Behandeln von (±)-2-Oxo-4.7-dimethyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuran

((±)-Phenyl-[6-hydroxy-2.5-dimethyl-phenyl]-essigsäure-lacton) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Ar.*).

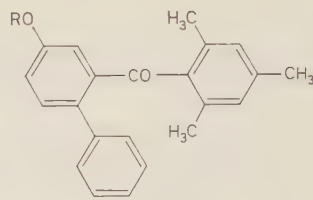
Krystalle (aus PAe.); F: 109° [korrr.].



VII



VIII



IX

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[4-hydroxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[4-hydroxy-biphenyl-(2)]-keton, 5'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-2'-phenyl-benzophenon $C_{22}H_{20}O_2$, Formel IX (R = H).

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[4-methoxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[4-methoxy-biphenyl-(2)]-keton, 5'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-2'-phenyl-benzophenon, 5'-methoxy-2,4,6-trimethyl-2'-phenylbenzophenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

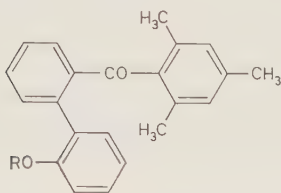
Eine Verbindung (Krystalle [aus Bzn.]; F: 194–195° [korrr.]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Erwärmen einer Lösung von 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (*Fuson, Speck, Am. Soc. 64 [1942] 2446*).

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2'-hydroxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2'-hydroxy-biphenyl-(2)]-keton, 2.4.6-Trimethyl-2'-[2-hydroxy-phenyl]-benzophenon $C_{22}H_{20}O_2$, Formel X (R = H).

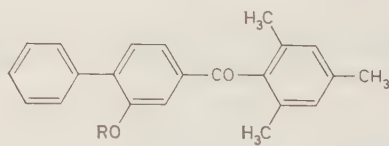
Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2'-methoxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2'-methoxy-biphenyl-(2)]-keton, 2.4.6-Trimethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-benzophenon, 2'-(o-methoxyphenyl)-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel X (R = CH_3).

B. In geringer Menge beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-*p*-tolylester mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (2 Mol) in Dibutyläther unter Stickstoff (*Fuson, Bottorff, Speck, Am. Soc. 64 [1942] 1450, 1452*). Durch Erwärmen einer Lösung von 2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon in Benzol mit 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (*Fuson, Speck, Am. Soc. 64 [1942] 2446, 2448*).

Krystalle (aus A.); F: 94°.



X



XI

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2-hydroxy-biphenyl-(4)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-hydroxy-biphenyl-(4)]-keton, 3'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-4'-phenyl-benzophenon $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XI (R = H).

Oxo-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-[2-methoxy-biphenyl-(4)]-methan, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-methoxy-biphenyl-(4)]-keton, 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-phenyl-benzophenon, 3'-methoxy-2,4,6-trimethyl-4'-phenylbenzophenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

Ein Präparat (Kp_1 : 200–210°), in dem vermutlich diese Verbindung vorgelegen hat,

ist beim Behandeln einer Lösung von 3',4'-Dimethoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon in Äther und Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 498).

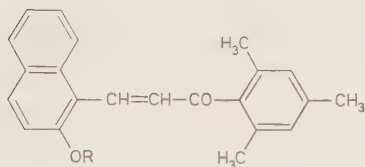
Überführung in ein Brom-Derivat $C_{23}H_{21}BrO_2$ (Krystalle [aus Me.]; F: 110,5° bis 112° [korr.]) durch Behandlung mit Brom (1 Mol) in Tetrachlormethan: *Fu., Gae.*, l. c. S. 498.

1-Oxo-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2), 1-[2.4.6-Tri-methyl-phenyl]-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1), 1-Mesityl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XII (R = H).

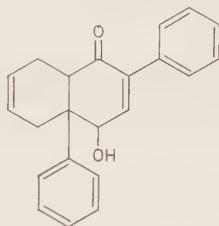
1-Oxo-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(2), 1-[2.4.6-Tri-methyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1), 1-Mesityl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1), 3-(2-methoxy-1-naphthyl)-2',4',6'-trimethylacrylo-phenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) mit 2.4.6-Trimethyl-phenacyl-magnesium-bromid in Äther und Benzol (*Fuson, Fugate, Fisher*, Am. Soc. **61** [1939] 2362, 2364).

Krystalle (aus Me.); F: 107—108°.



XII



XIII

4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2.4a-diphenyl-4a.5.8.8a-tetrahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-2,4a-di-phenyl-4a,5,8,8a-tetrahydronaphthalen-1(4H)-one $C_{22}H_{20}O_2$, Formel XIII.

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen opt.-inakt. Verbindung zuerteilt (*Allen et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 1617).

B. Durch Eintragen von Zink-Pulver in eine heisse Lösung von 2.4a-Diphenyl-(8a(?))H-4a.5.8.8a-tetrahydro-naphthochinon-(1.4) (F: 113° [E III 7 4318]) in Essigsäure (*Allen et al.*, l. c. S. 1620).

Tafeln (aus A.); F: 123—125°.

Bei der Hydrierung in Äthanol oder Dioxan an Raney-Nickel ist 4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin (F: 106—107°) erhalten worden (*Allen et al.*, l. c. S. 1620).

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{22}O_2$

2-Hydroxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-pentan, 2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1), 2-hydroxy-2,3-diphenylvalerophenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XIV (R = H).

Opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) $C_{23}H_{22}O_2$ vom F: 154°.

B. Durch Behandeln von Benzil mit 1-Phenyl-propylmagnesium-chlorid in Äther (*Kohler, Mydans*, Am. Soc. **54** [1932] 4667, 4676, 4677).

Krystalle; F: 154°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mässig löslich.

Beim Erwärmen mit wss. HI (D: 1,7) und rotem Phosphor ist erythro-1.2.3-Triphenyl-pentanon-(1) erhalten worden.

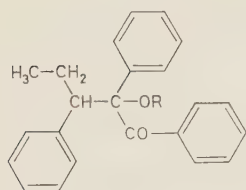
2-Methoxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-pentan, 2-Methoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1), 2-methoxy-2,3-diphenylvalerophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

Opt.-inakt. 2-Methoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) $C_{24}H_{24}O_2$ vom F: 82°.

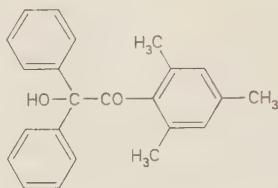
B. Durch Schütteln von opt.-inakt. 2-Chlor-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) (F: 93—95°)

mit Methanol und Ag_2O (Kohler, Mydans, Am. Soc. **54** [1932] 4667, 4677).

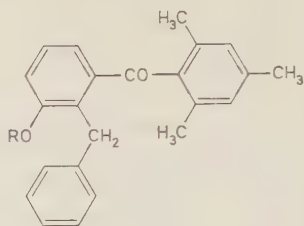
Krystalle (aus PAe.); F: 81–82°.



XIV



XV



XVI

2-Acetoxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-pentan, 2-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1), 2-acetoxy-2,3-diphenylvalerophenone $C_{25}H_{24}O_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃).

Opt.-inakt. **2-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1)** $C_{25}H_{24}O_3$ vom F: 161°.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) (F: 154°) mit Acetylchlorid (Kohler, Mydans, Am. Soc. **54** [1932] 4667, 4677).

Krystalle; F: 160–161°.

2-Hydroperoxy-1-oxo-1.2.3-triphenyl-pentan, 2-Hydroperoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1), 2-hydroperoxy-2,3-diphenylvalerophenone $C_{23}H_{22}O_3$, Formel XIV (R = OH).

Opt.-inakt. Verbindungen dieser Konstitution haben vermutlich in den früher (H 19 79; s. a. H 7 531) als höherschmelzendes und als niedrigerschmelzendes 1.2-Epidioxy-1.2.3-triphenyl-pentanol-(1) („ α,β -Peroxydo- α,β,γ -triphenyl-*n*-amylalkohol““) beschriebenen Präparaten (F: 166° bzw. F: 109°) vorgelegen (vgl. diesbezüglich Rigaudy, C. r. **226** [1948] 1993; Fuson, Jackson, Am. Soc. **72** [1950] 1637).

1-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2), 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-mesityl-äthanon-(2), [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[α -hydroxy-benzhydryl]-keton, 2-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-2,2-diphenylacetophenone $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XV.

B. Durch Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzil mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Weinstock, Fuson, Am. Soc. **58** [1936] 1233, 1234).

Nadeln (aus A.); F: 169,5–170°.

6-Hydroxy-1-benzyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-2'-benzyl-benzophenon $C_{23}H_{22}O_2$, Formel XVI (R = H).

6-Methoxy-1-benzyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-2'-benzyl-benzophenon, 2-benzyl-3-methoxy-2',4',6'-trimethylbenzophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel XVI (R = CH₃).

Eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 111,5–112° [korrigiert]), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge beim Behandeln von 2',3'-Dimethoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther erhalten worden (Fuson, Gaertner, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 500).

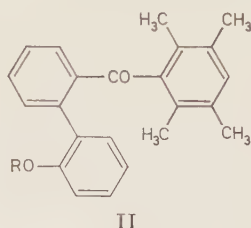
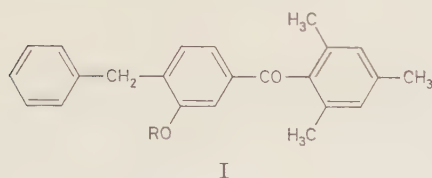
2-Hydroxy-1-benzyl-4-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Hydroxy-2.4.6-trimethyl-4'-benzyl-benzophenon $C_{23}H_{22}O_2$, Formel I (R = H).

2-Methoxy-1-benzyl-4-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-benzyl-benzophenon, 4'-benzyl-3'-methoxy-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel I (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 3',4'-Dimethoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumbromid in Äther und Benzol (Fuson, Gaertner, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 498).

Nadeln (aus Me.); F: 93,5–94,5°. Kp₁: 205–210°.

Oxo-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-[2'-hydroxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.3.5.6-Tetramethyl-phenyl]-[2'-hydroxy-biphenyl-(2)]-keton, 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-hydroxy-phenyl]-benzophenon $C_{23}H_{22}O_2$, Formel II (R = H).



Oxo-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-[2'-methoxy-biphenyl-(2)]-methan, [2.3.5.6-Tetramethyl-phenyl]-[2'-methoxy-biphenyl-(2)]-keton, 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-benzophenon, 2'-(o-methoxyphenyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Neben 2'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon beim Behandeln von 2.3.5.6-Tetramethyl-benzoesäure-chlorid mit 2-Methoxy-phenylmagnesium-bromid in Äther (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 500).

Krystalle (aus Bzl. + A.); F: 153–154° [korr.].

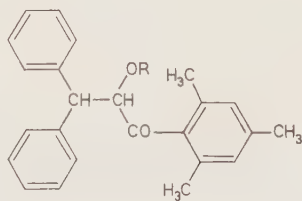
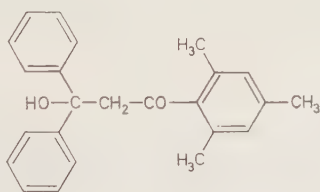
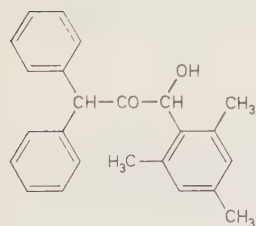
Beim Erwärmen mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther entsteht 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-4'-benzyl-benzophenon.

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{24}O_2$

(±)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-3-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acetone, (±)-3-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-aceton, (±)-1-hydroxy-1-mesityl-3,3-diphenylpropan-2-one $C_{24}H_{24}O_2$, Formel III.

B. Durch Erwärmen von (±)-2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) mit Äthylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther und einwöchiges Behandeln der mit Zink-Pulver versetzten Reaktionslösung mit wss. Essigsäure (*Kohler, Thompson*, Am. Soc. **59** [1937] 887, 891).

Prismen (aus A.); F: 77–78°.



1-Hydroxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3), 3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylpropio-phenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel IV.

B. Durch Eintragen von Benzophenon in eine Suspension von 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther und Erwärmen des Reaktionsgemisches (*Fuson, Fugate, Fisher*, Am. Soc. **61** [1939] 2362, 2365). Durch Erwärmen von 1-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanion-(1.3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Kohler, Barnes*, Am. Soc. **55** [1933] 690, 693).

Krystalle (aus Me.); F: 75° (*Ko., Ba.*), 74–75° (*Fu., Fu., Fi.*). In Äther, Benzol und Petroläther schwer löslich (*Ko., Ba.*).

(±)-2-Hydroxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3), (±)-2-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylpropio~~phenone~~ $C_{24}H_{24}O_2$, Formel V (R = H).

B. Aus (±)-2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) durch Schütteln mit KI und Essigsäure sowie durch Hydrierung (Platin) (Kohler, Thompson, Am. Soc. **59** [1937] 887, 891).

Prismen (aus Hexan); F: 76°.

Beim Erwärmen mit Äthylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther und einwöchigen Behandeln der mit Zink-Pulver versetzten Reaktionslösung mit wss. Essigsäure entsteht 3-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-aceton. Beim Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure bildet sich 1.1-Diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandion-(2,3). Beim Erwärmen mit Äthylmagnesiumbromid (2 Mol) in Äther und anschliessend mit Acetylchlorid (2 Mol) werden zwei 2,3-Diacetoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propene-(2) (F: 149° bzw. F: 128° [E III 6 5853]) erhalten; bei Anwendung von Benzoylchlorid an Stelle des Acetylchlorids entsteht 2,3-Dibenzoyloxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2) (F: 157°).

Benzoyl-Derivat (F: 114—115°): Ko., Th.

(±)-2-Acetoxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Acetoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-2-Acetoxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3), (±)-2-acetoxy-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylpropio~~phenone~~ $C_{26}H_{26}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) mit Acetylchlorid (Kohler, Thompson, Am. Soc. **59** [1937] 887, 891).

Prismen (aus A.); F: 89°.

(±)-2-Hydroperoxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3), (±)-2-hydroperoxy-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylpropio~~phenone~~ $C_{24}H_{24}O_3$, Formel V (R = OH).

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2,3-Epidioxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. Rigaudy, C. r. **226** [1948] 1993; Fuson, Jackson, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1t-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Petroläther (Kohler, Tishler, Potter, Am. Soc. **57** [1935] 2517, 2521; Kohler, Thompson, Am. Soc. **59** [1937] 887, 891).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 116—117° [Zers.] (Ko., Ti., Po.; Ko., Th.).

(±)-2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, (±)-1.2-Diphenyl-1-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthanon-(2), (±)-Phenyl-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzhydryl]-keton, (-)-2-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methyl-phenyl)-2-phenylacetophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel VI (H 215; dort als 4-Desyl-thymol bezeichnet).

B. Aus (±)-Benzoin und Thymol (Dischendorfer, Verdino, M. **68** [1936] 10, 19; vgl. H 215).

Tafeln (aus A. + PAe.); F: 126°.

Benzoyl-Derivat (F: 140°): Di., Ve.

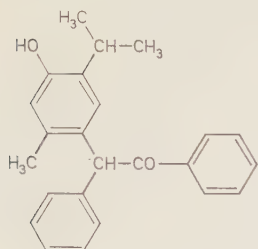
2-Oxo-1.2-diphenyl-1-[6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthan, 1.2-Diphenyl-1-[6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-äthanon-(2), Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzhydryl]-keton, 2-(2-hydroxy-3-isopropyl-6-methylphenyl)-2-phenylacetophenone $C_{24}H_{24}O_2$, Formel VII, und 2-Hydroxy-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-benzofuran, 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-benzofuranol-(2), 7-isopropyl-4-methyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydrobenzo[b]furan-2-ol $C_{24}H_{24}O_2$, Formel VIII.

Die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird als 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-benzofuranol-(2) (Formel VIII) formuliert (Arventi, Ann.

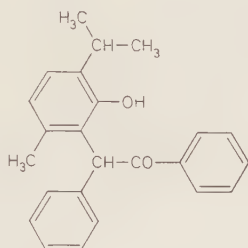
scient. Univ. Jassy **27** [1941] 461, 468).

B. Neben einer isomeren Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ vom F: 76–79° beim Behandeln von ($\pm$)-2-Oxo-4-methyl-7-isopropyl-3-phenyl-2,3-dihydro-benzofuran ((+)-Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-essigsäure-lacton) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Ar.*).

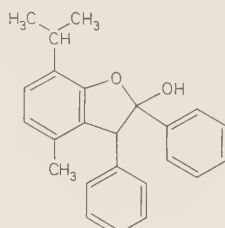
Krystalle (aus PAe.); F: 85°.



VI



VII



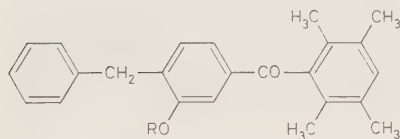
VIII

2-Hydroxy-1-benzyl-4-[2,3,5,6-tetramethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Hydroxy-2,3,5,6-tetramethyl-4'-benzyl-benzophenon $C_{24}H_{24}O_2$, Formel IX (R = H).

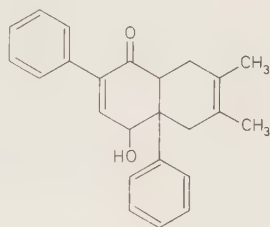
2-Methoxy-1-benzyl-4-[2,3,5,6-tetramethyl-benzoyl]-benzol, 3'-Methoxy-2,3,5,6-tetramethyl-4'-benzyl-benzophenon, 4'-benzyl-3'-methoxy-2,3,5,6-tetramethylbenzophenone $C_{25}H_{26}O_2$, Formel IX (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 3',4'-Dimethoxy-2,3,4,5-tetramethyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol (*Fuson, Gaertner*, J. org. Chem. **13** [1948] 496, 498). Durch Erwärmen von 3'-Methoxy-2,3,5,6-tetramethyl-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (*Fu., Gae.*).

Krystalle (aus A. + Bzl.); F: 187–188,5° [kor.]



IX



X

5-Hydroxy-8-oxo-2,3-dimethyl-4a,7-diphenyl-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-6,7-dimethyl-2,4a-diphenyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-6,7-dimethyl-2,4a-diphenyl-4a,5,8,8a-tetrahydronaphthalen-1(4H)-one $C_{24}H_{24}O_2$, Formel X.

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen opt.-inakt. Verbindung zuerteilt (*Allen et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 1617).

B. Aus (+)-6,7-Dimethyl-2,4a-diphenyl-(8a c(?)-H)-4a,5,8,8a-tetrahydro-naphthochinon-(1,4) (E III 7 4326) durch Hydrierung in Äthanol oder Dioxan an Raney-Nickel (*Allen et al.*, l. c. S. 1620) sowie durch Behandlung einer Lösung in heisser Essigsäure mit Zink-Pulver (*Halley*, zit. bei *Allen, Rudoff*, Canad. J. Res. [B] **15** [1937] 321, 330; *Allen et al.*).

Krystalle (aus A., Me. oder Acn.); F: 170–171° (*Allen et al.*), 169–170° [kor.] (*Ha.*).

Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin (2 Mol) ist eine Verbindung $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (F: 275° [Zers.]) erhalten worden (*Allen et al.*). Bei der Acetylierung entsteht 5,8-Diacetoxy-2,3-dimethyl-4a,7-diphenyl-1,4,4a,5-tetrahydro-naphthalin (F: 136° [E III 6 5853]) (*Allen et al.*).

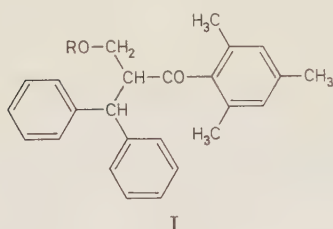
9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{26}O_2$

3-Oxo-2-hydroxymethyl-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-methyl-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroxymethyl-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3) $C_{25}H_{26}O_2$, Formel I ($R = H$).

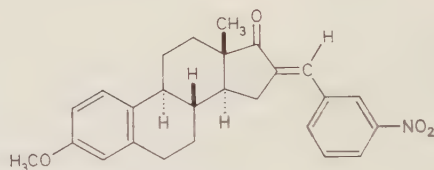
($\pm$)-3-Oxo-2-methoxymethyl-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, ($\pm$)-2-Methoxymethyl-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), ($\pm$)-2-Methoxymethyl-1.1-diphenyl-3-mesityl-propanon-(3), ($\pm$)-2-(methoxymethyl)-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylpropio-phenone $C_{26}H_{28}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Neben grösseren Mengen 3-Methoxymethoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan-(2) (F: 92° [E III 6 3762]) beim Erwärmen von 1.1-Diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und anschliessend mit Methyl-chlormethyl-äther (Kohler, Thompson, Am. Soc. **59** [1937] 887, 891).

Prismen (aus Me.); F: 155° .



I



II

3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-16-benzyliden-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{25}H_{26}O_2$.

3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-16-[3-nitro-benzyliden]-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren $C_{26}H_{27}NO_4$.

(8*R*)-3-Methoxy-17-oxo-13c-methyl-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-(8*rH*.9*tH*.14*tH*)-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-gonatrien-(1.3.5(10)), 3-Methoxy-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), 3-Methoxy-16-[3-nitro-benzyliden-(ξ)]-östratrien-(A)-on-(17), 3-methoxy-16-(3-nitro- ξ -benzylidene)estra-1,3,5(10)-trien-17-one $C_{26}H_{27}NO_4$ vom F: 188° , vermutlich 3-Methoxy-16-[3-nitro-benzyliden-(*seqtrans*)]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), Formel II.

Bezüglich der Konfigurationszuordnung vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201, 2205.

B. Durch 40-stdg. Behandeln von 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) mit 3-Nitrobenzaldehyd in Äthanol und Dioxan unter Zusatz geringer Mengen methanol. KOH (Wettstein, Miescher, Helv. **26** [1943] 631, 641).

Gelbliche Krystalle (aus Me.); F: $187-188^\circ$ [kor.].

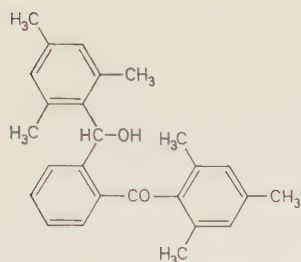
10. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{28}O_2$

($\pm$)-2-[α -Hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzyl]-1-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol, ($\pm$)-2.4.6-Trimethyl-2'-[α -hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzyl]-benzophenon, ($\pm$)-2'-(α -hydroxy-2.4.6-trimethylbenzyl)-2,4,6-trimethylbenzophenone $C_{26}H_{28}O_2$, Formel III.

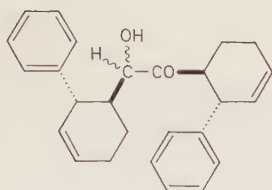
B. Durch Erhitzen einer Lösung von 1.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol und 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-*p*-tolylester in Dibutyläther und Toluol mit Magnesium und Jod in Dibutyläther unter Stickstoff auf 115° (Fuson, Speck, Hatchard, J. org. Chem. **10** [1945] 55, 57).

Krystalle (aus Bzl.); F: $220-221^\circ$.

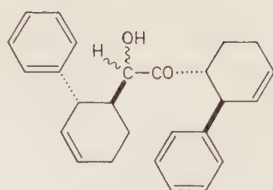
Beim Erwärmen einer Lösung in Essigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ in Wasser wird 1.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-benzol erhalten.



III



IV



V

2-Hydroxy-1-oxo-1.2-bis-[2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-äthan, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-äthanon-(1), [Hydroxy-(2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl)-methyl]-[2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-keton, hydroxy(2-phenylcyclohex-3-en-1-yl)methyl 2-phenylcyclohex-3-en-1-yl ketone $C_{28}H_{28}O_2$.

Opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-äthanon-(1) $C_{26}H_{28}O_2$ vom F: 167° , vermutlich ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-bis-[(1E)-2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl-(r)]-äthanon-(1), Formel IV + Spiegelbild oder Formel V + Spiegelbild.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-trans-2-Phenyl-cyclohexen-(3)-carbaldehyd-(1) mit Cyanwasserstoff und wenig Kaliumcyanid (Lehmann, Paasche, B. 68 [1935] 1146, 1148).

Krystalle (aus PAe.); F: 167° .

11. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{30}O_2$

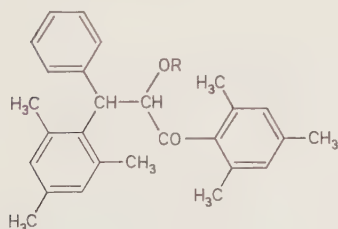
2-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-hydroxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-phenylpropiophenone $C_{27}H_{30}O_2$, Formel VI (R = H).

Opt.-inakt. 2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{27}H_{30}O_2$ vom F: 162° .

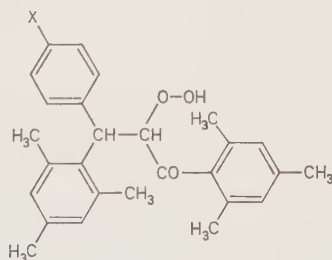
B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: $137,5^\circ$ [S. 1680]) mit KI und Essigsäure (Fuson, Tan, Am. Soc. 70 [1948] 602, 604).

Krystalle (aus A.); F: $160-162^\circ$.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei $150^\circ/150$ at entsteht 1-Phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propandiol-(2,3) (F: 135°).



VI



VII

2-Acetoxy-3-oxo-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Acetoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Acetoxy-1-phenyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-acetoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-phenylpropiophenone $C_{29}H_{32}O_3$, Formel VI (R = CO-CH₃).

Opt.-inakt. 2-Acetoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{29}H_{32}O_3$ vom F: 196° .

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-

phenyl]-propanon-(3) (F: 160—162°) mit Acetanhydrid und Pyridin (*Fuson, Tan, Am. Soc.* **70** [1948] 602, 604).

Krystalle (aus A.); F: 195—196°.

2-Hydroperoxy-3-oxo-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroperoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroperoxy-1-phenyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-phenylpropioiphenone $C_{27}H_{30}O_3$, Formel VII (X = H).

Opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{27}H_{30}O_3$ vom F: 137°.

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy, C. r.* **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson, Am. Soc.* **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1t-Phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Petroläther (*Fuson, Maynert, Shenk, Am. Soc.* **67** [1945] 1939, 1940).

Prismen (aus Ae. + Bzl. + PAe.); F: 136—137,5° (*Fu., May., Sh.*).

Beim Erhitzen sind 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure und 2-Phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-vinylalkohol (F: 114—115° [E III 7 2240]) erhalten worden (*Fu., May., Sh.*). Beim Behandeln mit KI und Essigsäure bildet sich 2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) (F: 162° [S. 1679]) (*Fuson, Tan, Am. Soc.* **70** [1948] 602, 604).

2-Hydroperoxy-3-oxo-1-[4-chlor-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroperoxy-1-[4-chlor-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroperoxy-1-[4-chlor-phenyl]-1.3-dimesityl-propanon-(3), 3-(p-chlorophenyl)-2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethylpropioiphenone $C_{27}H_{29}ClO_3$, Formel VII (X = Cl).

Opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1-[4-chlor-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{27}H_{29}ClO_3$ vom F: 134°.

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1-[4-chlor-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy, C. r.* **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson, Am. Soc.* **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1t(?)-[4-Chlor-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 102°) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Petroläther (*Fuson, Maynert, Shenk, Am. Soc.* **67** [1945] 1939, 1940).

Krystalle (aus Ae. + Bzl. + PAe.); F: 134—134,5°.

Beim Erhitzen sind geringe Mengen 2-[4-Chlor-phenyl]-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-vinylalkohol (F: 93° [E III 7 2241]) erhalten worden.

2-Hydroperoxy-3-oxo-1-[4-brom-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2-Hydroperoxy-1-[4-brom-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), 2-Hydroperoxy-1-[4-brom-phenyl]-1.3-dimesityl-propanon-(3), 3-(p-bromophenyl)-2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethylpropioiphenone $C_{27}H_{29}BrO_3$, Formel VII (X = Br).

Opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1-[4-brom-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{27}H_{29}BrO_3$ vom F: 127°.

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1-[4-brom-phenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy, C. r.* **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson, Am. Soc.* **72** [1950] 1637.

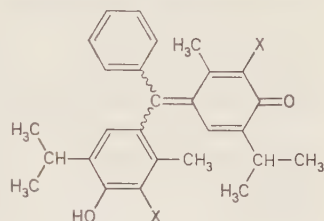
B. Durch Erwärmen von 1t(?)-[4-Brom-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 119°) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Petroläther (*Fuson, Maynert, Shenk, Am. Soc.* **67** [1945] 1939, 1941).

Krystalle (aus Ae. + Bzn.); F: 126,5—127°.

Phenyl-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-[4-oxo-2-methyl-5-isopropyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 1-Methyl-4-isopropyl-2-[4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzhydryliden]-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 4'-Hydroxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson, 4-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylbenzhydrylidene)-2-isopropyl-5-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{27}H_{30}O_2$, Formel VIII (X = H) (E II 250; dort auch als Thymolbenzein bezeichnet).

Dipolmoment: 6,8 D [ϵ ; Bzl.] (Elliott, Acree, J. Res. Bur. Stand. **23** [1939] 675, 680), 6,67 D [ϵ ; Dioxan] (Maryott, Acree, J. Res. Bur. Stand. **38** [1947] 505, 510). Elektrolytische Dissoziation in Methanol: Kolthoff, Geiss, Am. Soc. **60** [1938] 2516, 2518, **61** [1939] 330, 332; in Äthanol: Geiss, Kolthoff, Am. Soc. **62** [1940] 250.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten (Kolthoff, J. phys. Chem. **35** [1931] 1433, 1441). Über die Farbe von Lösungen in wss. HCl verschiedener Konzentration s. Ko.



VIII

Phenyl-[3-brom-4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-[3-brom-4-oxo-2-methyl-5-isopropyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-methan, 6-Brom-1-methyl-4-isopropyl-2-[3-brom-4-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzhydryliden]-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 3.3'-Di-brom-4'-hydroxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson, 2-bromo-4-(3-bromo-4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylbenzhydrylidene)-6-isopropyl-3-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{27}H_{28}Br_2O_2$, Formel VIII (X = Br) (E II 251; dort auch als Dibromthymolbenzein bezeichnet).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violette Lösung erhalten (Kolthoff, J. phys. Chem. **35** [1931] 1433, 1441). Über die Farbe von Lösungen in wss. HCl verschiedener Konzentration s. Ko.

12. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{32}O_2$

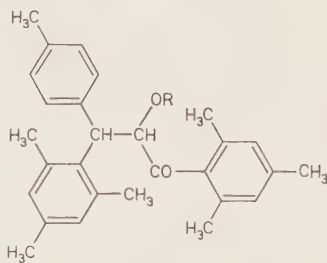
2-Hydroxy-3-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propan, 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3), 2-Hydroxy-1-p-tolyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-hydroxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-p-tolylpropiophenone $C_{28}H_{32}O_2$, Formel IX (R = H).

Opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3) $C_{28}H_{32}O_2$ vom F: 138° .

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3) (F: 131°) mit KI und Essigsäure (Fuson, Tan, Am. Soc. **70** [1948] 602, 605).

Krystalle (aus A.); F: $136-138^\circ$.

Bei der Hydrierung in Äthanol an Kupferoxyd-Chromoxyd bei $150/140$ ist 1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propandiol-(2.3) (F: 148°) erhalten worden (Fu., Tan, l. c. S. 605).



IX

2-Acetoxy-3-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propan, 2-Acetoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3), 2-Acetoxy-1-p-tolyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-acetoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-p-tolylpropiophenone $C_{30}H_{34}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

Opt.-inakt. 2-Acetoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3) $C_{30}H_{34}O_3$ vom F: 171° .

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3) (F: $136-138^\circ$) mit Acetanhydrid und Pyridin (Fuson, Tan, Am. Soc. **70** [1948] 602, 605).

Krystalle (aus A.); F: $170-171^\circ$.

2-Hydroperoxy-3-oxo-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propan, 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propanon-(3), 2-Hydroperoxy-1-*p*-tolyl-1.3-dimesityl-propanon-(3), 2-hydroperoxy-3-mesityl-2',4',6'-trimethyl-3-*p*-tolylpropioiphenone $C_{28}H_{32}O_3$, Formel IX ($R = OH$).

Opt.-inakt. **2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propanon-(3)** $C_{28}H_{32}O_3$ vom F: 131°.

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propanol-(3) angesehenen Verbindung vgl. *Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson*, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1*t*.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Benzol, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Benzol (*Fuson, Tan*, Am. Soc. **70** [1948] 602, 605).

Krystalle (aus Bzl. + Ae. + PAe.); F: 130,5–131,5°.

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{36}O_2$

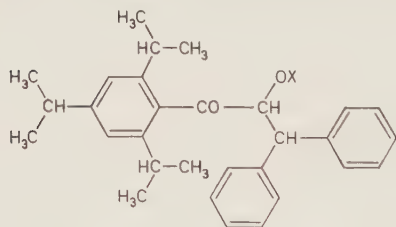
2-Hydroxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propan, 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanon-(3) $C_{30}H_{36}O_2$, Formel X ($X = H$).

(±)-2-Hydroperoxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanon-(3), (–)-2-hydroperoxy-2',4',6'-triisopropyl-3,3-diphenylpropioiphenone $C_{30}H_{36}O_3$, Formel X ($X = OH$).

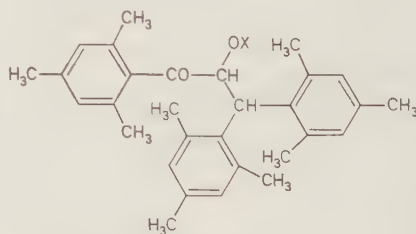
Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1993; *Fuson, Jackson*, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1*t*(?)-Phenyl-3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (F: 101°) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit wss. NH_4Cl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in wasserhaltigem Äther und Petroläther (*Fuson, Rachlin*, Am. Soc. **67** [1945] 2055).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 156° [Zers.].



X



XI

(±)-2-Hydroxy-3-oxo-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroxy-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-2-Hydroxy-1.1.3-trimesityl-propanon-(3), (–)-2-hydroxy-3,3-dimesityl-2',4',6'-trimethylpropioiphenone $C_{30}H_{36}O_2$, Formel XI ($X = H$).

B. Durch Behandeln von (±)-2-Hydroperoxy-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) mit KI und Essigsäure (*Fuson, Maynert, Shenk*, Am. Soc. **67** [1945] 1939, 1940).

Krystalle (aus A.) vom F: 132–133°, die sich bei kurzem Erhitzen mit wss. Äthanol in Nadeln vom F: 186–187° umwandeln.

(±)-2-Hydroperoxy-3-oxo-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, (±)-2-Hydroperoxy-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3), (±)-2-Hydroperoxy-1.1.3-trimesityl-propanon-(3), (+)-2-hydroperoxy-3,3-dimesityl-2',4',6'-trimethylpropioiphenone $C_{30}H_{36}O_3$, Formel XI (X = OH).

Bezüglich der Konstitution dieser ursprünglich als 2.3-Epidioxy-1.1.3-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanol-(3) formulierten Verbindung vgl. *Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1993; *Fuson*, *Jackson*, Am. Soc. **72** [1950] 1637.

B. Durch Erwärmen von 1.1.3-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesium-bromid in Äther, anschliessendes Behandeln mit Eis und wss. HCl und Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Reaktionsprodukts in Äther und Petroläther (*Fuson*, *Maynert*, *Shenk*, Am. Soc. **67** [1945] 1939, 1940).

Prismen (aus Ae. + Bzl. + PAe.); F: 153–154°.

Beim Erhitzen sind 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure und 2.2-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-vinylalkohol (F: 129,5° [E III 7 2296]) erhalten worden.

[Flock]

13. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_2$

3-Oxo-1-phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propin-(1), 1-Phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3) $C_{19}H_{12}O_2$, Formel I ($R = H$).

3-Oxo-1-phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propin-(1), 1-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3), 2'-methoxy-3-phenyl-1'-propiolonaphthone $C_{20}H_{14}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Methoxy-naphthalin mit Phenylpropiolsäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*v. Hornstein*, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern **3** [1923] 75, 76). Gelbe Nadeln (aus A.); F: 160°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, blau fluoreszierende Lösung erhalten.

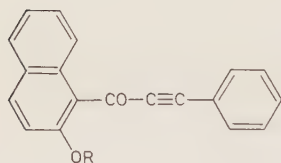
3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3) $C_{19}H_{12}O_2$, Formel II ($R = H$).

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)-1'-propiolonaphthone $C_{20}H_{14}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

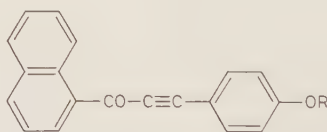
B. Durch Behandeln von Naphthalin mit [4-Methoxy-phenyl]-propiolsäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*v. Hornstein*, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern **3** [1923] 75, 76).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 118°.

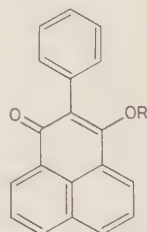
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene, grün fluoreszierende Lösung erhalten.



I



II



III

3-Oxo-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1), 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3), 3-(p-äthoxyphenyl)-1'-propiolonaphthone $C_{21}H_{16}O_2$, Formel II ($R = C_2H_5$).

B. Durch Behandeln von Naphthalin mit [4-Äthoxy-phenyl]-propiolsäure-chlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (*v. Hornstein*, Jb. phil. Fak. II Univ. Bern **3** [1923] 75, 77). Gelbe Nadeln (aus A.); F: 123°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelbe, nach einiger Zeit grün fluoreszierende Lösung erhalten.

3-Hydroxy-1-oxo-2-phenyl-phenalen, 3-Hydroxy-2-phenyl-phenalenon-(1) $C_{19}H_{12}O_2$, Formel III ($R = H$), s. E III 7 4291.

3-Methoxy-1-oxo-2-phenyl-phenalen, 3-Methoxy-2-phenyl-phenalenon-(1), 3-methoxy-2-phenylphenalen-1-one $C_{20}H_{14}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer äthanol. Lösung von 1.3-Dioxo-2-phenyl-2.3-dihydro-phenalen mit Dimethylsulfat und wss. NaOH (*Koelsch, Rosenwald*, Am. Soc. **59** [1937] 2166, 2169).

Gelbe Prismen (aus Eg.); F: 117–118°.

Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther ist 7-Methoxy-9-oxo-1.8-diphenyl-9.9a-dihydro-phenalen (F: 152° [E III 6 5950]), beim Behandeln mit Phenyl-lithium in Äther ist 3-Methoxy-1-oxo-2.9-diphenyl-phenalen erhalten worden.

3-Hydroxy-1-oxo-9-phenyl-phenalen, 3-Hydroxy-9-phenyl-phenalenon-(1) $C_{19}H_{12}O_2$, Formel IV (R = H), s. E III 7 4292.

3-Äthoxy-1-oxo-9-phenyl-phenalen, 3-Äthoxy-9-phenyl-phenalenon-(1), 3-ethoxy-9-phenylphenalen-1-one $C_{21}H_{16}O_2$, Formel IV (R = C_2H_5).

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 7-Äthoxy-9-oxo-1-phenyl-9.9a-dihydro-phenalen (F: 156–157° [E III 6 5838]) mit Benzochinon-(1.4) in Benzol (Koelsch, Rosenwald, J. org. Chem. 3 [1938] 462).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 153–154°.

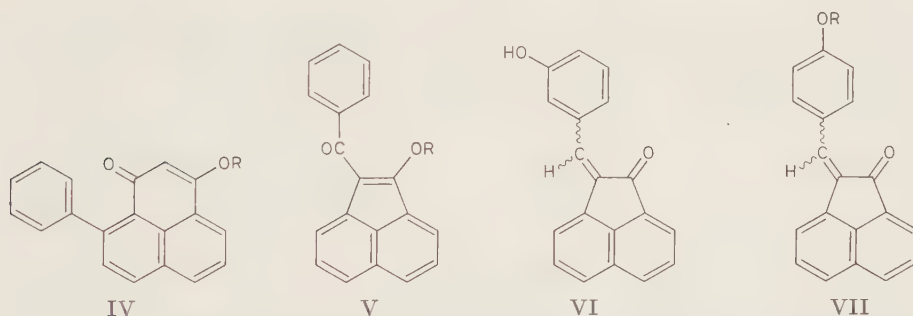
Beim Erhitzen mit Essigsäure und wss. HBr (40 %ig) entsteht 1.3-Dioxo-4-phenyl-2.3-dihydro-phenalen.

2-Hydroxy-1-benzoyl-acenaphthylen, Phenyl-[2-hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton $C_{19}H_{12}O_2$, Formel V (R = H), s. E III 7 4292.

2-Acetoxy-1-benzoyl-acenaphthylen, Phenyl-[2-acetoxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton, 2-acetoxyacenaphthylen-1-yl phenyl ketone $C_{21}H_{14}O_3$, Formel V (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von Phenyl-[2-hydroxy-acenaphthylenyl-(1)]-keton (E III 7 4292) mit Acetylchlorid und Pyridin (Ghigi, B. 73 [1940] 677, 683, 698).

Gelbe Blättchen (aus A.); F: 163°.



2-Oxo-1-[3-hydroxy-benzyliden]-acenaphthen, 1-[3-Hydroxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2), 2-(3-hydroxybenzylidene)acenaphthen-1-one $C_{19}H_{12}O_2$, Formel VI.

1-[3-Hydroxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2) $C_{19}H_{12}O_2$ vom F: 192°.

B. Durch Behandeln von Acenaphthenon-(1) mit 3-Hydroxy-benzaldehyd und äthanol. KOH (Sircar, Gopalan, J. Indian chem. Soc. 9 [1932] 639, 648).

Gelbliche Tafeln (aus wss. A.); F: 191–192°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotgelbe Lösung erhalten.

2-Oxo-1-[4-hydroxy-benzyliden]-acenaphthen, 1-[4-Hydroxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2) $C_{19}H_{12}O_2$, Formel VII (R = H).

2-Oxo-1-[4-methoxy-benzyliden]-acenaphthen, 1-[4-Methoxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2), 2-(4-methoxybenzylidene)acenaphthen-1-one $C_{20}H_{14}O_2$, Formel VII (R = CH_3) (vgl. E II 252).

1-[4-Methoxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2) $C_{20}H_{14}O_2$ vom F: 127°.

B. Durch Behandeln von Acenaphthenon-(1) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und äthanol. KOH (Sircar, Gopalan, J. Indian chem. Soc. 9 [1932] 639, 646).

Gelbe Krystalle (aus A. + W.); F: 126,5–127°. In Chloroform und Benzol leicht löslich, in Essigsäure und Äther schwer löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$

9-Hydroxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron, 10-hydroxy-10-phenylanthrone $C_{20}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H) (H 215; E I 592; E II 252).

B. Durch Erwärmen von 10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen mit $Na_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (Blicke, Warzynski, Am. Soc. **62** [1940] 3191, 3192).

Krystalle (aus Eg. oder aus Bzl.) (Bl., Wa.; Dufraisie, Étienne, Rigaudy, Bl. **1948** 804, 809); F: 217° (Du., Ét., Ri.), 215° (Julian, Cole, Am. Soc. **57** [1935] 1607, 1610), $211-212^\circ$ (Bl., Wa.). UV-Spektrum (Ae.; λ_{max} : 274 m μ): Du., Ét., Ri., l. c. S. 808, 811.

Bei 20-stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid in Benzol entsteht 10-Chlor-10-phenyl-anthron (Bl., Wa.). Beim Erwärmen mit Phenol unter Zusatz von Schwefelsäure bildet sich 10-Phenyl-10-[4-hydroxy-phenyl]-anthron (Bl., Wa.; vgl. H 215).

9-Methoxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Methoxy-10-phenyl-anthron, 10-methoxy-10-phenylanthrone $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = CH_3) (H 215; E II 252).

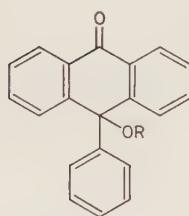
B. Durch Erwärmen von 10-Methoxy-10-phenyl-anthron-phenylimin mit methanol. HCl (Julian, Cole, Schroeder, Am. Soc. **71** [1949] 2368).

F: $169-171^\circ$.

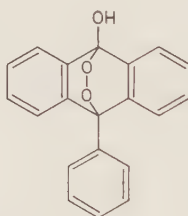
9-Acetoxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Acetoxy-10-phenyl-anthron, 10-acetoxy-10-phenylanthrone $C_{22}H_{16}O_3$, Formel VIII (R = $CO-CH_3$) (H 216).

B. Durch Erwärmen von 10-Chlor-10-phenyl-anthron mit Silberacetat in Benzol (Blicke, Warzynski, Am. Soc. **62** [1940] 3191, 3193).

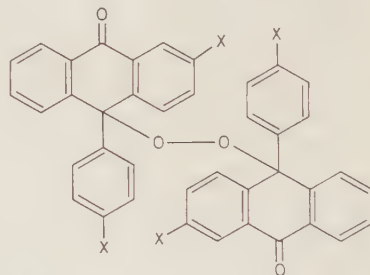
Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: $196-198^\circ$.



VIII



IX



X

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-phenyl-anthron, 10-hydroperoxy-10-phenylanthrone $C_{20}H_{14}O_3$, Formel VIII (R = OH), und **10-Hydroxy-9-phenyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxo-anthracen, 10-Phenyl-10H-9.10-epidioxo-anthracenol-(9), 10-phenyl-9.10-epidioxoanthracen-9(10H)-ol** $C_{20}H_{14}O_3$, Formel IX.

Die nachstehend beschriebene Verbindung ist nach Dufraisie, Étienne, Rigaudy (Bl. **1948** 804) als 10-Hydroperoxy-10-phenyl-anthron zu formulieren.

B. Durch Einleiten von Sauerstoff in alkal. wss. Lösungen oder äther. Lösungen von 10-Phenyl-anthrol-(9) [E III 7 2808] (Du., Ét., Ri., l. c. S. 809). Durch Behandeln von 10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen mit Methylmagnesiumbromid in Äther und Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts (Du., Ét., Ri., l. c. S. 809; vgl. Julian, Cole, Diemer, Am. Soc. **67** [1945] 1721, 1723). Durch Behandeln von 10-Chlor-10-phenyl-anthron mit wss. H_2O_2 und Aceton und Versetzen der Reaktionslösung mit wss. NaOH (Du., Ét., Ri.).

Krystalle (aus Ae. + Bzn.); F: $180-181^\circ$ [Block] (Du., Ét., Ri.), $179-181^\circ$ (Ju., Cole, Die.). UV-Spektrum (Ae.; λ_{max} : 275 m μ): Du., Ét., Ri., l. c. S. 808, 811.

Beim Erhitzen auf 180° bilden sich Anthrachinon, Phenol und 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron (Du., Ét., Ri.; s. a. Ju., Cole, Die.). Bildung von 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron bei der Hydrierung in Äthanol an Raney-Nickel: Ju., Cole, Die.

9-Methylperoxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Methylperoxy-10-phenyl-anthron, 10-(methylperoxy)-10-phenylanthrone $C_{21}H_{16}O_3$, Formel VIII (R = OCH_3).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 10-Hydroperoxy-10-phenyl-anthron in Methanol und Äther mit Dimethylsulfat und methanol. KOH (*Dufraisse, Étienne, Rigaudy*, Bl. **1948** 804, 810).

Krystalle (aus Me.); F: 149—150° [Block]. UV-Spektrum (Ae; $\lambda_{\max}$: 275 m μ): *Du., Ét., Ri.*, l. c. S. 808, 811.

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 170° bilden sich 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron sowie geringe Mengen Phenol und Formaldehyd.

Bis-[10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd, 10,10'-dioxybis(10-phenyl-anthrone) $C_{40}H_{26}O_4$, Formel X (X = H).

B. Aus 10-Chlor-10-phenyl-anthron durch Behandeln einer Lösung in Aceton mit Jod und anschliessend mit Luft sowie durch Behandeln einer Lösung in Benzol mit Quecksilber unter Einleiten von Sauerstoff (*Rigaudy*, C. r. **226** [1948] 1911; vgl. H 7 530). In geringer Menge neben 10-Hydroperoxy-10-phenyl-anthron beim Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung von 10-Phenyl-anthrol-(9) [E III 7 2808] (*Dufraisse, Étienne, Rigaudy*, Bl. **1948** 804, 809). Aus 10-Phenyl-anthron bei 3-monatiger Bestrahlung mit Sonnenlicht an der Luft (*Schönberg, Mustafa*, Soc. **1945** 657, 659).

Krystalle; F: 290° [Block] (*Ri.*).

4.5-Dichlor-9-methoxy-10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, 1.8-Dichlor-10-methoxy-10-phenyl-anthron, 1,8-dichloro-10-methoxy-10-phenylanthrone $C_{21}H_{14}Cl_2O_2$, Formel XI.

B. Durch Erwärmen von 1.8-Dichlor-10-brom-10-phenyl-anthron mit Methanol und $CaCO_3$ (*Barnett, Hewett*, Soc. **1932** 506, 508).

Krystalle (aus Bzl. + Cyclohexan); F: 237°.

($\pm$)-3-Chlor-9-hydroxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-2-Chlor-10-hydroxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron, ($\pm$)-2-chloro-10-(p-chlorophenyl)-10-hydroxy-anthrone $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$, Formel XII (R = H).

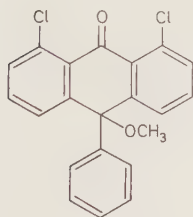
In dem H 216 als 2-Chlor-10-hydroxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron beschriebenen Präparat (F: 156°) hat unreines 1.2-Bis-[4-chlor-benzoyl]-benzol (E III 7 4298) vorgelegen (*Blicke, Patelski*, Am. Soc. **58** [1936] 273).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von ($\pm$)-2-Chlor-10-[4-chlor-phenyl]-anthron in Essigsäure mit $Na_2Cr_2O_7$ in Wasser (*Bl., Pa.*).

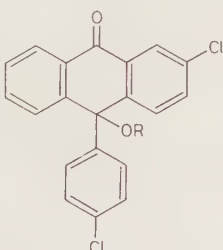
Krystalle (aus Eg.); F: 223—224°.

Beim Einleiten von HCl in ein heisses Gemisch mit Acetylchlorid entsteht 2.10-Dichlor-10-[4-chlor-phenyl]-anthron.

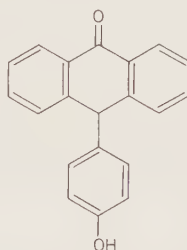
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violettrote Lösung erhalten.



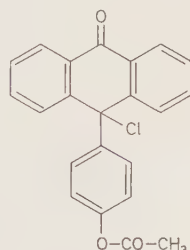
XI



XII



XIII



XIV

($\pm$)-3-Chlor-9-methoxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, ($\pm$)-2-Chlor-10-methoxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron, ($\pm$)-2-chloro-10-(p-chlorophenyl)-10-methoxy-anthrone $C_{21}H_{14}Cl_2O_2$, Formel XII (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2.10-Dichlor-10-[4-chlor-phenyl]-anthron mit Methanol (*Blicke, Patelski*, Am. Soc. **58** [1936] 273, 275). Durch Einleiten von HCl in eine Suspension von ($\pm$)-2-Chlor-10-hydroxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron in Methanol (*Bl., Pa.*, l. c. S. 275).

Krystalle (aus Eg.); F: 165—166°.

Bis-[3-chlor-10-oxo-9-(4-chlor-phenyl)-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd, 10,10'-dioxy-*bis*[2-chloro-10-(p-chlorophenyl)anthrone] $C_{40}H_{22}Cl_4O_4$, Formel X (X = Cl).

Opt.-inakt. Bis-[3-chlor-10-oxo-9-(4-chlor-phenyl)-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd $C_{40}H_{22}Cl_4O_4$ vom F: 255 – 265°.

B. Aus 3-Chlor-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-9.10-dihydro-anthryl-(9) (E III 7 2811) bei der Einwirkung von Luft auf eine Lösung in Benzol (*Blicke, Patelski, Am. Soc. 58* [1936] 273, 275).

Krystalle (aus A. + E.); F: 255 – 265° [Zers.].

10-Oxo-9-[4-hydroxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[4-Hydroxy-phenyl]-anthron $C_{20}H_{14}O_2$, Formel XIII.

9-Chlor-10-oxo-9-[4-acetoxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Chlor-10-[4-acetoxy-phenyl]-anthron, 10-(p-acetoxyphenyl)-10-chloroanthrone $C_{22}H_{15}ClO_3$, Formel XIV.

B. Durch Einleiten von HCl in eine heisse Suspension von 10-Hydroxy-10-[4-acetoxy-phenyl]-anthron in Acetylchlorid und Benzol (*Blicke, Warzynski, Am. Soc. 62* [1940] 3191, 3193).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 187 – 189°.

Lösungen in Benzol färben sich beim Schütteln mit feinverteiltem Silber rot (Bildung von 10-Oxo-9-[4-acetoxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthryl-(9)-Radikalen) und werden bei anschliessendem Behandeln mit Luft hellgelb (Bildung von Bis-[10-oxo-9-(4-acetoxy-phenyl)-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd).

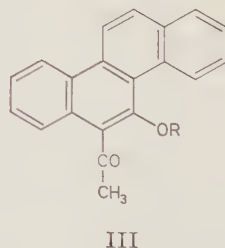
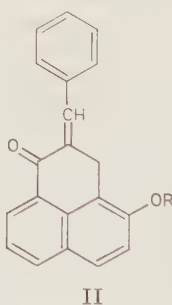
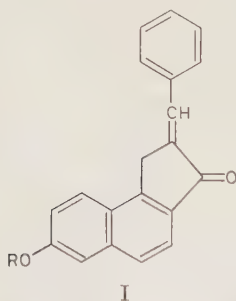
7-Hydroxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Hydroxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 7-Hydroxy-2-benzyliden-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3) $C_{20}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 7-Methoxy-2-benzyliden-1.2-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(3), 2-benzylidene-7-methoxy-1,2-dihydro-3H-cyclopenta[a]naphthalen-3-one $C_{21}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH₃).

7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin $C_{21}H_{16}O_2$ vom F: 198°.

B. Durch kurzes Erwärmen von 7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin mit Benzaldehyd und äthanol. KOH (*Billeter, Miescher, Helv. 29* [1946] 859, 866).

Krystalle (aus A.); F: 195 – 198° [korr.].



4-Hydroxy-1-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen, 4-Hydroxy-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) $C_{20}H_{14}O_2$, Formel II (R = H).

4-Methoxy-1-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen, 4-Methoxy-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1), 2-benzylidene-4-methoxy-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{21}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH₃).

4-Methoxy-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) $C_{21}H_{16}O_2$ vom F: 173°.

B. Durch 20-stdg. Behandeln von 4-Methoxy-2.3-dihydro-phenalenon-(1) mit Benzaldehyd und äthanol. KOH (*Badger, Carruthers, Cook, Soc. 1949* 1768, 1770).

Orangerote Prismen (aus Bzl. + PAe.); F: 172 – 173°.

5-Hydroxy-6-acetyl-chrysen, 1-[5-Hydroxy-chrysenyl-(6)]-äthanon-(1), Methyl-[5-hydroxy-chrysenyl-(6)]-keton $C_{20}H_{14}O_2$, Formel III ($R = H$).

5-Acetoxy-6-acetyl-chrysen, 1-[5-Acetoxy-chrysenyl-(6)]-äthanon-(1), Methyl-[5-acetoxy-chrysenyl-(6)]-keton, 5-acetoxychrysen-6-yl methyl ketone $C_{22}H_{16}O_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$).

Eine Verbindung (Prismen [aus Bzl.]; F: 209—211° [Zers.]; in äthanol. Alkalilauge mit gelber Farbe löslich), der möglicherweise diese Konstitution zukommt, ist neben 5-Acetoxy-chrysen beim Erhitzen von [2-(Naphthyl-(2))-phenyl]-essigsäure mit Acetanhydrid, Essigsäure und $ZnCl_2$ erhalten worden (Cook, Schoental, Soc. 1945 288, 291).

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$

Seite 1689. Nach Zeile 10 v. o. ist der folgende Artikel einzufügen:

3-Oxo-1.3-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{21}H_{16}O_2$ und **2-Hydroxy-2.4-diphenyl-2H-chromen, 2.4-Diphenyl-2H-chromenol-(2)** $C_{21}H_{16}O_2$.

a) **1c.3-Diphenyl-1f-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)**, Formel I.

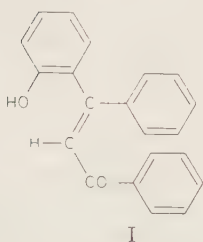
B. Aus dem unter b) beschriebenen Isomeren bei langsamem Erhitzen (Geissman, Baumgarten, Am. Soc. 65 [1943] 2135).

Gelbe Krystalle; F: 136—138°.

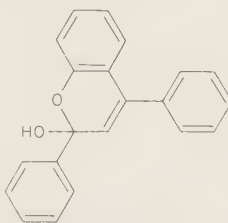
b) **(±)-2.4-Diphenyl-2H-chromenol-(2)**, Formel II.

B. Beim Behandeln einer Lösung von 2.4-Diphenyl-chromenylium-tetra- α -chloroferrat(III) (s. E II 17 165 im Artikel „2-Oxy-2.4-diphenyl-1.2-chromen“) in Aceton mit Wasser (Geissman, Baumgarten, Am. Soc. 65 [1943] 2135).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 68—71°.



I



II

2-Methoxy-3-oxo-1.1.3-triphenyl-propen-(1), 2-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3), 2-methoxy-3,3-diphenylacrylophenone $C_{22}H_{18}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Durch allmähliches Eintragen von wss. NaOH in eine methanol. Lösung von 1.1.3-Triphenyl-propandion(2.3) und Schütteln der (roten) Reaktionslösung mit Dimethylsulfat bis zur Entfärbung (Kohler, Weiner, Am. Soc. 56 [1934] 434, 436).

Krystalle (aus Me.); F: 103—104°.

3-Oxo-2.3-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 2.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-(o-hydroxyphenyl)-2-phenylacrylophenone $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VI, und **2-Hydroxy-2.3-diphenyl-2H-chromen, 2.3-Diphenyl-2H-chromenol-(2), 2,3-diphenyl-2H-chromen-2-ol** $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VII.

Über zwei als 2.3-Diphenyl-1c-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) („cis-2-Oxy- α -phenyl-chalkon“) und als 2.3-Diphenyl-1f-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) („trans-2-Oxy- α -phenyl-chalkon“) angesehene Präparate s. E II 253.

(±)-2.3-Diphenyl-2H-chromenol-(2) $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VII (H 17 144; E I 17 85; E II 17 165).

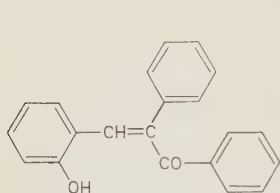
Diese Verbindung hat wahrscheinlich auch in einem von Hill (Soc. 1936 806) als 2.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) angesehenen, aus Desoxybenzoin und Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von Piperidin erhaltenen Präparat (Krystalle [aus A.]; F: 129°) vorgelegen (Hopf, Le Fèvre, Soc. 1938 1582).

B. Durch 3-tägiges Behandeln von Desoxybenzoin mit Salicylaldehyd in Äthanol unter Zusatz von Piperidin (Hopf, Le Fèvre; vgl. E II 17 165). Durch Schütteln einer

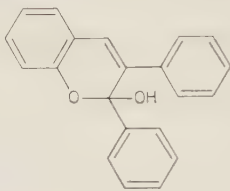
Suspension von 2,3-Diphenyl-chromenylium-tetrachloroferrat (III) (s. H 17 145 im Artikel 2-Oxy-2,3-diphenyl-[1,2-chromen]) in Äthanol mit kaltem Wasser (*Geissman, Baumgarten*, Am. Soc. **65** [1943] 2135; vgl. H 17 144) sowie durch Erhitzen von 2,3-Diphenyl-chromenylium-perchlorat (E II 17 165; dort als 2,3-Diphenyl-benzopyrylium-perchlorat bezeichnet) mit Natriumacetat und Wasser (*Hill, Melhuish*, Soc. **1935** 1161, 1164).

Krystalle (aus PAe. oder aus Ae. + Bzn.); F: 125–126° (*Hill, Me.*), 124° (*Hopf, Le Fè.*), 122–122,5° (*Gei., Bau.*). Dipolmoment (ϵ ; Bzl.): 1,7 D (*Hopf, Le Fè.*).

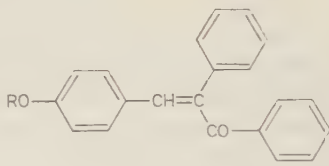
Überführung in ein Pikrat (gelbes Pulver; Zers. bei ca. 235°): *Hopf, Le Fè.*



VI



VII



VIII

3-Oxo-2,3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1), 2,3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VIII (R = H) (vgl. E I 593).

3-Oxo-2,3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 3-(p-methoxyphenyl)-2-phenylacrylophenone $C_{22}H_{18}O_2$, Formel VIII (R = CH₃).

a) **2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)** $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 113° (H 217; E I 593).

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 1-Chlor-2,3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (H 213; E I 591) mit Piperidin in Benzol (*Dilthey, Steinborn*, J. pr. [2] **133** [1932] 219, 226).

F: 113°.

b) **2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3)** $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 88° (H 217).

B. Durch kurzes Erwärmen von opt.-inakt. 1-Piperidino-2,3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) (F: 149°) in Essigsäure auf 50–60° (*Dilthey, Steinborn*, J. pr. [2] **133** [1932] 219, 225, 252).

Krystalle (aus A.); F: 88°.

1-Oxo-2,3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2), 2,3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-hydroxy-2,3-diphenylacrylophenone $C_{21}H_{16}O_2$, Formel IX (R = H).

2,3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{21}H_{16}O_2$ vom F: 192°.

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3-Piperidino-2,3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) (F: 155–157°) in Essigsäure auf Siedetemperatur (*Dilthey, Schneider-Windmüller*, J. pr. [2] **159** [1942] 273, 287).

Krystalle (aus Me.); F: 191–192°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten.

1-Oxo-2,3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2), 2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-methoxy-2,3-diphenylacrylophenone $C_{22}H_{18}O_2$, Formel IX (R = CH₃).

2,3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 91°.

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Benzaldehyd und Piperidin und Erhitzen des Reaktionsprodukts in Essigsäure (*Dilthey, Schneider-Windmüller*, J. pr. [2] **159** [1942] 273, 288).

Nadeln (aus Me.); F: 90–91°.

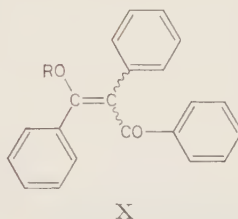
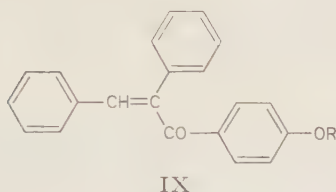
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine orangerote Färbung auf.

1-Oxo-2.3-diphenyl-1-[4-acetoxy-phenyl]-propen-(2), 2.3-Diphenyl-1-[4-acetoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1), 4'-acetoxy-2.3-diphenylacrylophenone $C_{23}H_{18}O_3$, Formel IX ($R = CO-CH_3$).

2.3-Diphenyl-1-[4-acetoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) $C_{23}H_{18}O_3$ vom F: 123° .

B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 3-Piperidino-2.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) (F: $155-157^\circ$) mit Acetanhydrid (*Dilthey, Schneider-Windmüller*, J. pr. [2] **159** [1942] 273, 288).

Krystalle (aus Me.); F: $122-123^\circ$.



1-Hydroxy-3-oxo-1.2.3-triphenyl-propen-(1), 1-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) $C_{21}H_{16}O_2$, Formel X ($R = H$), s. E III 7 4307.

1-Äthoxycarbonyloxy-3-oxo-1.2.3-triphenyl-propen-(1), Kohlensäure-äthylester-[3-oxo-1.2.3-triphenyl-propenylester], 1-Äthoxycarbonyloxy-1.2.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3), carbonic acid ethyl ester 3-oxo-1,2,3-triphenylprop-1-enyl ester $C_{24}H_{20}O_4$, Formel X ($R = CO-OC_2H_5$).

1-Äthoxycarbonyloxy-1.2.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) $C_{24}H_{20}O_4$ vom F: 140° .

B. Durch Behandeln von 1.2.3-Triphenyl-propandion-(1.3) mit $NaNH_2$ in Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Chlorameisensäure-äthylester (*Adickes, Meister*, B. **68** [1935] 2191, 2203).

Krystalle (aus A.); F: $139-140^\circ$. In Benzol, Chloroform, warmem Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Äther schwer löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Beim Behandeln mit wss. Alkalilauge wird 1.2.3-Triphenyl-propandion-(1.3) erhalten.

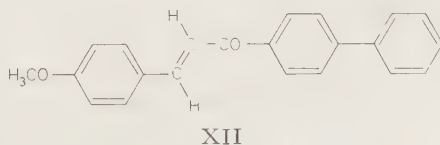
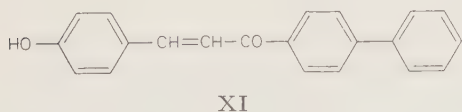
3-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1)-on-(3), 4-Hydroxy-4'-phenyl-chalkon $C_{21}H_{16}O_2$, Formel XI.

3-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1), 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-4'-phenyl-chalkon, 4-methoxy-4'-phenyl-chalcone $C_{22}H_{18}O_2$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1)-on-(3) $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 146° , vermutlich **1f-[4-Methoxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propen-(1)-on-(3), 4-Methoxy-4'-phenyl-trans-chalkon**, Formel XII (E II 253).

Krystalle (aus Bzl.); F: 146° (*Bachmann, Wiselogle*, Am. Soc. **56** [1934] 1559).

Bei 20-stdg. Behandeln einer Lösung in Aceton und Äthanol mit wss. H_2O_2 und wss. KOH bei 5° ist 1.2-Epoxy-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[biphenyl-(4)]-propanon-(3) (F: 158° bis 161° [Zers.]) erhalten worden.



4'-Hydroxy-4-benzoyl-stilben, 4-[4-Hydroxy-styryl]-benzophenon $C_{21}H_{16}O_2$, Formel I.

2-Nitro-4'-methoxy-4-benzoyl-stilben, 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzophenon, 4-(4-methoxystyryl)-3-nitrobenzophenone $C_{22}H_{17}NO_4$.

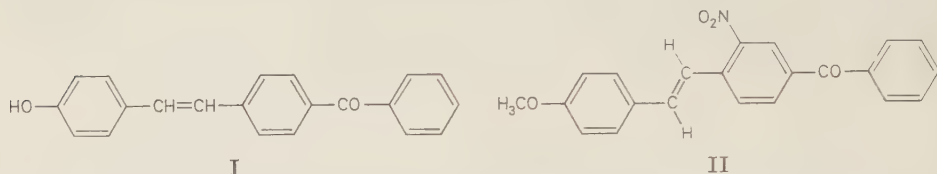
3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzophenon $C_{22}H_{17}NO_4$ vom F: 156° , vermutlich **3-Nitro-4-[4-methoxy-trans-styryl]-benzophenon**, Formel II.

B. Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzophenon mit 4-Methoxy-benzaldehyd

unter Zusatz von Piperidin auf 150–160° (*Chardonnens, Venetz, Helv. 22* [1939] 822, 827).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 156°. In Benzol leicht löslich, in Äthanol löslich, in Äther fast unlöslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine anfangs rote, später rotbraune Lösung erhalten.



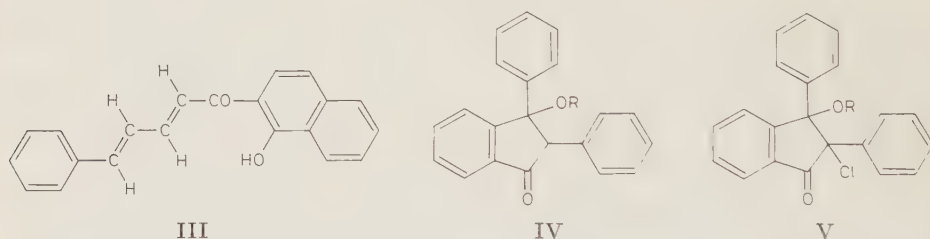
5-Oxo-1-phenyl-5-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentadien-(1.3), 1-Phenyl-5-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentadien-(1.3)-on-(5), 1'-hydroxy-5-phenyl-2'-penta-2,4-dienonaphthone $C_{21}H_{16}O_2$.

1t-Phenyl-5-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentadien-(1.3)-on-(5) $C_{21}H_{16}O_2$ vom F: 154°, vermutlich **1t-Phenyl-5-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentadien-(1.3t)-on-(5)**, Formel III.

B. Durch Behandeln von 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit *trans*-Zimt=aldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Cheema, Gulati, Venkataraman, Soc. 1932* 925, 928).

Orangefarbene Prismen (aus A.); F: 154°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote, beim Behandeln mit $FeCl_3$ in äthanol. Lösung tritt eine orangebraune Färbung auf.



1-Hydroxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) $C_{21}H_{16}O_2$, Formel IV (R = H).

1-Isopropoxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 1-Isopropoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 3-isopropoxy-2,3-diphenylindan-1-one $C_{24}H_{22}O_2$, Formel IV (R = $CH(CH_3)_2$).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus PAe. + Bzl.]; F: 127–128°; durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Eintragen der [grünen] Lösung in Wasser in 2.3-Diphenyl-indenon-(1) überführbar) ist neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-indenon-(1) mit KOH und Isopropyl=alkohol auf Siedetemperatur erhalten worden (*Allen, Van Allan, Am. Soc. 70* [1948] 2069, 2071; s. dagegen *Banchetti, G. 81* [1951] 419, 422, 425).

2-Chlor-1-hydroxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 2-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 2-chloro-3-hydroxy-2,3-diphenylindan-1-one $C_{21}H_{15}ClO_2$, Formel V (R = H).

Opt.-inakt. **2-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-indanon-(3)** $C_{21}H_{15}ClO_2$ vom F: 196°.

B. Durch Behandeln von Lösungen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanone-(3) (F: 176° bzw. F: 136°) in warmem Aceton mit heissem Wasser (*de Fazi, Banchetti, G. 76* [1946] 283, 290, 293).

Prismen (aus wss. A.); F: 194–196° [Kofler-App.].

Beim Behandeln einer Lösung in Aceton mit wss. NaOH entsteht 1.2-Epoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

2-Chlor-1-methoxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 2-Chlor-1-methoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 2-chloro-3-methoxy-2,3-diphenylindan-1-one $C_{22}H_{17}ClO_2$, Formel V ($R = CH_3$).

a) **Opt.-inakt. 2-Chlor-1-methoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3)** $C_{22}H_{17}ClO_2$ vom F: 170° .

B. Durch Erwärmen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanon-(3) (F: 176° bzw. F: 136°) mit Methanol (*de Fazi, Banchetti, G. 76 [1946] 283, 295*).

Blättchen (aus Me.); F: 170° .

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

b) **Opt.-inakt. 2-Chlor-1-methoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3)** $C_{22}H_{17}ClO_2$ vom F: 131° .

B. Neben dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanon-(3) (F: 176° bzw. F: 136°) mit methanol. KOH (*de Fazi, Banchetti, G. 76 [1946] 283, 291, 295*).

F: $129-131^\circ$.

2-Chlor-1-äthoxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 2-Chlor-1-äthoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 2-chloro-3-ethoxy-2,3-diphenylindan-1-one $C_{23}H_{19}ClO_2$, Formel V ($R = C_2H_5$).

Opt.-inakt. 2-Chlor-1-äthoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) $C_{23}H_{19}ClO_2$ vom F: 163° .

B. Durch Erwärmen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanon-(3) (F: 176° bzw. F: 136°) mit Äthanol (*de Fazi, Banchetti, G. 76 [1946] 283, 288, 292, 294*).

Krystalle (durch Sublimation); F: $162-163^\circ$ [Kofler-App.] (*de Fazi, Ba., l. c. S. 294*).

Am Licht färben sich die Krystalle gelb, Lösungen in Benzol orangegelb.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

2-Chlor-1-benzyloxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 2-Chlor-1-benzyloxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 3-(benzyloxy)-2-chloro-2,3-diphenylindan-1-one $C_{28}H_{21}ClO_2$, Formel VI.

Opt.-inakt. 2-Chlor-1-benzyloxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) $C_{28}H_{21}ClO_2$ vom F: 163° .

B. Durch Erwärmen der beiden opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanon-(3) (F: 176° bzw. F: 136°) mit Benzylalkohol (*de Fazi, Banchetti, G. 76 [1946] 283, 288, 293, 295*).

Krystalle (aus A.); F: $162-163^\circ$ [Kofler-App.].

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

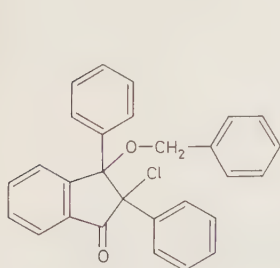
2-Chlor-1-acetoxy-3-oxo-1.2-diphenyl-indan, 2-Chlor-1-acetoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3), 3-acetoxy-2-chloro-2,3-diphenylindan-1-one $C_{23}H_{17}ClO_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

Opt.-inakt. 2-Chlor-1-acetoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) $C_{23}H_{17}ClO_3$ vom F: 159° .

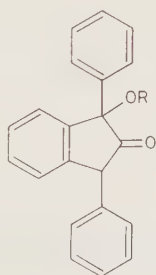
B. Durch Erhitzen von opt.-inakt. 1.2-Dichlor-1.2-diphenyl-indanon-(3) (F: 176°) mit Essigsäure und Silberacetat (*de Fazi, Banchetti, G. 76 [1946] 283, 292*).

Nadeln (aus Bzl. + Bzn.); F: $158-159^\circ$ [Kofler-App.].

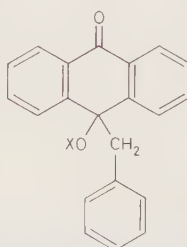
Beim Erwärmen mit äthanol. KOH ist 1.2-Epoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) erhalten worden.



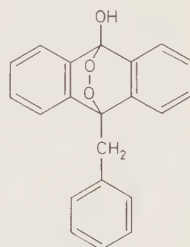
VI



VII



VIII



IX

1-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-indan, 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-indanon-(2), 1-hydroxy-1,3-diphenylindan-2-one $C_{21}H_{16}O_2$, Formel VII ($R = H$).

Opt.-inakt. 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) $C_{21}H_{16}O_2$ vom F: 226° .

B. Durch Behandeln von $(\pm)$ -1-Phenyl-indandion-(2.3) mit Phenylmagnesiumbromid in

Äther (*Ecary*, A. ch. [12] 3 [1948] 445, 456; s. a. *Koelsch*, Am. Soc. 58 [1936] 1321, 1324).

Krystalle (aus Eg.), F: 224—226° [Block; Zers.] (*Ec.*); Tafeln (aus A.), F: 195—200° [Zers.] (*Koe.*).

Beim Leiten von Luft durch eine Lösung in äthanol. KOH und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure entsteht 1.3-Diphenyl-isobenzofuran (*Ec.*, l. c. S. 461). Beim Erwärmen mit CrO₃ in Essigsäure bildet sich 1.2-Dibenzoyl-benzol (*Koe.*; *Ec.*, l. c. S. 456). Beim Behandeln einer Suspension in Essigsäure mit HI wird 1.3-Diphenyl-indanon-(2) (F: 169°) erhalten (*Koe.*; *Ec.*, l. c. S. 456). Beim Erwärmen mit Methyljodid und äthanol. KOH auf 60° unter Luftausschluss entsteht 3-Hydroxy-1-methyl-1.3-diphenyl-indanon-(2) (F: 130—132°) (*Ec.*, l. c. S. 457).

1-Methoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-indan, 1-Methoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2), 1-methoxy-1,3-diphenylindan-2-one C₂₂H₁₈O₂, Formel VII (R = CH₃).

Opt.-inakt. 1-Methoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) C₂₂H₁₈O₂ vom F: 150°.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) (F: 224° bis 226°) mit methanol. HCl (*Ecary*, A. ch. [12] 3 [1948] 445, 456).

Krystalle (aus Bzn.) (*Ec.*, A. ch. [12] 3 456). F: 145(?)—150° [Block] (*Ec.*, A. ch. [12] 3 456), 149—150° (*Ecary*, C. r. 224 [1947] 1504).

1-Äthoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-indan, 1-Äthoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2), 1-ethoxy-1,3-diphenylindan-2-one C₂₃H₂₀O₂, Formel VII (R = C₂H₅).

Opt.-inakt. 1-Äthoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) C₂₃H₂₀O₂ vom F: 133°.

B. Durch Behandeln von opt.-inakt. 1-Chlor-1.3-diphenyl-indanon-(2) (F: 174°) mit Äthanol (*Kohler*, *Weiner*, Am. Soc. 56 [1934] 434, 438).

Prismen (aus A.); F: 133°.

9-Hydroxy-10-oxo-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroxy-10-benzyl-anthron, 10-benzyl-10-hydroxyanthrone C₂₁H₁₆O₂, Formel VIII (X = H) (H 217; E I 593).

B. Durch Erhitzen einer Lösung von 9-Benzyl-anthracen in Essigsäure mit einer Lösung von CrO₃ in Wasser (*Bergmann*, *Fujise*, A. 480 [1930] 188, 192).

Krystalle (aus wss. A.); F: 145—146°.

9-Hydroperoxy-10-oxo-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Hydroperoxy-10-benzyl-anthron, 10-benzyl-10-hydroperoxyanthrone C₂₁H₁₆O₃, Formel VIII (X = OH), und

10-Hydroxy-9-benzyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxo-anthracen, 10-Benzyl-10H-9.10-epidioxo-anthracenol-(9), 10-benzyl-9,10-epidioxoanthracen-9(10H)-ol C₂₁H₁₆O₃, Formel IX.

Die nachstehend beschriebene Verbindung ist nach *Dufraisse*, *Étienne*, *Rigaudy* (Bl. 1948 804) als 10-Hydroperoxy-10-benzyl-anthron zu formulieren.

B. Durch Behandeln von 10-Methylen-anthron mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Einleiten von Sauerstoff in eine äther. Lösung des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts (*Julian*, *Magnani*, Am. Soc. 56 [1934] 2174, 2176). Durch Hydrierung von 10-Benzyliden-anthron in Aceton an Palladium und Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionslösung (*Julian*, *Cole*, Am. Soc. 57 [1935] 1607, 1610).

Krystalle (aus Ae. + PAe.) (*Ju.*, *Ma.*); F: 143—144° (*Ju.*, *Cole*).

Beim Erhitzen auf 170—180° bilden sich Anthrachinon, Benzylalkohol und Benzaldehyd (*Ju.*, *Ma.*; *Ju.*, *Cole*).

1-Oxo-3-methyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 1-Oxo-3-methyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 3-Methyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-2.3-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(1) C₂₁H₁₆O₂, Formel X (R = H).

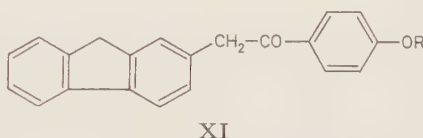
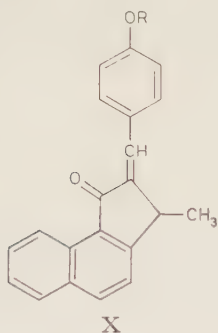
1-Oxo-3-methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin, 1-Oxo-3-methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden, 3-Methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-2.3-dihydro-cyclopenta[a]naphthalinon-(1), 2-(4-methoxybenzylidene)-3-methyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalen-1-one C₂₂H₁₈O₂, Formel X (R = CH₃).

(±)-1-Oxo-3-methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 148°.

B. Durch Behandeln von (±)-1-Oxo-3-methyl-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin mit 4-Methoxy-benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol (Pfeiffer *et al.*, Karrer-Festschr. [Basel 1949] S. 20, 29).

Grüngelbe Krystalle (aus Propanol-(1)); F: 147—148°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine kirschrote Färbung auf.



1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthan, 1-[4-Hydroxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1), [Fluorenyl-(2)-methyl]-[4-hydroxy-phenyl]-keton $C_{21}H_{16}O_2$, Formel XI (R = H).

1-Oxo-1-[4-methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthan, 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1), [Fluorenyl-(2)-methyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 2-(fluoren-2-yl)-4'-methoxyacetophenone $C_{22}H_{18}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

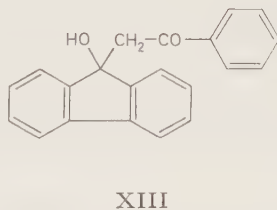
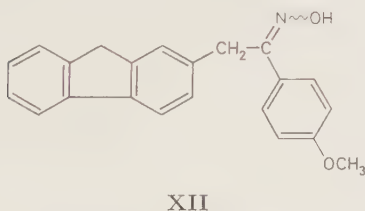
B. Durch Behandeln des aus [Fluorenyl-(2)]-essigsäure mit Hilfe von $SOCl_2$ hergestellten Säurechlorids mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Stephenson, Soc. 1949 655, 658).

Nadeln (aus wasserhaltigem Eg.); F: 183—184°.

1-Hydroxyimino-1-[4-methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthan, 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, [Fluorenyl-(2)-methyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton-oxim, 2-(fluoren-2-yl)-4'-methoxyacetophenone oxime $C_{22}H_{19}NO_2$, Formel XII.

B. Aus 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1) (Stephenson, Soc. 1949 655, 659).

Krystalle (aus A.); F: 197,5—199° [Zers.].



1-Oxo-1-phenyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthan, 1-Phenyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthanon-(1), [9-Hydroxy-fluorenyl-(9)-methyl]-phenyl-keton, 2-(9-hydroxyfluoren-9-yl)acetophenone $C_{21}H_{16}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von Fluoren-9(9) mit Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Benzol und anschliessend mit Acetophenon (Colonge, Bl. [5] 1 [1934] 1101, 1110, 1112).

Krystalle (aus Me.); F: 112°.

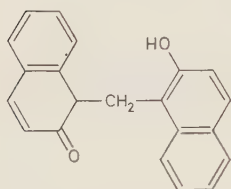
[2-Oxo-1,2-dihydro-naphthyl-(1)]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-1*H*-naphthalinon-(2) $C_{21}H_{16}O_2$, Formel I, s. Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan (E III 6 5882).

(±)-[1-Chlor-2-oxo-1,2-dihydro-naphthyl-(1)]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, (±)-1-Chlor-2-oxo-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1,2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Chlor-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1*H*-naphthalinon-(2), (±)-1-chloro-1-[(2-methoxy-1-naphthyl)methyl]naphthalen-2(1*H*)-one $C_{22}H_{17}ClO_2$, Formel II.

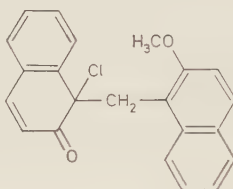
B. Durch Behandeln von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-naphthol-(2) in warmer wss.-äthanol. Natronlauge mit wss. NaOCl-Lösung (Shearing, Smiles, Soc. 1937 1931, 1935).

Gelbe Prismen (aus A.); F: 147°.

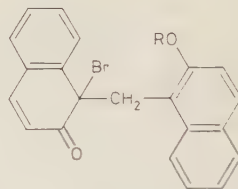
An der Luft erfolgt Rotfärbung.



I



II



III

(±)-[1-Brom-2-oxo-1,2-dihydro-naphthyl-(1)]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, (±)-1-Brom-2-oxo-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1,2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Brom-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1*H*-naphthalinon-(2), (±)-1-bromo-1-[(2-methoxy-1-naphthyl)methyl]naphthalen-2(1*H*)-one $C_{22}H_{17}BrO_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-naphthol-(2) in Natriumacetat enthaltender Essigsäure mit Brom (Shearing, Smiles, Soc. 1937 1931, 1935).

Gelbe Nadeln (aus Bzl. oder wss. Acn.); F: 155°.

Am Licht wenig beständig.

(±)-[1-Brom-2-oxo-1,2-dihydro-naphthyl-(1)]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-methan, (±)-1-Brom-2-oxo-1-[2-acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1,2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Brom-1-[2-acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1*H*-naphthalinon-(2), (±)-1-[(2-acetoxy-1-naphthyl)methyl]-1-bromonaphthalen-2(1*H*)-one $C_{23}H_{17}BrO_3$, Formel III (R = $CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Suspension von 1-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-naphthol-(2) in Natriumacetat enthaltender Essigsäure mit Brom (Shearing, Smiles, Soc. 1937 1931, 1935).

Gelbe Prismen (aus wss. Acn.); F: 127° [Zers.].

Beim Sättigen einer Lösung in Essigsäure mit HCl und Behandeln des nach 3 Tagen isolierten Reaktionsprodukts mit Alkalilauge ist [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-[6-brom-2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan erhalten worden.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$

3-Oxo-2,4-diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(1), 2,4-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{22}H_{18}O_2$, Formel IV (R = H) (vgl. E II 254).

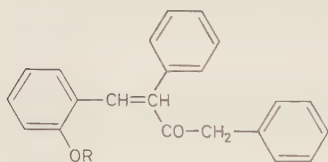
3-Oxo-2,4-diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1), 2,4-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3), 4-(o-methoxyphenyl)-1,3-diphenylbut-3-en-2-one $C_{23}H_{20}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

2,4-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) $C_{23}H_{20}O_2$ vom F: 139° (E II 254).

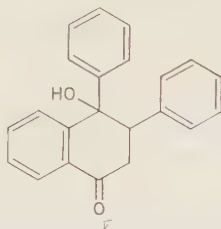
B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1-Piperidino-2,4-diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-

butanon-(3) (F: 140—142°) mit Essigsäure (*Dillhey, Quint*, J. pr. [2] **131** [1931] 1, 12).
F: 138—139°.

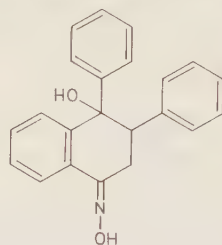
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten.



IV



V



VI

1-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Hydroxy-4-oxo-1.2-di-phenyl-tetralin, 4-Hydroxy-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-3,4-diphenyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{22}H_{18}O_2$, Formel V.

Opt.-inakt. 1-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-tetralin $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 207° (E II 255).

B. Durch Erwärmen von Naphthochinon-(1.4) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Smith, Hoehn*, Am. Soc. **61** [1939] 2619, 2623; vgl. E II 255).

Tafeln (aus $CHCl_3$ + A.); F: 207°.

Beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure sind 2-Benzoyl-benzoesäure, Benzoesäure und geringe Mengen 3.4-Diphenyl-naphthochinon-(1.2) erhalten worden (*Sm., Hoehn*; vgl. E II 255). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure enthaltender Essigsäure entsteht 3.4-Diphenyl-naphthol-(1).

1-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2-diphenyl-tetralin, 4-Hydroxy-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1)-oxim, 4-hydroxy-3,4-diphenyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one oxime $C_{22}H_{19}NO_2$, Formel VI.

Opt.-inakt. 1-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2-diphenyl-tetralin $C_{22}H_{19}NO_2$ vom F: 197°.

B. Aus dem im vorangehenden Artikel beschriebenen Keton (*Smith, Hoehn*, Am. Soc. **61** [1939] 2619, 2623).

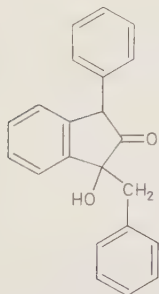
Tafeln (aus A.); F: 196—197°.

3-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-3-benzyl-indan, 3-Hydroxy-1-phenyl-3-benzyl-indanon-(2), 1-benzyl-1-hydroxy-3-phenylindan-2-one $C_{22}H_{18}O_2$, Formel VII.

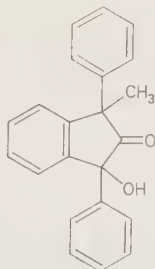
Opt.-inakt. 3-Hydroxy-1-phenyl-3-benzyl-indanon-(2) $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 157°.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-1-Phenyl-indandion-(2.3) mit Benzylmagnesiumchlorid in Diisopentyläther (*Koelsch*, Am. Soc. **58** [1936] 1321, 1324).

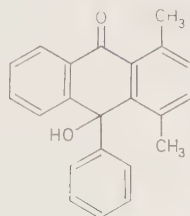
Kristalle; F: 155—157°.



VII



VIII



IX

3-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-1.3-diphenyl-indan, 3-Hydroxy-1-methyl-1.3-diphenyl-indan-on-(2), 1-hydroxy-3-methyl-1,3-diphenylindan-2-one $C_{22}H_{18}O_2$, Formel VIII.

Opt.-inakt. **3-Hydroxy-1-methyl-1.3-diphenyl-indanon-(2)** $C_{22}H_{18}O_2$ vom F: 132° .

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) (F: 224° bis 226° [Zers.]) mit äthanol. KOH und Methyljodid unter Luftausschluss (Ecary, A. ch. [12] 3 [1948] 445, 452, 457).

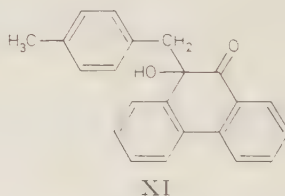
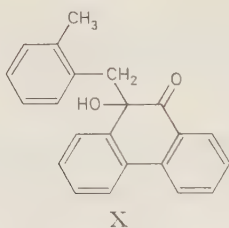
Kristalle (aus Bzn.); F: $130-132^\circ$ [Block].

(±)-9-Hydroxy-10-oxo-1.4-dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen, (±)-10-Hydroxy-1.4-dimethyl-10-phenyl-anthron, (+)-10-hydroxy-1.4-dimethyl-10-phenylanthrone $C_{22}H_{18}O_2$, Formel IX.

B. In geringer Menge beim Erwärmen einer Lösung von 1.4-Dimethyl-anthrachinon in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Scholl, Meyer, A. 512 [1934] 112, 116). Prismen (aus A.); F: 198° .

(±)-9-Hydroxy-10-oxo-9-[2-methyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren, (-)-10-Hydroxy-10-[2-methyl-benzyl]-10H-phenanthrenon-(9), (±)-10-Hydroxy-10-[2-methyl-benzyl]-phenanthron, (±)-10-hydroxy-10-(2-methylbenzyl)-9(10H)-phenanthrone $C_{23}H_{18}O_2$, Formel X.

Diese Konstitution kommt der E I 6 505 als 10-[2-Methyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) („Phenanthrenhydrochinon-mono-*o*-xylyläther“) beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{18}O_2$ (F: $148-149^\circ$) zu (Rubin, Zwitkowitz, J. org. Chem. 29 [1964] 2362, 2366).



(±)-9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren, (-)-10-Hydroxy-10-[4-methyl-benzyl]-10H-phenanthrenon-(9), (±)-10-Hydroxy-10-[4-methyl-benzyl]-phenanthron, (±)-10-hydroxy-10-(4-methylbenzyl)-9(10H)-phenanthrone $C_{23}H_{18}O_2$, Formel XI.

Diese Konstitution kommt der E I 6 505 als 10-[4-Methyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) („Phenanthrenhydrochinon-mono-*p*-xylyläther“) beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{18}O_2$ (F: $129-130^\circ$) zu (Rubin, Zwitkowitz, J. org. Chem. 29 [1964] 2362, 2364).

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O_2$

4-Hydroxy-1-oxo-1.3.4-triphenyl-penten-(2), 4-Hydroxy-1.3.4-triphenyl-penten-(2)-on-(1) $C_{23}H_{20}O_2$, Formel XII, und **5-Hydroxy-2-methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furan, 2-Methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5)** $C_{23}H_{20}O_2$, Formel XIII.

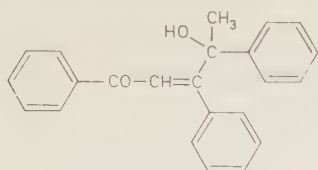
a) **(±)-4-Hydroxy-1.3.4-triphenyl-penten-(2)-on-(1), (+)-4-hydroxy-3,4-diphenyl-pent-2-enophenone** $C_{23}H_{20}O_2$, Formel XII.

Eine Verbindung dieser Konstitution hat nach Wenuš-Daniłowa, Pawłowa (Ž. obšč. Chim. 19 [1949] 1755, 1762, 1763; C. A. 1950 3472) in dem nachstehend beschriebenen Präparat (Öl) vorgelegen.

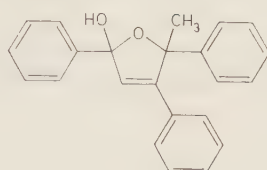
B. Neben 1.3.3-Triphenyl-pentin-(1)-on-(4) und 2-Methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (S. 1699) beim Erhitzen von opt.-inakt. 1.3.4-Triphenyl-pentin-(1)-diol-(3.4) (E III 6 5888) mit 20%ig. wss. Schwefelsäure (We.-Da., Pa.).

Bei der Destillation unter vermindertem Druck bilden sich Acetophenon und *trans*-Chalkon. Beim Erwärmen mit 40%ig. wss. Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in 2-Methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (S. 1699). Beim Erwärmen mit $KMnO_4$ in

Wasser sind Acetophenon, 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1), Benzoesäure und Phenylglyoxylsäure erhalten worden.



XII



XIII

b) Opt.-inakt. 2-Methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5), 5-methyl-2,4,5-triphenyl-2,5-dihydrofuran-2-ol $C_{23}H_{20}O_2$ vom F: 127° .

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von opt.-inakt. 1.3.4-Triphenyl-pentin-(1)-diol-(3.4) (E III 6 5888) mit 40%ig. wss. Schwefelsäure (Wenuš-Danilowa, Pawlowa, Ž. obšč. Chim. **19** [1949] 1755, 1762; C. A. **1950** 3472).

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: $125-127^\circ$. In Säuren mit orangegrüner Fluoreszenz löslich.

Tetrachloroaurat(III) $C_{23}H_{20}O_2 \cdot HAuCl_4$. Gelb; Zers. bei $171-176^\circ$.

Hexachloroplatinat(IV) $2C_{23}H_{20}O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarben; Zers. bei $171-173^\circ$.

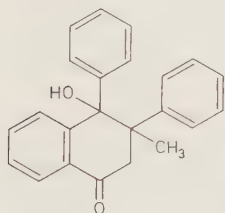
1-Hydroxy-4-oxo-2-methyl-1.2-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Hydroxy-4-oxo-2-methyl-1.2-diphenyl-tetralin, 4-Hydroxy-3-methyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{23}H_{20}O_2$, Formel I, und 1.4-Dihydroxy-2-methyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin, 2-Methyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-diol-(1.4) $C_{23}H_{20}O_2$, Formel II.

Opt.-inakt. 2-Methyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalindiol-(1.4), 2-methyl-1,2-diphenyl-1,2-dihydronaphthalene-1,4-diol $C_{23}H_{20}O_2$, Formel II, vom F: 190° .

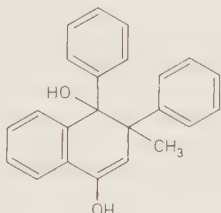
B. s. im folgenden Artikel.

Tafeln (aus E. + A.); F: $189-190^\circ$ (Crawford, Am. Soc. **63** [1941] 1070, 1071). In Aceton leicht löslich, in Benzol und Chloroform löslich.

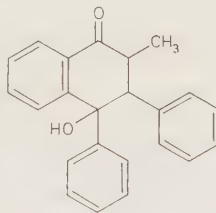
Beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure bilden sich 2-Benzoyl-benzoesäure und Acetophenon. Ein Oxim ist nicht erhalten worden.



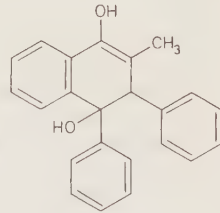
I



II



III



IV

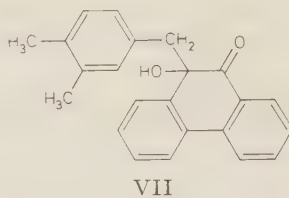
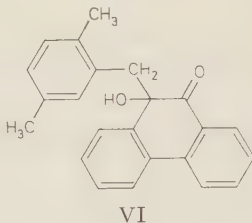
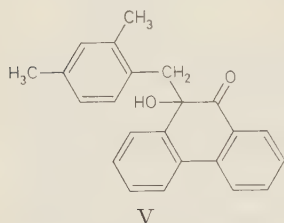
4-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-3.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-3.4-diphenyl-tetralin, 4-Hydroxy-2-methyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{23}H_{20}O_2$, Formel III, und 1.4-Dihydroxy-2-methyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-naphthalindiol-(1.4) $C_{23}H_{20}O_2$, Formel IV.

Opt.-inakt. 2-Methyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-naphthalindiol-(1.4), 3-methyl-1,2-diphenyl-1,2-dihydronaphthalene-1,4-diol $C_{23}H_{20}O_2$, Formel IV, vom F: 197° .

B. In geringer Menge neben geringen Mengen der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung beim Behandeln von 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Crawford, Am. Soc. **63** [1941] 1070, 1071).

Prismen (aus E. + A.); F: $196,5-197^\circ$. In Aceton leicht löslich, in Benzol und Chloroform löslich.

Beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure auf Siedetemperatur sind 2-Benzoylbenzoesäure und geringe Mengen Benzoesäure sowie zwei krystalline Substanzen vom F: 243–244° und vom F: 215–217° erhalten worden. Beim Erhitzen einer Lösung in Benzol mit $ZnCl_2$ und konz. wss. Salzsäure entsteht 2-Methyl-3.4-diphenyl-naphthol-(1). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure bildet sich 1-Acetoxy-2-methyl-3.4-diphenyl-naphthalin. Ein Oxim ist nicht erhalten worden.



- (±)-9-Hydroxy-10-oxo-9-[2.4-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren,
 (±)-10-Hydroxy-10-[2.4-dimethyl-benzyl]-10H-phenanthrenon-(9),
 (±)-10-(2.4-dimethylbenzyl)-10-hydroxy-9(10H)-phenanthrone $C_{23}H_{20}O_2$, Formel V.
 (±)-9-Hydroxy-10-oxo-9-[2.5-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren,
 (±)-10-Hydroxy-10-[2.5-dimethyl-benzyl]-10H-phenanthrenon-(9),
 (±)-10-(2.5-dimethylbenzyl)-10-hydroxy-9(10H)-phenanthrone $C_{23}H_{20}O_2$, Formel VI, und
 (±)-9-Hydroxy-10-oxo-9-[3.4-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren,
 (±)-10-Hydroxy-10-[3.4-dimethyl-benzyl]-10H-phenanthrenon-(9),
 (±)-10-(3.4-dimethylbenzyl)-10-hydroxy-9(10H)-phenanthrone $C_{23}H_{20}O_2$, Formel VII.

Diese Formeln sind für die E I 6 505 als 10-[x,x-Dimethyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) („Phenanthrenhydrochinon-mono-pseudocumyläther“) beschriebene Verbindung $C_{23}H_{20}O_2$ (F: 148°) in Betracht zu ziehen (vgl. diesbezüglich Rubin, Zwickowits, J. org. Chem. **29** [1964] 2362).

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{22}O_2$

1-Oxo-1.5-diphenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(4), 1.5-Diphenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-hexen-(4)-on-(1) $C_{24}H_{22}O_2$, Formel VIII (R = H).

1-Oxo-1.5-diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(4), 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(4)-on-(1), 3-(p-methoxyphenyl)-5-phenylhex-4-enophenone $C_{25}H_{24}O_2$, Formel VIII (R = CH_3).

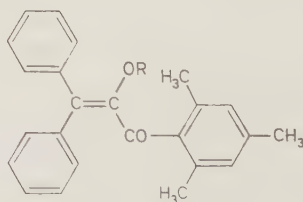
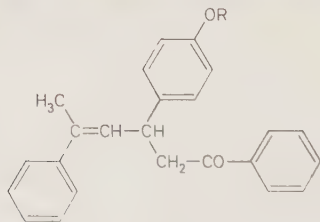
(±)-1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(4)-on-(1) $C_{25}H_{24}O_2$ vom F: 180°.

B. Durch mehrtägiges Behandeln einer Lösung von 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pentandion-(1.5) in Anisol mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Versetzen der Reaktionslösung mit wss. HCl (Schneider, Gramms, B. **69** [1936] 2543, 2546, 2553).

Prismen (aus Eg. + Me.); F: 180°.

Beim Behandeln einer Lösung in Essigsäure mit Brom (1 Mol) unter Zusatz von wss. HBr entsteht 4-[m-Terphenyl-yl-(5')]-anisol.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine dunkelorangefarbene Lösung erhalten. Lösungen in Essigsäure färben sich bei Zusatz von konz. wss. Salzsäure gelborange.

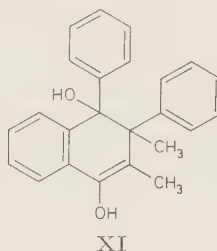
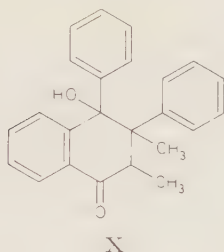


2-Hydroxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propen-(1)-on-(3) $C_{24}H_{22}O_2$, Formel IX ($R = H$), s. E III 7 4324.

2-Methoxy-3-oxo-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1), 2-Methoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3), 2-Methoxy-1.1-diphenyl-3-mesityl-propen-(1)-on-(3), 2-methoxy-2',4',6'-trimethyl-3,3-diphenylacrylophenone $C_{25}H_{24}O_2$, Formel IX ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) (E III 7 4324) mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (Barnes, Am. Soc. **60** [1938] 68).

Kristalle (aus Me.); F: 53°.



1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1.2-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1.2-diphenyl-tetralin, 4-Hydroxy-2.3-dimethyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-2H-naphthalinon-(1) $C_{24}H_{22}O_2$, Formel X, und **1.4-Dihydroxy-2.3-dimethyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin, 2.3-Dimethyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalindiol-(1.4)** $C_{24}H_{22}O_2$, Formel XI.

Opt.-inakt. **2.3-Dimethyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalindiol-(1.4), 2,3-dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-dihydronaphthalene-1,4-diol** $C_{24}H_{22}O_2$ vom F: 209°.

B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2.3-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Crawford, Am. Soc. **57** [1935] 2000, 2003, **61** [1939] 3310, 3313). Aus $(\pm)$ -1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin und Phenylmagnesiumbromid (Cr., Am. Soc. **61** 3313).

Kristalle (aus E. oder aus A. + $CHCl_3$); F: 208—209° (Cr., Am. Soc. **57** 2003, **61** 3313). In Pyridin, Dioxan und Chloroform leicht löslich, in Äthanol, Äther und Benzol schwer löslich (Cr., Am. Soc. **57** 2003).

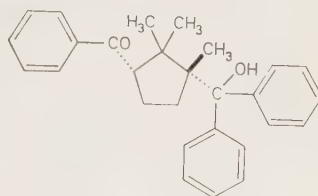
Beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und wss. Essigsäure bilden sich 2-Benzoyl-benzoesäure und Acetophenon (Cr., Am. Soc. **57** 2003, **61** 3313). Beim Erwärmen mit PBr_3 in Bromoform, mit $ZnCl_2$, konz. wss. Salzsäure und Benzol oder mit Jod in Essigsäure entsteht 4-Oxo-2.3-dimethyl-1.1-diphenyl-1.4-dihydro-naphthalin (Cr., Am. Soc. **61** 3313; s. a. Cr., Am. Soc. **57** 2003). Bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogenid werden 2 Mol Methan entwickelt (Cr., Am. Soc. **61** 3313).

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{30}O_2$

1.1.2-Trimethyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-5-benzoyl-cyclopentan, [2.2.3-Trimethyl-3-(α -hydroxy-benzhydryl)-cyclopentyl]-phenyl-keton $C_{28}H_{30}O_2$.

[**(1S)-2.2.3t-Trimethyl-3c-(α -hydroxy-benzhydryl)-cyclopentyl-(r)]-phenyl-keton, (1S)-3c-(α -hydroxybenzhydryl)-2,2,3t-trimethylcyclopent-r-yl phenyl ketone $C_{28}H_{30}O_2$, Formel XII.**

B. Neben grösseren Mengen (1S)-2.2.3t-Trimethyl-3c-[α -hydroxy-benzhydryl]-cyclopentan-carbonitril-(1r) und geringen Mengen (2R)-1.1.2r-Trimethyl-2.5t-dibenzoyl-cyclopentan aus (1S)-2.2.3t-Trimethyl-1r-cyan-cyclo-



XII

pentan-carbonsäure-(3*c*)-chlorid („[*d*-Camphersäure]- β -chlorid- α -nitril“ [E II 9 538]) und Phenylmagnesiumbromid (*Salmon-Legagneur*, C. r. **200** [1935] 1222).

F: 141–142°.

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{36}H_{46}O_2$

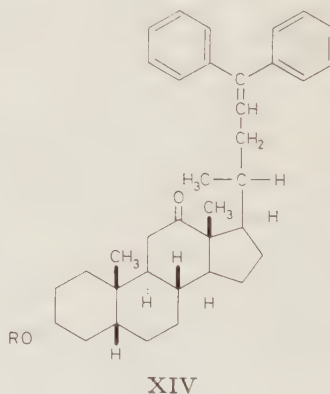
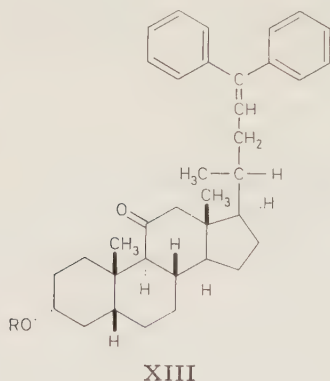
3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-hexadeca- ϵ -hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{36}H_{46}O_2$.

(10*S*)-3*t*-Hydroxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *α* -Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17 *β* -[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-5 *β* -gonan, 3 *α* -Hydroxy-24.24-diphenyl-5 *β* -cholen-(23)-on-(11), 3 *α* -hydroxy-24,24-di-phenyl-5 *β* -chol-23-en-11-one $C_{36}H_{46}O_2$, Formel XIII (R = H).

B. Durch Erwärmen von 3 *α* -Acetoxy-11-oxo-5 *β* -cholensäure-(24)-methylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Erhitzen des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit wss.-äthanol. KOH; Reinigung über das Acetyl-Derivat (s. u.) (*Wettstein, Meystre*, Helv. **30** [1947] 1262, 1266). Aus 3 *α* .9-Epoxy-11-oxo-5 *β* -cholensäure-(24)-methylester (über die Konfiguration dieser Verbindung s. *Mattox et al.*, J. biol. Chem. **173** [1948] 283) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Behandlung mit Essigsäure, mit Bromwasserstoff und mit Zink und Essigsäure (*Mattox, McKenzie, Kendall*, Am. Soc. **70** [1948] 2662).

Krystalle (aus Me.); F: 143–145° [korr.; Kofler-App.] (*We., Mey.*). $[\alpha]_D^{21}$: +63° [CHCl₃; c = 1] (*We., Mey.*).

Hydromid 2*C*₃₆H₄₆O₂·HBr. Krystalle (aus Acn.); F: 143–150° [Fisher-Jones-App.] (*Ma., McK., Ke.*).



3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-hexadeca- ϵ -hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{38}H_{48}O_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3 *α* -Acetoxy-24.24-diphenyl-5 *β* -cholen-(23)-on-(11), 3 *α* -acetoxy-24,24-diphenyl-5 *β* -chol-23-en-11-one $C_{38}H_{48}O_3$, Formel XIII (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 3 *α* -Hydroxy-24.24-diphenyl-5 *β* -cholen-(23)-on-(11) mit Acetanhydrid (*Wettstein, Meystre*, Helv. **30** [1947] 1262, 1265).

Krystalle (aus E.); F: 168–169,5° [korr.; Kofler-App.]. $[\alpha]_D^{21}$: +83° [CHCl₃; c = 1].

Beim Erwärmen mit *N*-Brom-succinimid (1 Mol) in Tetrachlormethan unter der Einwirkung von Glühlampenlicht und Erwärmen des Reaktionsprodukts (22 *ξ* -Brom-3 *α* -acetoxy-24.24-diphenyl-5 *β* -cholen-(23)-on-(11)) mit Pyridin entsteht 3 *α* -Acetoxy-24.24-diphenyl-5 *β* -choladien-(20(22) *ξ* .23)-on-(11) (S. 1713).

**3-Hydroxy-12-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-hexadeca-
hydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{36}H_{46}O_2$.

(10*S*)-3*t*-Hydroxy-12-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Hydroxy-12-oxo-10.13-dimethyl-17*β*-[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-5*β*-gonan, 3*α*-Hydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-on-(12), 3*α*-hydroxy-24,24-diphenyl-5*β*-chol-23-en-12-one $C_{36}H_{46}O_2$, Formel XIV (*R* = H).

B. Durch 12-stdg. Behandeln von Bernsteinsäure-mono-[12*α*-hydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-yl-(3*α*)-ester] mit CrO_3 in wss. Essigsäure bei 0° bis 5° und Erhitzen des Reaktionsprodukts (Bernsteinsäure-mono-[12-oxo-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-yl-(3*α*)-ester]) mit wss.-äthanol. KOH (Riegel, Moffett, Am. Soc. **65** [1943] 1971).

Tafeln (aus A.) mit 0,5 Mol Äthanol (nach Trocknen bei 78°/1 Torr); F: 158—159° [korr.].

**3-Acetoxy-12-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-hexadeca-
hydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren** $C_{38}H_{48}O_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-12-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[(*R*)-1-methyl-4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-on-(12), 3*α*-acetoxy-24,24-diphenyl-5*β*-chol-23-en-12-one $C_{38}H_{48}O_3$, Formel XIV (*R* = CO-CH₃).

B. Durch Erwärmen von 3*α*-Hydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-on-(12) mit Acetanhydrid und Pyridin (Riegel, Moffett, Am. Soc. **65** [1943] 1971). Durch Erhitzen von 3*α*.24-Dihydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholanon-(12) mit Essigsäure und Acetanhydrid (Rie., Mo.).

Krystalle (aus Acn.); F: 181,5—182,5° [korr.].

Beim Behandeln einer Suspension in Essigsäure und Chloroform mit CrO_3 in wss. Essigsäure bei 35° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wss. NaOH ist 3*α*-Hydroxy-12-oxo-24-nor-5*β*-cholansäure-(23) erhalten worden.

14. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O_2$

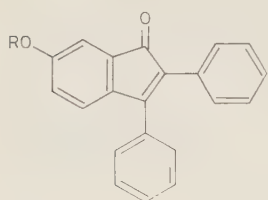
6-Hydroxy-1-oxo-2.3-diphenyl-inden, 6-Hydroxy-2.3-diphenyl-indenon-(1) $C_{21}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

6-Methoxy-1-oxo-2.3-diphenyl-inden, 6-Methoxy-2.3-diphenyl-indenon-(1), 6-methoxy-2.3-diphenylinden-1-one $C_{22}H_{16}O_2$, Formel I (R = CH₃).

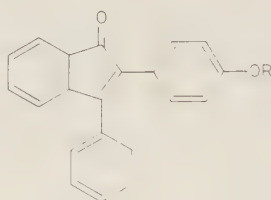
B. Durch Erwärmen einer Lösung von 2.3*t*-Diphenyl-3*c*-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure in Schwefelkohlenstoff mit SOCl₂ (Koelsch, Am. Soc. **54** [1932] 2487, 2493).

Rote Prismen (aus Eg.); F: 167–168°.

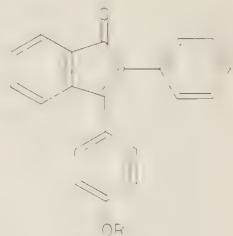
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt in der Kälte eine orangebraune, in der Hitze eine rote Färbung auf.



I



II



III

1-Oxo-3-phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-inden, 3-Phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-indenon-(1) $C_{21}H_{14}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Erhitzen von 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1) mit wss. HBr (40%ig) und Essigsäure (Koelsch, Am. Soc. **58** [1936] 1331).

Rote Tafeln (aus Eg.) mit 0,5 Mol Essigsäure; F: 163–165°. In wss. NaOH mit violett-roter Farbe löslich.

Benzoyl-Derivat (F: 145°): Koe.

1-Oxo-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-inden, 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1), 2-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylinden-1-one $C_{22}H_{16}O_2$, Formel II (R = CH₃).

B. Durch Behandeln einer Lösung von 2-[4-Methoxy-phenyl]-indandion-(1.3) in heissem Toluol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. H₂SO₄ (Koelsch, Am. Soc. **58** [1936] 1331).

Rote Nadeln (aus Eg.); F: 117–118°.

1-Oxo-2-phenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-inden, 2-Phenyl-3-[4-hydroxy-phenyl]-indenon-(1) $C_{21}H_{14}O_2$, Formel III (R = H).

1-Oxo-2-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-inden, 2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1), 3-(*p*-methoxyphenyl)-2-phenylinden-1-one $C_{22}H_{16}O_2$, Formel III (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 2.3*c*-Diphenyl-3*t*-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure in Schwefelkohlenstoff mit SOCl₂ (Koelsch, Am. Soc. **54** [1932] 2487, 2493). Durch Behandeln einer Lösung von nicht näher bezeichnetem 3-Benzyliden-phthalid in Benzol mit 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid in Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl (Koe.).

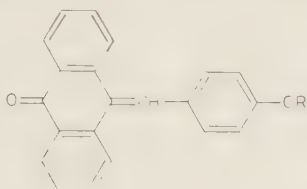
Rote Nadeln (aus Eg.); F: 114–115°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt in der Kälte eine orangebraune, in der Hitze eine rote Färbung auf.

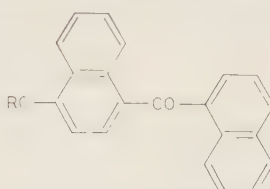
10-Oxo-9-[4-hydroxy-benzyliden]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[4-Hydroxy-benzyliden]-anthron $C_{21}H_{14}O_2$, Formel IV ($R = H$).

10-Oxo-9-[4-methoxy-benzyliden]-9.10-dihydro-anthracen, 10-[4-Methoxy-benzyliden]-anthron, 10-(4-methoxybenzylidene)anthrone $C_{22}H_{16}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$) (H 219).

Bei 3-monatiger Bestrahlung eines Gemisches von 10-[4-Methoxy-benzyliden]-anthron und Phenanthren-chinon-(9.10) in Benzol mit Sonnenlicht ist 10-Oxo-3'-[4-methoxy-phenyl]-10*H*.3'*H*-spiro[anthracen-9.2'-phenanthro[9.10][1.4]dioxin] erhalten worden (*Mustafa, Islam*, Soc. **1949** Spl. 81).



IV



V

Oxo-[naphthyl-(1)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, 4-Hydroxy-1-[naphthoyl-(1)]-naphthalin, [Naphthyl-(1)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{21}H_{14}O_2$, Formel V ($R = H$).

Oxo-[naphthyl-(1)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, 4-Methoxy-1-[naphthoyl-(1)]-naphthalin, [Naphthyl-(1)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-methoxy-1-naphthyl 1-naphthyl ketone $C_{22}H_{16}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von Naphthoesäure-(1)-chlorid mit 1-Methoxy-naphthalin und $AlCl_3$ in Nitrobenzol, anfangs bei 0° (*Buu-Hoi, Cagniant*, C. r. **216** [1943] 299).

Krystalle (aus A.); F: 120° . $Kp_{0,7}$: 264° .

Beim Erwärmen mit wss. HBr (48 %ig) und Essigsäure bilden sich Naphthoesäure-(1) und Naphthol-(1). Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf $120-145^\circ$ und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zink-Pulver, $ZnCl_2$ und NaCl entsteht 13*H*-Dibenzo[*a,i*]fluoren.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefarbene Lösung erhalten.

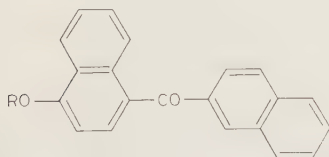
Oxo-[naphthyl-(2)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan, 4-Hydroxy-1-[naphthoyl-(2)]-naphthalin, [Naphthyl-(2)]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{21}H_{14}O_2$, Formel VI ($R = H$).

Oxo-[naphthyl-(2)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methan, 4-Methoxy-1-[naphthoyl-(2)]-naphthalin, [Naphthyl-(2)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-methoxy-1-naphthyl 2-naphthyl ketone $C_{22}H_{16}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

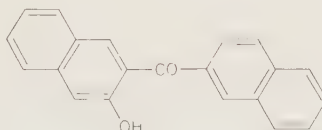
B. Durch Behandeln von Naphthoesäure-(2)-chlorid mit 1-Methoxy-naphthalin und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff bei 0° (*Cook, Preston*, Soc. **1944** 553, 559).

Gelbliche Prismen (aus A.); F: 114° .

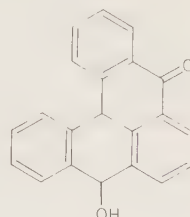
Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ und NaCl auf $130-140^\circ$ entsteht 5-Hydroxy-13-oxo-13*H*-dibenzo[*a,g*]fluoren.



VI



VII



VIII

Oxo-[naphthyl-(2)]-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-methan, 3-Hydroxy-2-[naphthoyl-(2)]-naphthalin, [Naphthyl-(2)]-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-hydroxy-2-naphthyl 2-naphthyl ketone $C_{21}H_{14}O_2$, Formel VII.

B. In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erwärmen einer aus

[Naphthyl-(2)]-[3-amino-naphthyl-(2)]-keton in wss. HCl bereiteten Diazoniumsalz-Lösung (*Lothrop, Goodwin, Am. Soc. 65* [1943] 363, 367; s. a. *Martin, Helv. 30* [1947] 620, 625).

Goldgelbe Nadeln (aus Eg.); F: 139° (*Lo., Goo.*).

9-Hydroxy-5-oxo-9.13b-dihydro-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen, 9-Hydroxy-9.13b-dihydro-naphth[3.2.1-de]anthracenon-(5) $C_{21}H_{14}O_2$, Formel VIII.

Die E II 257 unter dieser Konstitution beschriebene, dort als 10-Oxy-1(CO).9-benzoylen-dihydroanthracen bezeichnete Verbindung (F: 241–242°) ist als 2-[Anthryl-(9)]-benzoesäure zu formulieren (*Scholl, Donat, A. 512* [1934] 1, 10).

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.4-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin, (±)-1-Hydroxy-1.4-diphenyl-1H-naphthalinon-(2), (±)-1-hydroxy-1,4-diphenylnaphthalen-2(1H)-one $C_{22}H_{16}O_2$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen einer Suspension von 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) in Äther und Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Smith, Hoehn, Am. Soc. 63* [1941] 1178).

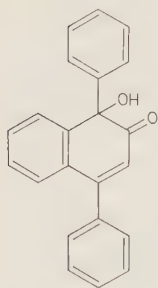
Krystalle (aus PAe. + Bzl.), F: 122°; Krystalle (aus Eg.) mit 1 Mol Essigsäure, F: 103°.

Beim Erhitzen mit CrO_3 in Essigsäure entsteht 1.2-Dibenzoyl-benzol.

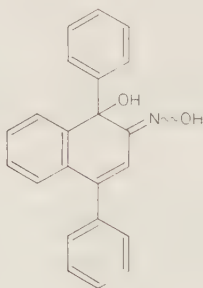
(±)-1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.4-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin, (–)-1-Hydroxy-1.4-diphenyl-1H-naphthalinon-(2)-oxim, (±)-1-hydroxy-1,4-diphenylnaphthalen-2(1H)-one oxime $C_{22}H_{17}NO_2$, Formel X.

B. Aus (±)-1-Hydroxy-2-oxo-1.4-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin (*Smith, Hoehn, Am. Soc. 63* [1941] 1178).

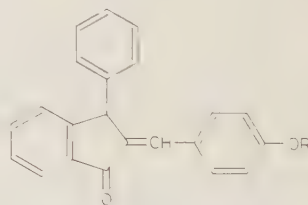
Gelbliche Blättchen (aus wss. A.); F: 193–194° [*Zers.*].



IX



X



XI

3-Oxo-1-phenyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indan, 1-Phenyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XI (R = H).

3-Oxo-1-phenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indan, 1-Phenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3), 2-(4-methoxybenzylidene)-3-phenylindan-1-one $C_{23}H_{18}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

(±)-1-Phenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{23}H_{18}O_2$ vom F: 174°.

B. Durch Erwärmen von (±)-1-Phenyl-indanon-(3) mit 4-Methoxy-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (*Pfeiffer, de Waal, A. 520* [1935] 185, 190).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 174°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine gelborangefarbene Lösung erhalten.

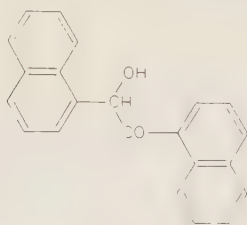
Sulfat. Rot.

2-Hydroxy-1-oxo-1.2-di-[naphthyl-(1)]-äthan, 2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1), [Hydroxy-(naphthyl-(1))-methyl]-[naphthyl-(1)]-keton $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XII, und **1.2-Dihydroxy-1.2-di-[naphthyl-(1)]-äthylen, 1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthendiol-(1.2)** $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XIII (E II 257; dort als α -Naphthoin bezeichnet).

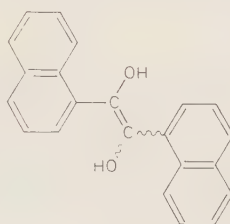
($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1), ($\pm$)-2-hydroxy-2-(1-naphthyl)-2'-acetonaphthone $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XII.

B. Neben grösseren Mengen 1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2) und Hydroxy-[naphthyl-(1)]-essigsäure-äthylester bei 12-stdg. Erwärmen von Oxalsäure-diäthylester mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther (*Lapkin et al.*, *Ž. obšč. Chim.* **17** [1947] 1332, 1336; *C. A.* **1948** 4978). Durch Schütteln von 1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2) mit Natrium-Amalgam in Benzol und Äther unter Stickstoff und Behandeln der Reaktionslösung mit Wasser (*Bachmann*, *Am. Soc.* **56** [1934] 963).

Kristalle (aus Acn.); F: 138–139° [kor.]



XII



XIII

2-Hydroxy-1-oxo-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthan, 2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), [Hydroxy-(naphthyl-(2))-methyl]-[naphthyl-(2)]-keton $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = H), und **1.2-Dihydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthylen, 1.2-Di-[naphthyl-(2)]-äthendiol-(1.2)** $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XV.

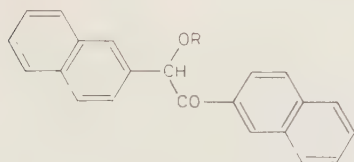
($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), ($\pm$)-2-hydroxy-2-(2-naphthyl)-2'-acetonaphthone $C_{22}H_{16}O_2$, Formel XIV (R = H) (E II 257; dort als β -Naphthoin bezeichnet).

B. Durch $1/2$ -stdg. Erhitzen von Naphthalin-carbaldehyd-(1) mit Kaliumcyanid in wss. Äthanol (*Fulton, Robinson*, *Soc.* **1939** 200).

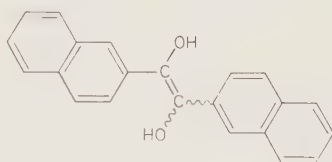
Tafeln (aus A.); F: 125–126°. In Aceton und Chloroform mässig löslich, in Äther und Petroläther fast unlöslich.

Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Natrium-Amalgam entsteht 1.2-Di-[naphthyl-(2)]-äthandiol-(1.2) (F: 253°). Beim Behandeln einer äthanol. Lösung mit Zink und wss. HCl bildet sich 1.2-Di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1).

Oxim s. S. 1708.



XIV



XV

($\pm$)-2-Methoxy-1-oxo-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthan, ($\pm$)-2-Methoxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1), ($\pm$)-[Methoxy-(naphthyl-(2))-methyl]-[naphthyl-(2)]-keton, ($\pm$)-2-methoxy-2-(2-naphthyl)-2'-acetonaphthone $C_{23}H_{18}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

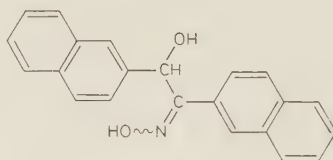
B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) mit Methyljodid und Ag_2O (*Fulton, Robinson*, *Soc.* **1939** 200).

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 82°.

($\pm$)-2-Hydroxy-1-hydroxyimino-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthan, ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim, ($\pm$)-[Hydroxy-(naphthyl-(2))-methyl]-[naphthyl-(2)]-keton-oxim, ($\pm$)-2-hydroxy-2-(2-naphthyl)-2'-acetophenone oxime $C_{22}H_{17}NO_2$. Formel XVI.

B. Aus ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) (Fulton, Robinson, Soc. 1939 200).

Nadeln (aus Bzl.); F: 172°.



XVI

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$

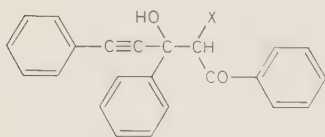
3-Hydroxy-5-oxo-1.3.5-triphenyl-pentin-(1), 3-Hydroxy-1.3.5-triphenyl-pentin-(1)-on-(5) $C_{23}H_{18}O_2$, Formel I (X = H).

4-Brom-3-hydroxy-5-oxo-1.3.5-triphenyl-pentin-(1), 4-Brom-3-hydroxy-1.3.5-triphenyl-pentin-(1)-on-(5), 2-bromo-3-hydroxy-3,5-diphenylpent-4-ynophenone $C_{23}H_{17}BrO_2$, Formel I (X = Br).

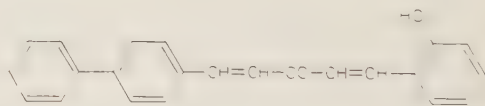
a) Opt.-inakt. 4-Brom-3-hydroxy-1.3.5-triphenyl-pentin-(1)-on-(5) $C_{23}H_{17}BrO_2$ vom F: 159°.

B. Neben dem unter b) beschriebenen Stereoisomeren beim Erwärmen von 2.2-Dibrom-1.3-diphenyl-propandion-(1.3) mit Phenyläthynylmagnesiumbromid in Äther (Köhler, Tishler, Am. Soc. 57 [1935] 217, 220).

F: 159°.



I



II

b) Opt.-inakt. 4-Brom-3-hydroxy-1.3.5-triphenyl-pentin-(1)-on-(5) $C_{23}H_{17}BrO_2$ vom F: 120°.

B. s. bei dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren.

Krystalle (aus Ae. + PAe.); F: 120° (Köhler, Tishler, Am. Soc. 57 [1935] 217, 220).

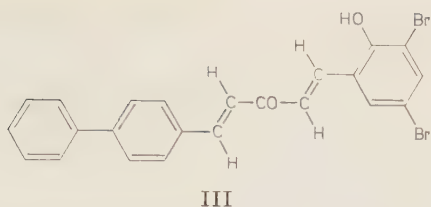
3-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{23}H_{18}O_2$, Formel II. und Tautomeres (2-[4-Phenyl-styryl]-2H-chromenol-(2)).

3-Oxo-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4), 1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4)-on-(3), 1-(biphenyl-4-yl)-5-(3,5-dibromo-2-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one $C_{23}H_{16}Br_2O_2$.

1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4)-on-(3) $C_{23}H_{16}Br_2O_2$ vom F: 189°, vermutlich 1t-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-5t-[biphenyl-(4)]-pentadien-(1.4)-on-(3), Formel III.

B. Durch 2-tägiges Behandeln von 1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) (nicht näher beschrieben; aus 3.5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von wss. NaOH hergestellt) mit Biphenyl-carbaldehyd-(4) in Äthanol unter Zusatz von wss. NaOH (Raiford, Tanzer, J. org. Chem. 6 [1941] 722, 724, 728, 730).

Orangefarbene Nadeln (aus Toluol); F: 188–189° [Zers.].



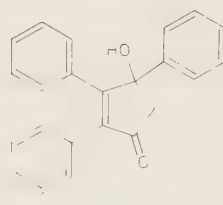
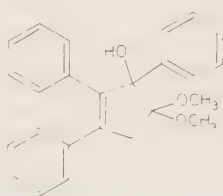
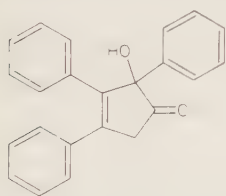
3-Hydroxy-4-oxo-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1), 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) $C_{23}H_{18}O_2$, Formel IV.

(±)-3-Hydroxy-4.4-dimethoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1), (±)-4.4-Dimethoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3), (±)-3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4)-dimethylacetal, (±)-5,5-dimethoxy-1,2,3-triphenylcyclopent-2-en-1-ol $C_{25}H_{24}O_3$, Formel V.

B. Durch Erwärmen von 4.4-Dimethoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Geissman, Koelsch, J. org. Chem. 3 [1938] 489, 501).

Nadeln (aus Me.); F: 124–125°.

Beim Erhitzen mit Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure ist eine als 1.8-Dioxo-2.3.3a.5.6.7-hexaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden angesehene Verbindung $C_{46}H_{32}O_2$ (F: 257–258° [Zers.] [s. E III 7 2907 im Artikel 1.2.3-Triphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)]) erhalten worden.



(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1), (±)-3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), (±)-4-hydroxy-2,3,4-triphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{23}H_{18}O_2$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von Benzil mit Phenylaceton in Methanol unter Zusatz von wss. KOH (Dilthey, Hurtig, B. 67 [1934] 2004, 2006) oder äthanol. KOH (Koelsch, Geissman, J. org. Chem. 3 [1938] 480, 484).

Krystalle (aus Bzl. oder Me.); F: 165° (Dilthey, Hurtig, B. 67 [1934] 2004, 2006), 164–165° (Koelsch, Geissman, J. org. Chem. 3 [1938] 480, 484).

Beim Erhitzen mit Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure haben Geissman, Koelsch (J. org. Chem. 3 [1938] 489, 495, 502) eine als 1.8-Dioxo-2.3.3a.5.6.7-hexaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden angesehene Verbindung $C_{46}H_{32}O_2$ (F: 257–258° [Zers.] [s. E III 7 2907 im Artikel 1.2.3-Triphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)]), Pauson, Williams (Soc. 1961 4162, 4164) hingegen 1.2.3-Triphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) und eine Verbindung $C_{46}H_{32}O_2$ (gelbe Nadeln [aus Ae.]; F: >310° [E III 7 2907]) erhalten. Beim Erhitzen einer Lösung in Essigsäure mit wss. HI (45 %ig) bildet sich eine vermutlich als 1.2.3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) zu formulierende Verbindung (F: 142–143° [E III 7 2879]) (Koelsch, Geissman, J. org. Chem. 3 [1938] 480, 485). Beim Erhitzen mit Styrol in Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure entsteht 1.2.3.6-Tetraphenyl-norbornen-(2)-on-(7) (F: 155° [E III 7 3003]) (Allen, VanAllan, Am. Soc. 68 [1946] 2387, 2389). Beim Eintragen von Phenacetylen oder von Phenylpropionalsäure in geschmolzenes (±)-3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) bei 280° ist 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol erhalten worden (Dilthey, Hurtig, B. 67 [1934] 2004, 2006).

Phenylhydrazon (F: 173–174° [Zers.]) und 4-Nitro-phenylhydrazon (F: 214–215° [Zers.]): Koelsch, Geissman, J. org. Chem. 3 [1938] 480, 485.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violette Lösung erhalten (Dilthey, Hurtig, B. 67 [1934] 2004, 2006). Lösungen in organischen Lösungsmitteln färben sich bei

Zusatz von konz. Schwefelsäure, P_2O_5 , $ZnCl_2$, Toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid oder KOH rot (*Di.*, *Hu.*).

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{20}O_2$

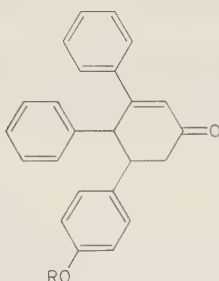
5-Oxo-2.3-diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3), 2.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{24}H_{20}O_2$, Formel VII ($R = H$).

5-Oxo-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3), 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5), 5-(p-methoxyphenyl)-3,4-diphenylcyclohex-2-en-1-one $C_{25}H_{22}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

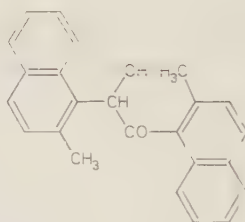
Opt.-inakt. **2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5)** $C_{25}H_{22}O_2$ vom F: 138° .

B. Neben 1.2-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexandion-(1.5) (F: $195-196^\circ$) beim Behandeln von 1t-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) mit Desoxybenzoin und Natriumäthylat in Äthanol (*Ionescu, Popescu*, Bl. [4] **51** [1932] 1215, 1226, 1231, 1240).

Gelbliche Krystalle (aus Bzn.); F: $137-138^\circ$.



VII



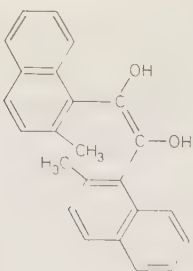
VIII

2-Hydroxy-1.2-bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthan, 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), [Hydroxy-(2-methyl-naphthyl-(1))-methyl]-[2-methyl-naphthyl-(1)]-keton $C_{24}H_{20}O_2$, und **1.2-Dihydroxy-1.2-bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthylen, 1.2-Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthendiol-(1.2)** $C_{24}H_{20}O_2$.

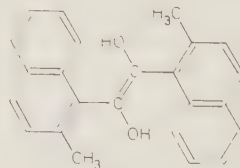
a) **(±)-2-Hydroxy-1.2-bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthanon-(1), (±)-2-hydroxy-2'-methyl-2-(2-methyl-1-naphthyl)-1'-acetonaphthone** $C_{24}H_{20}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Erhitzen von 1r.2t-Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthendiol-(1.2c) (S. 1711) mit wss.-methanol. HCl (*Fuson, McKeever, Behr*, Am. Soc. **63** [1941] 2648).

Nadeln (aus wss. Me.); F: $149-151,5^\circ$ [korr.].



IX



X

b) **1r.2c-Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthendiol-(1.2f), cis-1,2-bis(2-methyl-1-naphthyl)ethene-1,2-diol** $C_{24}H_{20}O_2$, Formel IX.

B. Neben geringen Mengen Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2) beim Erwärmen von 2-Methyl-naphthoesäure-(1)-chlorid mit Magnesium und MgI_2 in Äther und Benzol unter Stickstoff (*Fuson, McKeever, Behr*, Am. Soc. **63** [1941] 2648). Durch Hydrie-

rung von Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2) in Methanol an Platin (*Fu.*, *McK.*, *Behr.*).

F: 186—188° [korr.].

Beim Schütteln von alkal. Lösungen mit Luft sowie beim Behandeln mit wss. H_2O_2 entsteht Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2).

Diacetyl-Derivat (F: 198—199° [korr.]) s. E. III 6 5908.

c) **1*r*.2*r*-Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthendiol-(1.2*c*)**, *trans*-1,2-bis-(2-methyl-1-naphthyl)ethene-1,2-diol $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel X.

B. Durch Hydrierung von Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthandion-(1.2) in Petroläther an Platin (*Fuson*, *McKeever*, *Behr*, *Am. Soc.* **63** [1941] 2648).

Als Diacetyl-Derivat (F: 267—270° [korr.]; s. E. III 6 5908) charakterisiert.

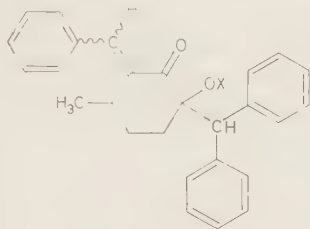
Beim Erhitzen mit wss.-methanol. HCl entsteht 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-äthanon-(1).

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2$

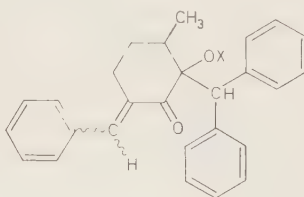
4-Hydroxy-3-oxo-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexan, 4-Hydroxy-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexanon-(3) $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Formel XI (X = H), und **2-Hydroxy-3-oxo-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexan, 2-Hydroxy-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexanon-(3)** $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Formel XII (X = H).

4-Hydroperoxy-3-oxo-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexan, 4-Hydroperoxy-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexanon-(3), *2-benzhydryl-6-benzylidene-2-hydroperoxy-5-methylcyclohexanone* $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Formel XI (X = OH), und **2-Hydroperoxy-3-oxo-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexan, 2-Hydroperoxy-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexanon-(3)**, *2-benzhydryl-6-benzylidene-2-hydroperoxy-3-methylcyclohexanone* $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Formel XII (X = OH).

Diese Konstitutionsformeln sind für die H 19 79—80 als 3.4-Epidioxy-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexanol-(3) oder 2.3-Epidioxy-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexanol-(3) beschrieben, aus nicht näher bezeichnetem (1*R*)-1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclohexanon-(3) (vgl. H 7 515) hergestellten Verbindungen (F: 178° bzw. F: 142°) in Betracht zu ziehen (vgl. diesbezüglich *Rigaudy*, *C. r.* **226** [1948] 1993; *Criegee*, *Houben-Weyl* **8** [1952] 25).



XI



XII

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_2$

12-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_2$.

12-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_3$.

(10*S*)-12*t*-Acetoxy-3-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-(5*CH*.8*CH*.9*HH*.14*HH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, **12 α -Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17 β -[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-5 β -gonan, 12 α -Acetoxy-24.24-diphenyl-5 β -choladien-(20(22) ξ .23)-on-(3), 12 α -acetoxy-24.24-diphenyl-5 β -chola-20(22) ξ ,23-dien-3-one** $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_3$, Formel XIII (X = H), vom F: 157° und F: 108°.

B. Durch Erhitzen von 12 α -Acetoxy-24.24-diphenyl-5 β -choladien-(20(22) ξ .23)-ol-(3 α)

mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat in Toluol (*Meystre, Wettstein*, Helv. **30** [1947] 1037, 1046).

Krystalle (aus A.); F: 156–157° [kor.] und F: 106–108° [kor.] [dimorph] (*Meystre, Wettstein*, Helv. **31** [1948] 1890, 1895). Beide Modifikationen lassen sich durch Lösen in Äthanol und Impfen der jeweils erhaltenen Lösung mit Krystallen der anderen Modifikation ineinander überführen (*Mey., We.*, Helv. **31** 1895). $[\alpha]_D^{25}$: +204,5° [CHCl₃; c = 1] (*Mey., We.*, Helv. **30** 1046).

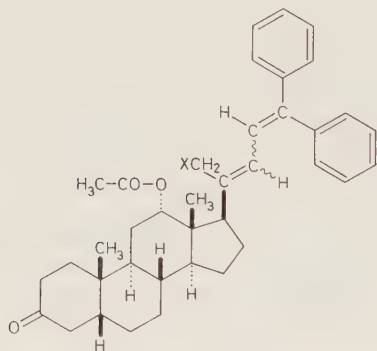
12-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-brommethyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₃₈H₄₅BrO₃.

(10S)-12*H*-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17*c*-[1-brommethyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 12*α*-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17*β*-[1-brommethyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-5*β*-gonan, 21-Brom-12*α*-acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-choladien-(20(22)ξ.23)-on-(3), 12*α*-acetoxy-21-bromo-24.24-diphenyl-5*β*-chola-20(22)ξ.23-dien-3-one C₃₈H₄₅BrO₃, Formel XIII (X = Br), vom F: 122°.

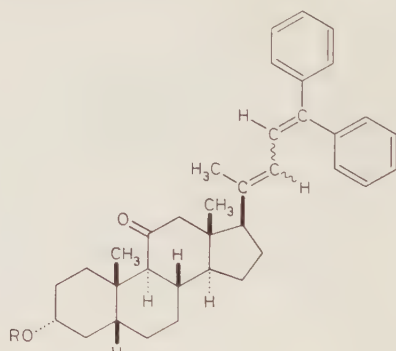
B. Durch 1/4-stdg. Erwärmen von 12*α*-Acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-choladien-(20(22)ξ.23)-on-(3) (S. 1711) mit *N*-Brom-succinimid in Tetrachlormethan auf 70° unter der Einwirkung von Glühlampenlicht (*Meystre, Wettstein*, Helv. **30** [1947] 1037, 1047, **31** [1948] 1890, 1895).

Krystalle (aus Acn.), F: 122° [kor.]; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 194° [kor.].

Beim Erwärmen einer Lösung in Aceton mit Kaliumacetat entsteht 12*α*.21-Diacetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-choladien-(20(22)ξ.23)-on-(3) (F: 170–172° [kor.]; $[\alpha]_D^{25}$: +249° [CHCl₃]); beim Behandeln mit Acetanhydrid und Kaliumacetat enthaltender Essigsäure wird eine mit der zuvor genannten wahrscheinlich stereoisomere Verbindung (F: 186° bis 188° [kor.]; $[\alpha]_D^{25}$: +315° [CHCl₃]) erhalten (*Mey., We.*, Helv. **31** 1895).



XIII



XIV

3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren C₃₆H₄₄O₂.

(10S)-3*H*-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17*c*-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 3*α*-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17*β*-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-5*β*-gonan, 3*α*-Hydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-choladien-(20(22)ξ.23)-on-(11), 3*α*-hydroxy-24.24-diphenyl-5*β*-chola-20(22)ξ.23-dien-11-one C₃₆H₄₄O₂, Formel XIV (R = H), vom F: 170°.

B. Durch Erhitzen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung in Methanol und Benzol mit wss. K₂CO₃ (*Wettstein, Meystre*, Helv. **30** [1947] 1262, 1266).

Nadeln (aus Acn. + Mc.), F: 170° [kor.]; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 230° [kor.]. $[\alpha]_D^{25}$: +27° [CHCl₃; c = 0,7].

3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren $C_{38}H_{46}O_3$.

(10*S*)-3*t*-Acetoxy-11-oxo-10*r*.13*c*-dimethyl-17*c*-[1-methyl-4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(ξ)]-(5*cH*.8*cH*.9*tH*.14*tH*)-hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3*α*-Acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-choladien-(20(22) ξ .23)-on-(11), 3*α*-acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-chola-20(22) ξ .23-dien-11-one $C_{38}H_{40}O_3$, Formel XIV (R = CO-CH₃), vom F: 170° oder F: 112°.

B. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen von 3*α*-Acetoxy-24.24-diphenyl-5*β*-cholen-(23)-on-(11) mit *N*-Brom-succinimid in Tetrachlormethan unter der Einwirkung von Glühlampenlicht und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Pyridin (Wettstein, Meystre, Helv. 30 [1947] 1262, 1266).

Nadeln (aus Me.), F: 169–170° [korr.]; Krystalle (aus Acn. oder aus Acn. + Me.), F: 107–112° [korr.], $[\alpha]_D^{20}$: +62° [CHCl₃; c = 1].

15. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O_2$

5-Hydroxy-7-oxo-7H-indeno[1.2-a]phenanthren, 5-Hydroxy-indeno[1.2-a]phenanthrenon-(7), 5-hydroxy-7H-indeno[1.2-a]phenanthren-7-one $C_{21}H_{12}O_2$, Formel I (R = H).

B. Durch kurzes Erwärmen (5 min) von 5-Acetoxy-7-oxo-7H-indeno[1.2-a]phenanthren mit methanol. KOH (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 558).

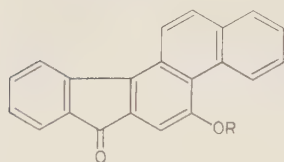
Rote Nadeln (aus A.); Zers. $>250^\circ$.

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver unter Wasserstoff ist ein Kohlenwasserstoff vom F: 189° (vermutlich 7H-Indeno[1.2-a]phenanthren [E III 5 2525]) erhalten worden.

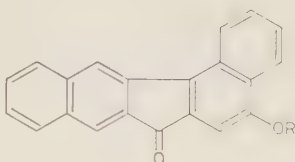
5-Acetoxy-7-oxo-7H-indeno[1.2-a]phenanthren, 5-Acetoxy-indeno[1.2-a]phenanthrenon-(7), 5-acetoxy-7H-indeno[1.2-a]phenanthren-7-one $C_{23}H_{14}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von [1-Oxo-3-(naphthyl-(2))-indenyl-(2)]-essigsäure mit Acetanhydrid (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 555, 558).

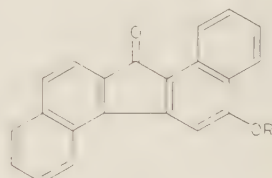
Gelbe Nadeln (aus Toluol); F: $204-206^\circ$.



I



II



III

5-Hydroxy-7-oxo-7H-dibenzo[b,g]fluoren, 5-Hydroxy-dibenzo[b,g]fluorenon-(7) $C_{21}H_{12}O_2$, Formel II (R = H).

5-Methoxy-7-oxo-7H-dibenzo[b,g]fluoren, 5-Methoxy-dibenzo[b,g]fluorenon-(7), 5-methoxy-7H-dibenzo[b,g]fluoren-7-one $C_{22}H_{14}O_2$, Formel II (R = CH₃).

B. Durch Erwärmen von 5-Methoxy-3-oxo-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin mit Phthalaldehyd und Natriummethylat in Methanol (Martin, Helv. 30 [1947] 620, 626).

Orangerote Nadeln (aus Xylol); F: $273-274^\circ$ [Block].

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rote Färbung auf.

5-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren, 5-Hydroxy-dibenzo[a,g]fluorenon-(13), 5-hydroxy-13H-dibenzo[a,g]fluoren-13-one $C_{21}H_{12}O_2$, Formel III (R = H).

B. Durch Erhitzen von [Naphthyl-(2)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton mit AlCl₃ und NaCl auf $130-140^\circ$ (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 559).

Dunkelbraune Nadeln (aus Anisol), die oberhalb 300° allmählich schmelzen.

5-Acetoxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren, 5-Acetoxy-dibenzo[a,g]fluorenon-(13), 5-acetoxy-13H-dibenzo[a,g]fluoren-13-one $C_{23}H_{14}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

B. Durch Erhitzen von 5-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren mit Acetanhydrid (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 559).

Rote Nadeln (aus Xylol); F: $262-265^\circ$.

11-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren, 11-Hydroxy-dibenzo[a,g]fluorenon-(13), 11-hydroxy-13H-dibenzo[a,g]fluoren-13-one $C_{21}H_{12}O_2$, Formel IV (R = H).

B. Durch Erwärmen von 11-Acetoxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren mit methanol. KOH (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 558).

Schwarze Nadeln (aus A.); Zers. $>250^\circ$.

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver unter Wasserstoff bildet sich 13H-Dibenzo[a,g]fluoren.

11-Methoxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren, 11-Methoxy-dibenzo[a,g]fluoren = on-(13), *11-methoxy-13H-dibenzo[a,g]fluoren-13-one* $C_{22}H_{14}O_2$, Formel IV (R = CH₃).

B. Durch Behandeln von 11-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren mit äthanol. KOH und Dimethylsulfat (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 558).

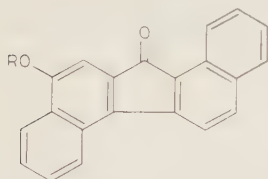
Dunkelrote Nadeln (aus Bzl.); F: 196–197°.

11-Acetoxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren, 11-Acetoxy-dibenzo[a,g]fluoren = on-(13), *11-acetoxy-13H-dibenzo[a,g]fluoren-13-one* $C_{23}H_{14}O_3$, Formel IV (R = CO-CH₃).

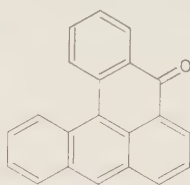
B. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von [1-Oxo-3-phenyl-1H-cyclopenta[a]naphthalinyl-(2)]-essigsäure mit Acetanhydrid (Cook, Preston, Soc. 1944 553, 558).

Rote Nadeln (aus Eg.); F: 245–246°.

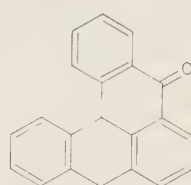
Beim Erhitzen mit Zink und Essigsäure und Erhitzen der Reaktionslösung mit wss. HI (D: 1,95) entsteht 13H-Dibenzo[a,g]fluorenol-(11).



IV



V



VI

9-Hydroxy-5-oxo-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen, 9-Hydroxy-naphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), *9-hydroxy-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-5-one* $C_{21}H_{12}O_2$, Formel V (R = H), und **5,9-Dioxo-9.13b-dihydro-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen**, 13bH-Naphth[3.2.1-de]anthracendion-(5.9), *5H-naphth[3,2,1-de]anthracene-5,9(13bH)-dione* $C_{21}H_{12}O_2$, Formel VI.

B. Durch Behandeln von (±)-10-Oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) mit konz. Schwefelsäure (Scholl, Donat, A. 512 [1934] 1, 17).

Dunkelblau. In wss. Äthanol mit violettblauer Farbe, in wss. Alkalilauge und in wss. NH₃ mit grüner Farbe löslich.

An der Luft nicht beständig.

Farbreaktionen: Sch., Do., l. c. S. 6, 17.

9-Acetoxy-5-oxo-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen, 9-Acetoxy-naphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), *9-acetoxy-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-5-one* $C_{23}H_{14}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

B. Durch Schütteln einer warmen äthanol. Lösung von 9-Hydroxy-5-oxo-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen mit Acetanhydrid und Pyridin (Scholl, Donat, A. 512 [1934] 1, 17).

Dunkelrote Krystalle (aus Acetanhydrid); F: 232–233°. Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine smaragdgrüne Lösung erhalten.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{14}O_2$

9-Hydroxy-5-oxo-6-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen, 9-Hydroxy-6-methylnaphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), *9-hydroxy-6-methyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-5-one* $C_{22}H_{14}O_2$, Formel VII (R = H), **9-Hydroxy-5-oxo-8-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen**, 9-Hydroxy-8-methylnaphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), *9-hydroxy-8-methyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-5-one* $C_{22}H_{14}O_2$, Formel VIII (R = H), und **(±)-5,9-Dioxo-6-methyl-9.13b-dihydro-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen**, (±)-6-Methyl-13bH-naphth[3.2.1-de]anthracendion-(5.9), *(±)-6-methyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracene-5,9(13bH)-dione* $C_{22}H_{14}O_2$, Formel IX.

Diese Formeln sind für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht zu

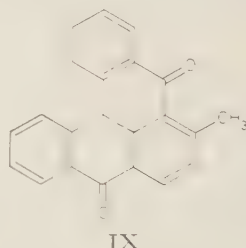
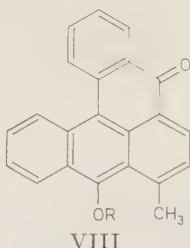
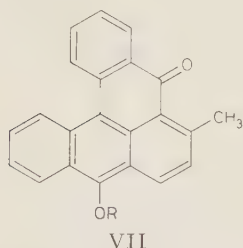
ziehen.

B. Aus $(\pm)$ -10-Oxo-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd sowie durch Erwärmen mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol (Scholl, Dehnert, Wanka, A. 493 [1932] 56, 78, 86). Durch Erwärmen von $(\pm)$ -9-Hydroxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure auf 50° (Sch., De., Wa., l. c. S. 75). Aus $(\pm)$ -9-Hydroxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(1)-lacton durch mehrwöchiges Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder durch kurzes Erwärmen mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure auf 45° (Sch., De., Wa., l. c. S. 79).

Violette Prismen mit kupferfarbenem Oberflächenglanz (aus A.). In Äthanol und Äther löslich, in heisser Essigsäure und in Benzol schwer löslich; die Lösungen sind rot bis violett. In wss. NH_3 leicht löslich, in wss. NaOH und wss. KOH schwer löslich; die Lösungen sind blaugrün. Im UV-Licht fluorescieren Lösungen in Essigsäure und in Chloroform schwach rot, Lösungen in Benzol und in Äther orange.

In Lösungen gegen Luft und Licht wenig beständig.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine dunkelgrüne Lösung erhalten. Die (violetten bzw. violettroten) Lösungen in Äthanol und in Essigsäure werden beim Versetzen mit konz. wss. Salzsäure blaugrün.



9-Acetoxy-5-oxo-6-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen, 9-Acetoxy-6-methyl-naphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), 9-acetoxy-6-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen-5-one $C_{24}H_{16}O_3$, Formel VII ($R = CO-CH_3$), und **9-Acetoxy-5-oxo-8-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen**, 9-Acetoxy-8-methyl-naphth[3.2.1-de]anthracenon-(5), 9-acetoxy-8-methyl-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen-5-one $C_{24}H_{16}O_3$, Formel VIII ($R = CO-CH_3$).

Eine Verbindung (dunkelrote Blättchen [aus A.]; F: $208-209^\circ$ [nach Sintern]), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Behandeln einer äthanol. Lösung der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin erhalten worden (Scholl, Dehnert, Wanka, A. 493 [1932] 56, 88).

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_2$

3-Hydroxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Hydroxy-4-benzhydryliden-4H-naphthalinon-(1), 4-benzhydrylidene-2-hydroxynaphthalen-1(4H)-one $C_{23}H_{16}O_2$, Formel X ($R = H$), und **3.4-Dioxo-1-benzhydryl-3.4-dihydro-naphthalin**, 4-Benzhydryl-naphthoquinon-(1.2), 4-benzhydryl-1,2-naphthoquinone $C_{23}H_{16}O_2$, Formel XI.

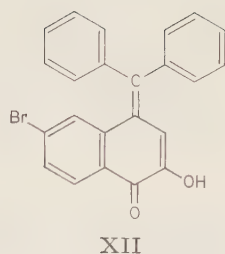
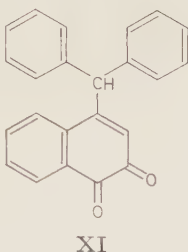
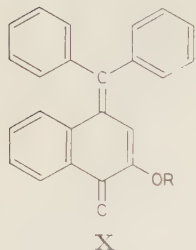
Eine Verbindung (orangefarbene Nadeln [aus Eg.]; F: $202-202,5^\circ$; in wss. Alkalilaugen mit roter Farbe löslich), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Erwärmen von Naphthalindiol-(1.2) mit Benzhydrylidendichlorid erhalten worden (Fieser, Hartwell, Am. Soc. 57 [1935] 1484).

3-Methoxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Methoxy-4-benzhydryliden-4H-naphthalinon-(1), 4-benzhydrylidene-2-methoxynaphthalen-1(4H)-one $C_{24}H_{18}O_2$, Formel X ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln einer Lösung der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung in Benzol mit einer Lösung von Diazomethan in Äther (Fieser, Hartwell,

Am. Soc. **57** [1935] 1484).

Gelbe Nadeln (aus Eg.); F: 177—178°.



3-Acetoxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin, 2-Acetoxy-4-benzhydryliden-4*H*-naphthalinon-(1), 2-acetoxy-4-benzhydrylidenenaphthalen-1(4*H*)-one $C_{25}H_{18}O_3$, Formel X ($R = CO-CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Hydroxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin (oder 4-Benzhydryl-naphthochinon-(1.2) [S. 1716]) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Fieser, Hartwell, Am. Soc. **57** [1935] 1484).

Gelbe Prismen (aus Bzl. + Bzn.); F: 158—159° [Zers.].

7-Brom-3-hydroxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin, 6-Brom-2-hydroxy-4-benzhydryliden-4*H*-naphthalinon-(1), 4-benzhydrylidene-6-bromo-2-hydroxynaphthalen-1(4*H*)-one $C_{23}H_{15}BrO_2$, Formel XII.

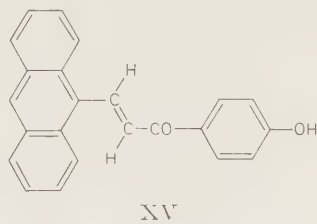
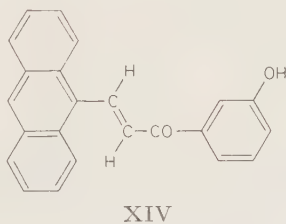
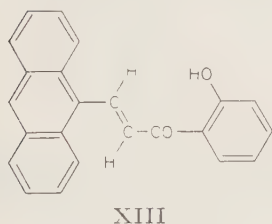
Eine Verbindung (hellrote Krystalle; F: 223—224°; in alkohol. Alkalilaugen löslich, in 10%ig. wss. Alkalilaugen fast unlöslich), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist beim Erwärmen von 6-Brom-naphthalindiol-(1.2) mit Benzhydrylidendichlorid erhalten worden (Fieser, Hartwell, Am. Soc. **57** [1935] 1484).

1-Oxo-1-[2-hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2), 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1), 3-(9-anthryl)-2'-hydroxyacrylophenone $C_{23}H_{16}O_2$.

1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) $C_{23}H_{16}O_2$ vom F: 160°, vermutlich 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3*t*-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1), Formel XIII.

B. Durch Behandeln von Anthracen-carbaldehyd-(9) mit 1-[2-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) in Äthylacetat unter Einleiten von HCl und 2-tägiges Stehenlassen der Reaktionslösung (Russell, Happoldt, Am. Soc. **64** [1942] 1101).

Orangefarbene Tafeln (aus Acn. + A.); F: 159—160°.



1-Oxo-1-[3-hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2), 1-[3-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1), 3-(9-anthryl)-3'-hydroxyacrylophenone $C_{23}H_{16}O_2$.

1-[3-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) $C_{23}H_{16}O_2$ vom F: 202°, vermutlich 1-[3-Hydroxy-phenyl]-3*t*-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1), Formel XIV.

B. Durch Behandeln von Anthracen-carbaldehyd-(9) mit 1-[3-Hydroxy-phenyl]-äthanon-(1) in Äthylacetat unter Einleiten von HCl und 2-tägiges Stehenlassen der Reaktionslösung (Russell, Happoldt, Am. Soc. **64** [1942] 1101).

Orangefarbene Nadeln (aus A.); F: 202°.

1-Oxo-1-[4-hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2), 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1), 3-(9-anthryl)-4'-hydroxyacrylophenone $C_{23}H_{16}O_2$.

1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) $C_{23}H_{16}O_2$ vom F: 242° , vermutlich **1-[4-Hydroxy-phenyl]-3f-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1)**, Formel XV.

B. Durch Behandeln von Anthracen-carbaldehyd-(9) mit 1-[4-Hydroxy-phenyl]-äthanol-(1) in Äthylacetat unter Einleiten von HCl und 2-tägiges Stehenlassen der Reaktionslösung (*Russell, Happpoldt, Am. Soc. 64 [1942] 1101*).

Orangefarbene Nadeln (aus A.); F: $241-242^\circ$.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$

5-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1), 5-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4) $C_{24}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

5-Methoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1), 5-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4), 2-benzylidene-5-methoxy-3.4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{25}H_{20}O_2$, Formel I (R = CH_3).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (gelbe Prismen [aus Me.]; F: 143°) ist beim Erwärmen von $(\pm)$ -5-Chlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) (F: 175° [E III 7 2915]) mit Methanol und Silberacetat erhalten worden (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 200*).

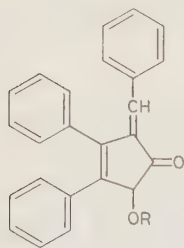
$(\pm)$ -5-Acetoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1), $(\pm)$ -5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4), $(\pm)$ -2-acetoxy-5-benzylidene-3.4-diphenylcyclopent-3-en-1-one $C_{26}H_{20}O_3$, Formel I (R = $CO-CH_3$).

Eine Verbindung dieser Konstitution hat wahrscheinlich in dem H 221 als 2-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) („Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-ons-(4)“) abgehandelten Präparat (F: 175°) sowie in den nachstehend beschriebenen Präparaten vorgelegen (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197*).

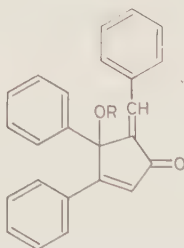
B. Durch Erhitzen von $(\pm)$ -5-Chlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) (F: 175° [E III 7 2915]) mit Essigsäure und Silberacetat (*Bu., Sh., l. c. S. 200*). Durch Behandeln der beiden $(\pm)$ -2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-one-(4) (F: 160° bzw. F: 124° [S. 1719]) mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4344*).

Krystalle (aus A.) (*Bu., Sh.*). F: 175° (*Allen, Sp.; Bu., Sh.*).

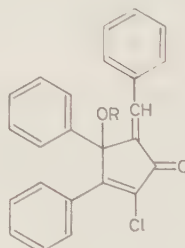
Beim Behandeln mit wss. HCl und Aceton oder mit äthanol. KOH (5%ig) ist 5-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) (1.2-Diphenyl-3-benzyliden-cyclopentandion-(4.5)) vom F: 216° [E III 7 4382–4383] erhalten worden (*Bu., Sh.*; vgl. H 221).



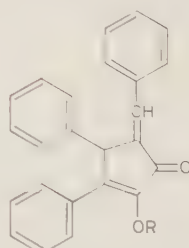
I



II



III



IV

2-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 5-benzylidene-4-hydroxy-3.4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{24}H_{18}O_2$, Formel II (R = H).

Diese Konstitution wird den beiden nachstehend beschriebenen Isomeren zuerteilt (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197*).

a) $(\pm)$ -2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) $C_{24}H_{18}O_2$ vom F: 232° (H 221; dort als Benzalanhydroacetonbenzil bezeichnet).

F: 232° (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 198*).

Beim Erwärmen mit SOCl_2 sind 5-Chlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) (F: 175° [E III 7 2915]) und geringere Mengen 2.5-Dichlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4)(?) (F: 173° [E III 7 2915]) erhalten worden. Die beim Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure erhaltene, früher (H 221) als 2-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) angesehene Verbindung (F: 175°) ist wahrscheinlich als ($\pm$)-5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4) zu formulieren (*Bu., Sh., l. c. S. 197, 200*).

b) ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ vom F: $213,5^\circ$ (H 221; dort als Iso-benzalanhydroacetonbenzil bezeichnet).
F: $213,5^\circ$ (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 198*).

Die beim Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure erhaltene, früher (H 221) als 2-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) angesehene Verbindung (F: 175°) ist wahrscheinlich als ($\pm$)-5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4) zu formulieren (*Bu., Sh.*).

2-Methoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 5-benzylidene-4-methoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel II ($\text{R} = \text{CH}_3$).

Diese Konstitution wird den beiden nachstehend beschriebenen Isomeren zuerteilt.

a) ($\pm$)-2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ vom F: 160° .

B. Neben dem unter b) beschriebenen Isomeren beim Erwärmen (10 min) von ($\pm$)-1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4344; Burton, Shoppee, Soc. 1934 201, 204*). Durch 10-tägiges Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4)(?) (F: 232° [S. 1718]) mit Methyljodid und Ag_2O unter Zusatz von NaOH (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 199*).

Prismen (aus A. oder Me.); F: 160° (*Allen, Sp.*), 158° (*Bu., Sh., l. c. S. 199, 204*).

Beim Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure entsteht 5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) (F: 175° [S. 1718]) (*Allen, Sp.; vgl. Bu., Sh., l. c. S. 197*).

b) ($\pm$)-2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ vom F: 124° .

B. Bildung aus ($\pm$)-1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) und Benzaldehyd s. bei dem unter a) beschriebenen Isomeren. Durch 10-tägiges Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4)(?) (F: $213,5^\circ$ [s. o.]) mit Methyljodid und Ag_2O unter Zusatz von NaOH (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 199*).

Krystalle (aus A., aus wss. Acn. oder aus E. + Bzn.); F: 124° (*Allen, Spanagel, Am. Soc. 54 [1932] 4338, 4344*), 122° (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 199, 201 204*).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure entsteht 5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) (F: 175° [S. 1718]) (*Allen, Sp.; vgl. Bu., Sh., l. c. S. 197*).

($\pm$)-2-Äthoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), ($\pm$)-2-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), ($\pm$)-5-benzylidene-4-ethoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel II ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (Prismen [aus A.]; F: 159°) ist bei 10-tägigem Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4)(?) (F: 232° [S. 1718]) mit Äthyljodid und Ag_2O unter Zusatz von NaOH erhalten worden (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 199*).

5-Chlor-2-methoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 5-Chlor-2-methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 5-benzylidene-2-chloro-4-methoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$, Formel III ($\text{R} = \text{CH}_3$).

Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (gelbliche Tafeln [aus Me.] mit 0,5 Mol Methanol; F: 155° [nicht rein]) ist beim Erwärmen von ($\pm$)-2.5-Dichlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4)(?) (F: 173° [E III 7 2915]) mit Methanol und Silberacetat erhalten worden (*Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 200*).

5-Chlor-2-acetoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 5-Chlor-2-acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 4-acetoxy-5-benzylidene-2-chloro-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{26}H_{19}ClO_3$, Formel III ($R = CO-CH_3$) auf S. 1718.

Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (gelbe Prismen [aus A.]; F: 160°) ist neben 1.2-Diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) (?) (F: $198-199^\circ$ [E III 7 4394]) beim Erhitzen von $(\pm)$ -2.5-Dichlor-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) (?) (F: 173° [E III 7 2915]) mit Essigsäure und Silberacetat erhalten worden (Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 200).

5-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 5-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) $C_{24}H_{18}O_2$, Formel IV ($R = H$) auf S. 1718, s. E III 7 4382.

5-Methoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 5-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 5-benzylidene-2-methoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{25}H_{20}O_2$, Formel IV ($R = CH_3$) auf S. 1718.

Über zwei unter dieser Konstitution beschriebene Verbindungen (F: 112° bzw. F: 124°) s. E III 7 4382—4383 im Artikel 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopentan.

5-Äthoxy-4-oxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5), 5-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 5-benzylidene-2-ethoxy-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{26}H_{22}O_2$, Formel IV ($R = C_2H_5$) auf S. 1718.

Über eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (F: $122-123^\circ$) s. E III 7 4382—4383 im Artikel 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopentan.

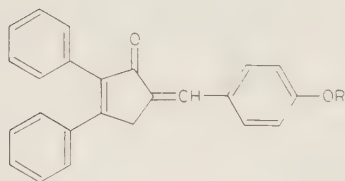
3-Oxo-1.2-diphenyl-4-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclopenten-(1), 1.2-Diphenyl-4-[4-hydroxy-benzyliden]-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_{24}H_{18}O_2$, Formel V ($R = H$).

3-Oxo-1.2-diphenyl-4-[4-methoxy-benzyliden]-cyclopenten-(1), 1.2-Diphenyl-4-[4-methoxy-benzyliden]-cyclopenten-(1)-on-(3), 5-(4-methoxybenzylidene)-2,3-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{25}H_{20}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

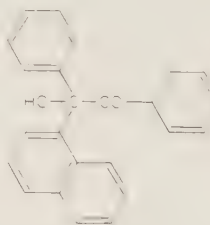
1.2-Diphenyl-4-[4-methoxy-benzyliden]-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_{25}H_{20}O_2$ vom F: 159° .

B. Durch 24-stdg. Behandeln von 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) mit 4-Methoxybenzaldehyd und Natriumäthylat in Äthanol (Borsche, Klein, B. 72 [1939] 2082).

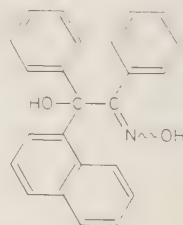
Nadeln (aus $CHCl_3 + Me.$); F: 159° .



V



VI



VII

1-Hydroxy-2-oxo-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthan, 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2), [Hydroxy-phenyl-(naphthyl-(1))-methyl]-phenyl-keton $C_{24}H_{18}O_2$, Formel VI (H 222).

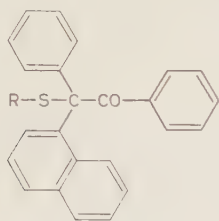
$(\pm)$ -1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthan, $(\pm)$ -1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2)-oxim, $(\pm)$ -[Hydroxy-phenyl-(naphthyl-(1))-methyl]-phenyl-keton-oxim, $(-)$ -2-hydroxy-2-(1-naphthyl)-2-phenylacetophenone $C_{24}H_{18}NO_2$ Formel VII (E II 258; dort als *ms-z-Naphthyl-benzoin-oxim* bezeichnet).

F: 195° (McKenzie, Wood, B. 71 [1938] 358, 363).

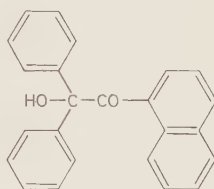
Beim Behandeln einer Suspension in warmem Methanol mit Natrium-Amalgam unter ständigem Neutralisieren mit Essigsäure sind die beiden 2-Amino-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthanol-(1) vom F: $197-198^\circ$ bzw. vom F: $156-157^\circ$ erhalten worden (McK., Wood, l. c. S. 363).

(±)-1-Carboxymethylmercapto-2-oxo-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthan, (±)-[2-Oxo-1.2-diphenyl-1-(naphthyl-(1))-äthylmercapto]-essigsäure, (+)-[α-(1-naphthyl)-α-phenylphenacylthio]acetic acid $C_{26}H_{20}O_3S$, Formel VIII ($R = CH_2-COOH$).

Diese Verbindung hat wahrscheinlich in einem Präparat (F: ca. 125° [nach Sintern]; nicht rein) vorgelegen, das beim Einleiten von HCl in eine Lösung von (±)-1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2) und Mercaptoessigsäure in warmer Essigsäure erhalten worden ist (Behaghel, Ratz, B. 72 [1939] 1257, 1277).



VIII



IX

1-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-2-[naphthyl-(1)]-äthan, 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2), [Naphthyl-(1)]-[α-hydroxy-benzhydryl]-keton, 2-hydroxy-2,2-diphenyl-1'-acetonaphthone $C_{24}H_{18}O_2$, Formel IX.

B. Durch Erwärmen einer Lösung von Benzilsäure-methylester in Benzol mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther (Bachmann, Am. Soc. 54 [1932] 2112, 2116, 2117). Nadeln (aus Acn. und A.); F: 156—157°.

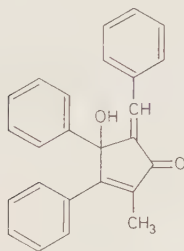
Beim Erwärmen mit methanol. KOH bilden sich Benzhydrol und Naphthoesäure-(1).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine dunkelbraune Färbung auf.

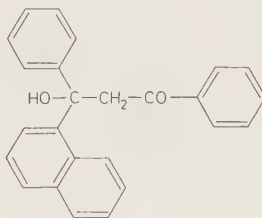
5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{20}O_2$

3-Hydroxy-5-oxo-1-methyl-2.3-diphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1), 3-Hydroxy-1-methyl-2.3-diphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5), 5-benzylidene-4-hydroxy-2-methyl-3,4-diphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{25}H_{20}O_2$, Formel X.

Beim Behandeln der H 222 unter dieser Konstitution beschriebenen Verbindung (F: 227°) mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure sind eine als 2.3-Diphenyl-1-methylen-4-benzyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) angesehene Verbindung (F: 253° [E III 7 2938]) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{50}H_{36}O_2$ (F: 225°; s. E III 7 2938 im Artikel 2.3-Diphenyl-1-methylen-4-benzyliden-cyclopenten-(2)-on-(5)) erhalten worden (Burton, Shoppee, Soc. 1934 197, 200; vgl. H 222).



X



XI

(±)-1-Hydroxy-3-oxo-1.3-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-propan, (±)-1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-propanon-(3), (-)-3-hydroxy-3-(1-naphthyl)-3-phenylpropio-phenone $C_{25}H_{20}O_2$, Formel XI.

B. Durch Eintragen einer Lösung von 1.3-Diphenyl-propandion-(1.3) in Benzol in eine Lösung von Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther und Benzol (Maitland, Mills, Soc. 1936 987, 988, 993).

Krystalle (aus E.); F: 167—169°.

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$

8-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-propionyl-naphthalin, 1-[8-(α -Hydroxy-benzhydryl)-naphthyl-(1)]-propanon-(1) $C_{26}H_{22}O_2$, Formel I, und 1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, 1-Äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromenol-(1) $C_{26}H_{22}O_2$, Formel II.

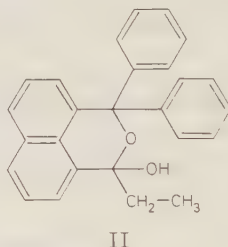
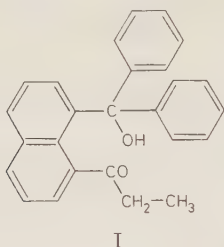
($\pm$)-1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, (+)-1-ethyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen-1-ol $C_{26}H_{22}O_2$, Formel II.

B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-Oxo-1.1-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen in Benzol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (Geissman, Morris, Am. Soc. **63** [1941] 1111, 1113).

Prismen (aus A.); F: 142–143°.

Beim Erhitzen unter Normaldruck auf 200° oder unter 25 Torr auf 100° bilden sich 3-Oxo-1.1-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, Äthylen und Wasserstoff. Beim Einleiten von HCl in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung in Essigsäure und Eintragen von $FeCl_3$ in die Reaktionslösung wird 1-Äthyl-3.3-diphenyl-3H-benz[de]isochromenylisum-tetrachloroferrat (III) erhalten. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat entsteht 3.3-Diphenyl-1-äthyliden-1H.3H-benz[de]isochromen (F: 134°).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf.

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{24}O_2$

8-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-isobutyryl-naphthalin, 2-Methyl-1-[8-(α -hydroxy-benzhydryl)-naphthyl-(1)]-propanon-(1) $C_{27}H_{24}O_2$, Formel III, und 1-Hydroxy-1-isopropyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, 1-Isopropyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromenol-(1) $C_{27}H_{24}O_2$, Formel IV.

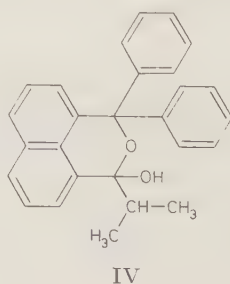
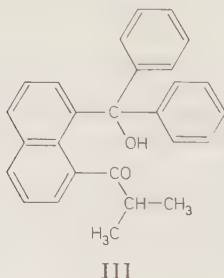
($\pm$)-1-Hydroxy-1-isopropyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, (-)-1-isopropyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen-1-ol $C_{27}H_{24}O_2$, Formel IV.

B. Analog ($\pm$)-1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen (s. o.) (Geissman, Morris, Am. Soc. **63** [1941] 1111, 1113).

Nadeln (aus A.); F: 176° [Zers. unter Bildung von 3-Oxo-1.1-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen und Propan].

Beim Einleiten von HCl in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung in Essigsäure und Eintragen von $FeCl_3$ in die (gelbe) Reaktionslösung ist keine Salzbildung beobachtet worden. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat entsteht 3.3-Diphenyl-1-isopropyliden-1H.3H-benz[de]isochromen.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbliche Färbung auf.



8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_2$

8-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-valeryl-naphthalin, 1-[8-(α -Hydroxy-benzhydryl)-naphthyl-(1)]-pentanon-(1) $C_{28}H_{26}O_2$, Formel V, und **1-Hydroxy-1-butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, 1-Butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromenol-(1)** $C_{28}H_{26}O_2$, Formel VI.

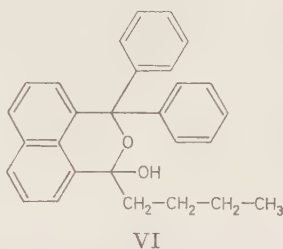
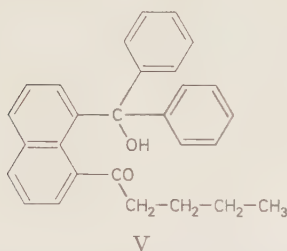
($\pm$)-1-Hydroxy-1-butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, ($\pm$)-1-butyl-3,3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen-1-ol $C_{28}H_{26}O_2$, Formel VI.

B. Analog ($\pm$)-1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen (S. 1722) (Geissman, Morris, Am. Soc. **63** [1941] 1111, 1113).

Krystalle (aus Fig.); F: 114–115°.

Beim Erhitzen unter Normaldruck auf 200° oder unter 25 Torr auf 100° entsteht 3-Oxo-1.1-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen. Beim Einleiten von HCl in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung in Essigsäure und Eintragen von $FeCl_3$ in die Reaktionslösung bildet sich 1-Butyl-3.3-diphenyl-3H-benz[de]isochromenylium-tetrachloro-ferat(III).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf.



8-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-[2-methyl-butyryl]-naphthalin, 2-Methyl-1-[8-(α -hydroxy-benzhydryl)-naphthyl-(1)]-butanon-(1) $C_{28}H_{26}O_2$, Formel VII, und **1-Hydroxy-1-sec-butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, 1-sec-Butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromenol-(1)** $C_{28}H_{26}O_2$, Formel VIII.

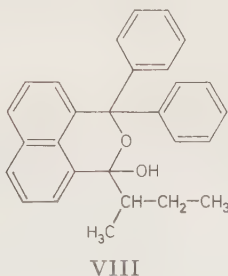
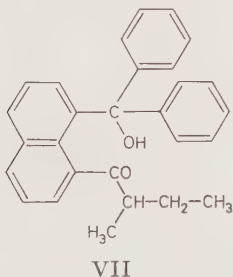
Opt.-inakt. 1-Hydroxy-1-sec-butyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen, 1-sec-butyl-3,3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen-1-ol $C_{28}H_{26}O_2$, Formel VIII, vom F: 136°.

B. Analog ($\pm$)-1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen (S. 1722) (Geissman, Morris, Am. Soc. **63** [1941] 1111, 1113).

Krystalle (aus A.); F: 135–136°.

Beim Erhitzen unter Normaldruck auf 200° oder unter 25 Torr auf 100° entsteht 3-Oxo-1.1-diphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen. Beim Einleiten von HCl in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung in Essigsäure und Eintragen von $FeCl_3$ in die (gelbliche) Reaktionslösung ist keine Salzbildung beobachtet worden.

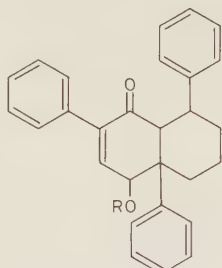
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf.



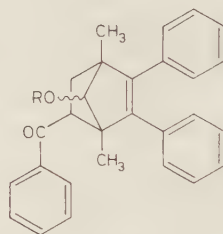
5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.2.3.4.4a.5.8.8a-octahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2.4a.8-triphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-2.4a.8-triphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydronaphthalen-1(4H)one $C_{28}H_{26}O_2$, Formel IX (R = H).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 200–201°) ist bei der Hydrierung einer als 2.4a.8-Triphenyl-4a.5.8.8a-tetrahydronaphthochinon-(1.4) (F: 141° [E III 7 4424]) sowie einer als 5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin angesehenen Verbindung (F: 216° [S. 1734]) in Äthanol oder Dioxan an Raney-Nickel erhalten worden (Allen *et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 1617, 1620).

Überführung in eine als 2.4a.8-Triphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-naphthochinon-(1.4) angesehene Verbindung (F: 192° [E III 7 4404]) durch Erwärmen mit Brom in Chloroform: Allen *et al.*



IX



X

5-Acetoxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.2.3.4.4a.5.8.8a-octahydro-naphthalin, 4-Acetoxy-2.4a.8-triphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-acetoxy-2.4a.8-triphenyl-4a.5.6.7.8.8a-hexahydronaphthalen-1(4H)-one $C_{30}H_{28}O_3$, Formel IX (R = CO-CH₃).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus A.]; F: 170–171°) ist beim Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten worden (Allen *et al.*, Am. Soc. **66** [1944] 1617, 1620).

7-Hydroxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2), 7-Hydroxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-norbornen-(2), Phenyl-[7-hydroxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-yl-(2)]-keton, 7-hydroxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenylnorborn-5-en-2-yl phenyl ketone $C_{28}H_{26}O_2$, Formel X (R = H).

Opt.-inakt. Phenyl-[7-hydroxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-yl-(2)]-keton $C_{28}H_{26}O_2$ vom F: 173°.

B. Neben grösseren Mengen 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) bei 7-tägigem Behandeln von opt.-inakt. 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-norbornen-(2)-on-(7) (F: 147°) mit methanol. KOH (Allen, Jones, Van Allan, J. org. Chem. **11** [1946] 268, 274).

F: 173°.

7-Acetoxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2), 7-Acetoxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-norbornen-(2), Phenyl-[7-acetoxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-yl-(2)]-keton, 7-acetoxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenylnorborn-5-en-2-yl phenyl ketone $C_{30}H_{28}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

Opt.-inakt. Phenyl-[7-acetoxy-1.4-dimethyl-5.6-diphenyl-norbornen-(5)-yl-(2)]-keton $C_{30}H_{28}O_3$ vom F: 67°.

B. Aus der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung und Acetylchlorid (Allen, Jones, Van Allan, J. org. Chem. **11** [1946] 268, 274).

F: 65–67°.

[Gundlach]

16. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{14}O_2$

5-Hydroxy-11-oxo-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren, 5-Hydroxy-10-phenyl-benzo[b]fluorenon-(11), 5-hydroxy-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren-11-one $C_{23}H_{14}O_2$, Formel I (R = H).

Diese Verbindung hat als Hauptbestandteil in einem von *Fieser, Peters* (Am. Soc. **53** [1931] 4080, 4084) als 7-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-1a.2-dihydro-1H-cyclopropa[b]naphthalin (Formel II) angesehenen Präparat (F: 274°) vorgelegen (*Bader, Ettlinger*, Am. Soc. **75** [1953] 730).

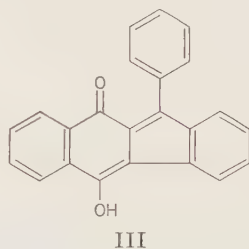
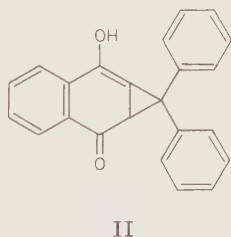
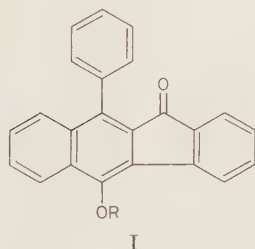
B. In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4.9-Dihydroxy-3.3-diphenyl-3H-benz[f]indazol auf 210° (*Ba., Ett.*, l. c. S. 733; s. a. *Fie., Pe.*, l. c. S. 4090).

Orangefarbene Nadeln (aus A.); F: $296,5-298^\circ$ (*Ba., Ett.*, l. c. S. 733). IR-Spektrum (Mineralöl; 2—16 μ): *Ba., Ett.* Absorptionsmaxima einer Essigsäure enthaltenden äthanol. Lösung: 260 m μ , 293 m μ , 320 m μ und 455 m μ (*Ba., Ett.*, l. c. S. 731).

5-Acetoxy-11-oxo-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren, 5-Acetoxy-10-phenyl-benzo[b]fluorenon-(11), 5-acetoxy-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren-11-one $C_{25}H_{16}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃).

B. Aus 5-Hydroxy-11-oxo-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren (s. o.) (*Bader, Ettlinger*, Am. Soc. **75** [1953] 730, 733; s. a. *Fieser, Peters*, Am. Soc. **53** [1931] 4080, 4091).

Gelbe Nadeln (aus A.) (*Fie., Pe.*); F: 245° (*Fie., Pe.*; *Ba., Ett.*). Absorptionsmaxima (A.): 263 m μ , 288 m μ , 312 m μ und 412 m μ (*Ba., Ett.*).



5-Hydroxy-10-oxo-11-phenyl-10H-benzo[b]fluoren, 5-Hydroxy-11-phenyl-benzo[b]fluorenon-(10), 5-hydroxy-11-phenyl-10H-benzo[b]fluoren-10-one $C_{23}H_{14}O_2$, Formel III.

Über diese Verbindung (rote Tafeln mit schwarzem Reflex [aus A. oder Eg.]; F: 225° bis 229° [Zers.]), die als Nebenbestandteil in einem von *Fieser, Peters* (Am. Soc. **53** [1931] 4080, 4090) als 7-Hydroxy-2-oxo-1.1-diphenyl-1a.2-dihydro-1H-cyclopropa[b]naphthalin angesehenen Präparat vom F: 274° (s. o. im Artikel 5-Hydroxy-11-oxo-10-phenyl-11H-benzo[b]fluoren) vorgelegen hat, s. *Bader, Ettlinger*, Am. Soc. **75** [1953] 730, 733.

5-Hydroxy-11-oxo-6-phenyl-11H-benzo[a]fluoren, 5-Hydroxy-6-phenyl-benzo[a]fluorenon-(11), 5-hydroxy-6-phenyl-11H-benzo[a]fluoren-11-one $C_{23}H_{14}O_2$, Formel IV.

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-3-Brom-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) mit Silberacetat in Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts (F: $174-177^\circ$; ($\pm$)-3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) oder 6-Acetoxy-2-oxo-3.4.5-triphenyl-2H-pyran) mit konz. Schwefelsäure (*Koelsch, Geissman*, J. org. Chem. **3** [1938] 480, 487). Durch kurzes Behandeln von ($\pm$)-2.3.4-Triphenyl-cis-glutaconsäure-anhydrid mit kalter konz. Schwefelsäure (*Koe., Gei.*).

Orangefarbene Nadeln (aus Bzl. + Bzn.) (*Koe., Gei.*). F: 241—241,5° (*Godfrey, Barnes, Am. Soc.* **80** [1958] 3902), 237—238° (*Koe., Gei.*). In Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich (*Koe., Gei.*).

α -Brom-5-hydroxy-11-oxo-6-phenyl-11H-benzo[a]fluoren, α -Brom-5-hydroxy-6-phenyl-benzo[a]fluoren-11-on (11), α -bromo-5-hydroxy-6-phenyl-11H-benzo[a]fluoren-11-one $C_{23}H_{13}BrO_2$.

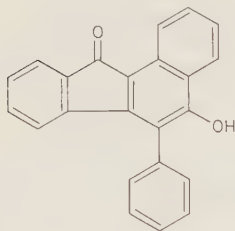
B. Durch Behandeln von ($\pm$)-3-Brom-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) mit konz. Schwefelsäure (*Koelsch, Geissman, J. org. Chem.* **3** [1938] 480, 488). Durch Behandeln einer Lösung von ($\pm$)-2.3.4-Triphenyl-*cis*-glutaconsäure-anhydrid in konz. Schwefelsäure mit Brom in Essigsäure (*Koe., Gei.*).

Orangerote Nadeln (aus Bzl. oder Xylol); F: 295—299° (*Godfrey, Barnes, Am. Soc.* **80** [1958] 3902), 287—289° (*Koe., Gei.*). In wss. NaOH mit rotvioletter Farbe löslich (*Koe., Gei.*).

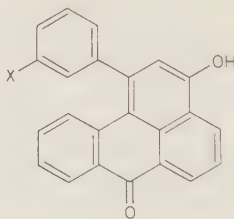
Benzoyl-Derivat (F: 240—241°): *Koe., Gei.*

3-Hydroxy-7-oxo-1-phenyl-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-1-phenyl-benz[de]-anthracen-7-on (7), 3-hydroxy-1-phenyl-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{23}H_{14}O_2$, Formel V (X = H).

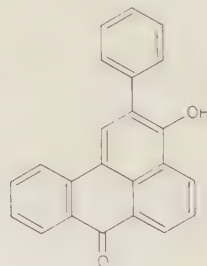
Ein unter dieser Konstitution beschriebenes Präparat (orangefarbene Nadeln [aus Eg. + Nitrobenzol]; F: ca. 320°; in Natronlauge mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und roter Fluoreszenz löslich) ist beim Eintragen von ($\pm$)-3-Phenyl-3-[10-oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-propionsäure in ein Gemisch von Chloroschwefelsäure und Essigsäure bei 40° und anschliessenden Erwärmen bis auf 80° erhalten worden (*I.G. Farbenind., D.R.P.* 552 269 [1927]; *Frdl.* **18** 1385).



IV



V



VI

3-Hydroxy-7-oxo-1-[3-nitro-phenyl]-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-1-3-nitro-phenyl-benz[de]anthracen-7-on (7), 3-hydroxy-1-(*m*-nitrophenyl)-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{23}H_{13}NO_4$, Formel V (X = NO₂).

B. Neben 3-[3-Nitro-phenyl]-3-[9-hydroxy-10-oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-propionsäure-lacton beim Erhitzen von ($\pm$)-3-[3-Nitro-phenyl]-3-[9-hydroxy-10-oxo-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-propionsäure mit konz. Schwefelsäure auf 150° (*Vachon, Gagnon, Kane, Canad. J. Res.* **11** [1934] 644, 650).

Rote Krystalle (aus A. oder Eg.); F: ca. 305°. In Äther schwer löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violette Lösung erhalten; nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb.

3-Hydroxy-7-oxo-2-phenyl-7H-benz[de]anthracen, 3-Hydroxy-2-phenyl-benz[de]-anthracen-7-on (7), 3-hydroxy-2-phenyl-7H-benz[de]anthracen-7-one $C_{23}H_{14}O_2$, Formel VI (E II 259; dort als Bz1-Oxy-Bz2-phenyl-benzanthron bezeichnet).

Beim Erwärmen mit CrO₃ in Essigsäure entsteht 1-Phenylglyoxyloyl-anthrachinon (*Gen. Aniline Works, U.S.P.* 1 725 927 [1927]).

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_2$

3-Hydroxy-17-oxo-16-benzyliden-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-16-benzyliden-15.16-dihydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17)
 $C_{24}H_{16}O_2$, Formel VII.

3-Methoxy-17-oxo-16-benzyliden-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Methoxy-16-benzyliden-15.16-dihydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenon-(17),
16-benzylidene-3-methoxy-15,16-dihydro-17H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-one $C_{25}H_{18}O_2$.

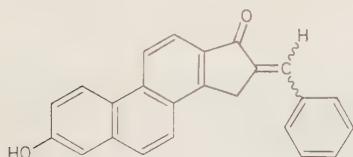
3-Methoxy-17-oxo-16-benzyliden-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren
 $C_{25}H_{18}O_2$ vom F: 224°, vermutlich 3-Methoxy-17-oxo-16-[benzyliden-(*seqtrans*)]-16.17-di-
 hydro-15H-cyclopenta[*a*]phenanthren, Formel VIII.

Bezüglich der Konfiguration vgl. Hassner, Mead, Tetrahedron **20** [1964] 2201.

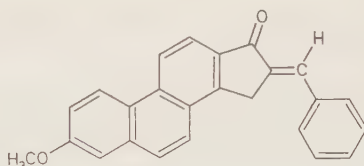
B. Durch Erhitzen von *rac*-3-Methoxy-13 α -gonapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) („Nor $\equiv$ equilenin-methyläther“) mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH und Behandeln der Reaktionslösung mit Luft (Koebner, Robinson, Soc. **1941** 566, 574; s. a. Koebner, Robinson, Soc. **1938** 1994, 1997).

Gelbe Nadeln (aus Bzl. + A.), F: 224° [nach Trocknen im Hochvakuum bei 110°]; aus Äthanol-Äthylacetat-Gemischen werden Krystalle mit 0,5 Mol H_2O erhalten (Koe., Ro., Soc. **1941** 574). In Äthanol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz löslich (Koe., Ro., Soc. **1941** 574; s. a. Koe., Ro., Soc. **1938** 1997).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote, gelb fluoreszierende Lösung erhalten (Koe., Ro., Soc. **1938** 1997, **1941** 574).



VII



VIII

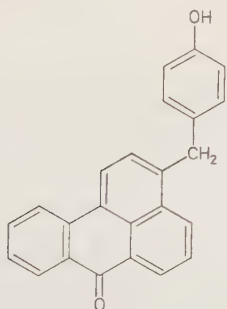
7-Oxo-3-[4-hydroxy-benzyl]-7H-benz[*de*]anthracen, 3-[4-Hydroxy-benzyl]-benz[*de*]anthracenon-(7) $C_{24}H_{16}O_2$, Formel IX.

7-Oxo-3-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-7H-benz[*de*]anthracen, 3-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-benz[*de*]anthracenon-(7), 3-(4-methoxy-3-nitrobenzyl)-7H-benz[*de*]anthracen-7-one $C_{25}H_{17}NO_4$, Formel X.

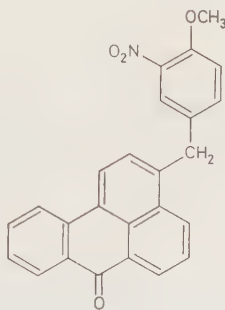
B. Durch Erhitzen von Benzanthron (7-Oxo-7H-benz[*de*]anthracen) mit 3-Nitro-4-methoxy-benzylchlorid in Trichlorbenzol unter Zusatz von Kupfer-Pulver (I.G. Farben-ind., D.R.P. 514 652 [1925]; Erdl. **18** 1389; Gen. Aniline Works, U.S.P. 1 867 459 [1929]).

Krystalle (aus Eg.); F: 227°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.



IX



X

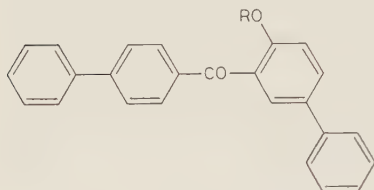
3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{18}O_2$

Oxo-[biphenyl-(4)]-[4-hydroxy-biphenyl-(3)]-methan, [Biphenyl-(4)]-[4-hydroxy-biphenyl-(3)]-keton, 6-Hydroxy-3,4'-diphenyl-benzophenon $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XI (R = H).

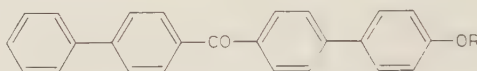
Oxo-[biphenyl-(4)]-[4-methoxy-biphenyl-(3)]-methan, [Biphenyl-(4)]-[4-methoxy-biphenyl-(3)]-keton, 6-Methoxy-3,4'-diphenyl-benzophenon, 2-methoxy-4',5-diphenylbenzophenone $C_{26}H_{20}O_2$, Formel XI (R = CH_3).

B. Neben 4'-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-benzophenon beim Behandeln von Biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid mit 4-Methoxy-biphenyl und $AlCl_3$ in Tetrachloräthan, anfangs bei -10° (Anderson, Fisher, Am. Soc. 66 [1944] 594, 597).

Nadeln (aus Me.); F: $127-130^\circ$.



XI



XII

Oxo-[biphenyl-(4)]-[4'-hydroxy-biphenyl-(4)]-methan, [Biphenyl-(4)]-[4'-hydroxy-biphenyl-(4)]-keton, 4'-Phenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-benzophenon $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XII (R = H).

Oxo-[biphenyl-(4)]-[4'-methoxy-biphenyl-(4)]-methan, [Biphenyl-(4)]-[4'-methoxy-biphenyl-(4)]-keton, 4'-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-benzophenon, 4-(p-methoxyphenyl)-4'-phenylbenzophenone $C_{26}H_{20}O_2$, Formel XII (R = CH_3).

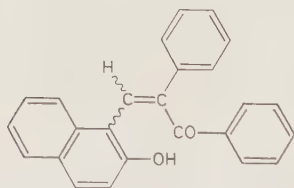
B. s. o. im Artikel 6-Methoxy-3,4'-diphenyl-benzophenon.

Tafeln (aus 1,2-Dichlor-benzol); F: $246-248^\circ$ (Anderson, Fisher, Am. Soc. 66 [1944] 594, 597).

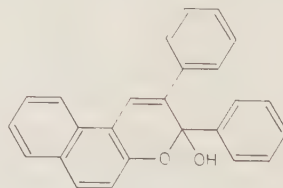
1-Oxo-1,2-diphenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2), 1,2-Diphenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1), 3-(2-hydroxy-1-naphthyl)-2-phenylacylphenone $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XIII, und **3-Hydroxy-2,3-diphenyl-3H-benzo[f]chromen, 2,3-Diphenyl-3H-benzo[f]chromenol-(3), 2,3-diphenyl-3H-benzo[f]chromen-3-ol** $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XIV.

($\pm$)-3-Hydroxy-2,3-diphenyl-3H-benzo[f]chromen $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XIII.

Eine Verbindung (Krystalle [aus Bzl. + Bzn.]; F: 151°), der vermutlich diese Konstitution zukommt (vgl. die Angaben im Artikel ($\pm$)-2,3-Diphenyl-2H-chromenol-(2) [S. 1689]), ist beim Erwärmen von 2,3-Diphenyl-benzo[f]chromenylium-perchlorat mit $NaHCO_3$ in Aceton erhalten worden (Dilthey, Giebert, B. 75 [1942] 211, 213).

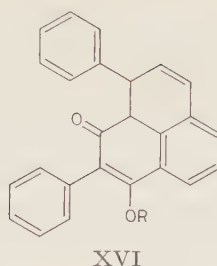
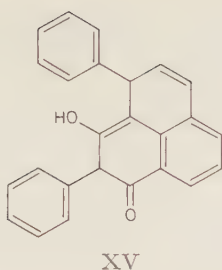


XIII



XIV

9-Hydroxy-7-oxo-1,8-diphenyl-7,8-dihydro-phenalen, 3-Hydroxy-2,4-diphenyl-2,4-dihydro-phenalenon-(1) $C_{25}H_{18}O_2$, Formel XV, und **7-Hydroxy-9-oxo-1,8-diphenyl-9,9a-dihydro-phenalen, 3-Hydroxy-2,9-diphenyl-9,9a-dihydro-phenalenon-(1)** $C_{26}H_{18}O_2$, Formel XVI (R = H), s. E III 6 5950.



7-Methoxy-9-oxo-1,8-diphenyl-9,9a-dihydro-phenalenon, 3-Methoxy-2,9-diphenyl-9,9a-dihydro-phenalenon-(1) $C_{26}H_{20}O_2$, Formel XVI ($R = CH_3$), s. E III 6 5950.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenyl-1-[biphenyl-(2)]-äthan, **(±)-1-Hydroxy-1,2-diphenyl-1-[biphenyl-(2)]-äthanon-(2)**, **(±)-Phenyl-[α-hydroxy-2-phenyl-benzhydryl]-keton**, **(±)-2-(biphenyl-2-yl)-2-hydroxy-2-phenylacetophenone** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel I ($X = H$).

B. Durch Behandeln von Benzil mit Biphenyl-(2)-magnesiumjodid in Äther (*Bradsher, Wissow, Am. Soc.* **68** [1946] 1094).

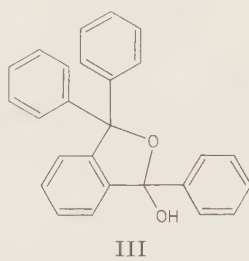
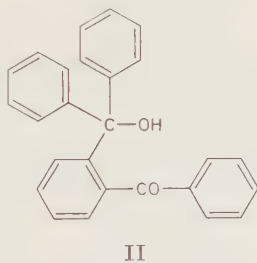
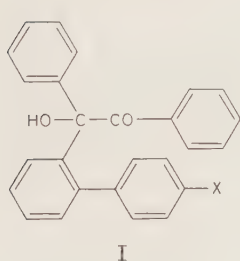
Nadeln (aus A.); F: 149,5–150°.

Beim Erhitzen mit wss. HBr und Essigsäure entsteht Phenyl-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-keton.

(±)-1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenyl-1-[4'-chlor-biphenyl-(2)]-äthan, **(±)-1-Hydroxy-1,2-diphenyl-1-[4'-chlor-biphenyl-(2)]-äthanon-(2)**, **(±)-Phenyl-[α-hydroxy-2-(4-chlor-phenyl)-benzhydryl]-keton**, **(±)-2-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)-2-hydroxy-2-phenylacetophenone** $C_{26}H_{18}ClO_2$, Formel I ($X = Cl$).

B. Durch Behandeln von Benzil mit 4'-Chlor-biphenyl-(2)-magnesium-jodid in Äther (*Bradsher, Wissow, Am. Soc.* **68** [1946] 1094).

Nadeln (aus A.); F: 145,5–146,5°.



2-[α-Hydroxy-benzhydryl]-1-benzoyl-benzol, **2-[α-Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon**, **2-(α-hydroxybenzhydryl)benzophenone** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel II, und **(±)-3-Hydroxy-1,1,3-triphenyl-phthalan**, **(±)-1,1,3-Triphenyl-phthalanol-(3)**, **(±)-1,3,3-Triphenylphthalan-1-ol** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel III (H 17 149; E I 8 594; E II 8 259).

B. Durch Behandeln von 2-Benzhydryl-benzophenon mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter der Einwirkung von UV-Licht und Schütteln des Reaktionsgemisches mit wss. Na_2CO_3 (*Seidel, Bezner, B.* **65** [1932] 1566, 1571).

Kristalle (aus Bzn. oder CS_2); F: 121°.

Beim Erwärmen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in mit wss. HCl versetztem Äthanol entsteht eine wahrscheinlich als 1,1,4-Triphenyl-2-[2,4-dinitro-phenyl]-1,2-dihydro-phthalazin zu formulierende Verbindung $C_{33}H_{22}N_4O_4$ (F: 245–247°); das E I 594 beschriebene Phenylhydrazon vom F: 146° ist beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure oder Äthanol nicht wieder erhalten worden (*Sei., Be., l. c.* S. 1569, 1572).

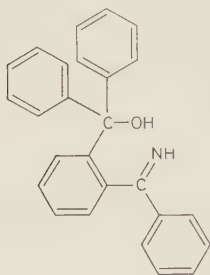
2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-benzimidoyl-benzol, 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon-imin, (o-benzimidoylphenyl)diphenylmethanol $C_{26}H_{21}NO$, Formel IV.

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen Verbindung zuerteilt (*Seidel, Bezner*, B. **65** [1932] 1566, 1573).

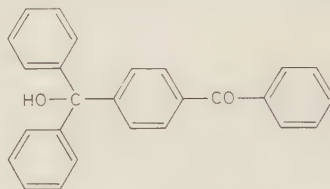
B. Neben einer als 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-isoindol angesehenen Verbindung (F: 196° bis 198°) beim Erwärmen einer Lösung von 2-Benzoyl-benzonitril in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Sei., Be.*).

F: 135–137°.

Gegen heisse wss. Salzsäure (2n) und heisse wss.-äthanol. Natronlauge beständig. Monobenzoyl-Derivat (F: 240° [nach Sintern bei 225°]): *Sei., Be.*



IV



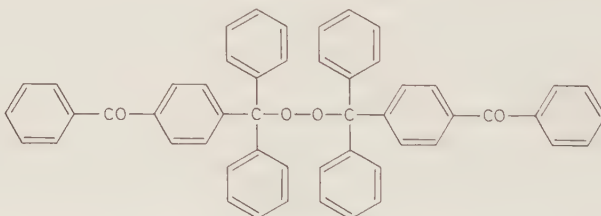
V

4-[α -Hydroxy-benzhydryl]-1-benzoyl-benzol, 4-[α -Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon, 4-(α -hydroxybenzhydryl)benzophenone $C_{26}H_{20}O_2$, Formel V (H 223).

B. Aus 4-[α -Chlor-benzhydryl]-benzophenon beim Aufbewahren an feuchter Luft sowie beim Erhitzen mit wss. NaOH oder mit wasserhaltiger Essigsäure (*Wittig, Hopf*, B. **65** [1932] 760, 766).

Krystalle (aus Me. oder wss. Eg.); F: 131–132° (*Wi., Hopf*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangerote Lösung erhalten (*Wi., Hopf*); beim Versetzen dieser Lösung mit Äthanol und anschließenden Erwärmen entsteht 4-Benzhydryl-benzophenon (*Wittig, Kairies, Hopf*, B. **65** [1932] 767, 773).

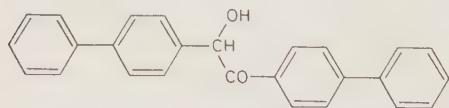


VI

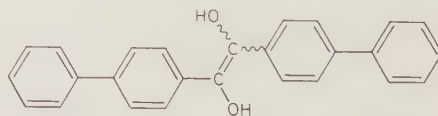
Bis-[diphenyl-(4-benzoyl-phenyl)-methyl]-peroxyd, Bis-[4-benzoyl-trityl]-peroxyd, 4,4''-(α,α' -dioxydibenzhydrylidene)dibenzophenone $C_{52}H_{38}O_4$, Formel VI.

B. Durch Leiten von Sauerstoff durch Lösungen von Diphenyl-[4-benzoyl-phenyl]-methyl [E III 7 2945] (*Wittig, Kairies, Hopf*, B. **65** [1932] 767, 772).

Krystalle; F: 175–177° [Zers.].



VII



VIII

($\pm$)- α' -Hydroxy- α -oxo-4,4'-diphenyl-bibenzyl, ($\pm$)-2-Hydroxy-1,2-bis-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1), ($\pm$)-4,4'-Diphenyl-benzoin, ($\pm$)-4,4'-diphenylbenzoin $C_{26}H_{20}O_2$, Formel VII, und α,α' -Dihydroxy-4,4'-diphenyl-stilben, 4,4'-Diphenyl-stilbendiol-(α,α'), 4,4'-diphenylstilbene- α,α' -diol $C_{26}H_{20}O_2$, Formel VIII (E II 259).

B. Durch Schütteln von 4,4'-Diphenyl-benzil mit Natrium-Amalgam in Benzol und Äther und Behandeln der erhaltenen Suspension des Dinatrium-Salzes mit Wasser (Bachmann, Am. Soc. **56** [1934] 963).

Krystalle (aus Eg.); F: 161—163° (Karrer, Forster, Helv. **28** [1945] 315, 318).

Beim Eintragen von Zink-Pulver in eine heisse Lösung in Essigsäure sowie beim Erwärmen mit PBr_3 (0,3 Mol) in Benzol entsteht 1,2-Bis-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1); beim Erwärmen mit PBr_5 (Überschuss) in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser bildet sich 4,4'-Diphenyl-benzil; beim Erhitzen mit wss. HBr auf 130—140° ist ein Gemisch von 1,2-Bis-[biphenyl-(4)]-äthanon-(1) und 4,4'-Diphenyl-benzil erhalten worden (Schilow, Judin, Ž. obšč. Chim. **9** [1939] 167, 170; C. **1939** II 3071).

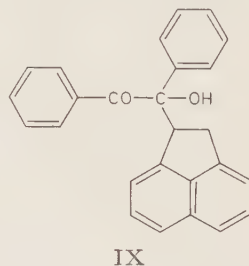
Dinatrium-Salz. Rotbraun; in Benzol und in Aceton fast unlöslich (Ba.).

1-Hydroxy-2-oxo-1,2-diphenyl-1-[acenaphthenyl-(1)]-äthan,
1-Hydroxy-1,2-diphenyl-1-[acenaphthenyl-(1)]-äthanon-(2),
[Hydroxy-phenyl-(acenaphthenyl-(1))-methyl]-phenyl-keton,
 2-(acenaphthen-1-yl)-2-hydroxy-2-phenylacetophenone $C_{26}H_{20}O_2$,
 Formel IX.

Diese Konstitution kommt der nachstehend beschriebenen, von Oliveri-Mandalà, Caronna, Deleo (G. **68** [1938] 327, 329, 330) und Oliveri-Mandalà, Giacalone, Deleo (G. **69** [1939] 104, 107) als 7,8-Dihydroxy-7,8-diphenyl-6b,7,8,8a-tetrahydrocyclobut[a]acenaphthylen angesehenen opt.-inakt. Verbindung zu (De Mayo, Stoessl, Canad. J. Chem. **40** [1962] 57).

B. Aus Acenaphthen und Benzil bei mehrtägiger Einwirkung von Sonnenlicht auf eine Lösung in Benzol (Ol.-Ma., Ca., De., l. c. S. 329, 330; Ol.-Ma., Gia., De., l. c. S. 107).

Krystalle (aus E.); F: 237—239° (De Mayo, Stoe., l. c. S. 58), 234° (Ol.-Ma., Ca., De.; Ol.-Ma., Gia., De.).



5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{22}O_2$

1-Hydroxy-2-oxo-1,1,3,3-tetraphenyl-propan, 1-Hydroxy-1,1,3,3-tetraphenyl-aceton,
 1-hydroxy-1,1,3,3-tetraphenylpropan-2-one $C_{27}H_{22}O_2$, Formel X.

Diese Konstitution ist auch einer von Kohler, Richtmyer, Hester (Am. Soc. **53** [1931] 205, 211, 220), Kohler, Mydans (Am. Soc. **54** [1932] 4667) und Kohler, Weiner (Am. Soc. **56** [1934] 434) als ($\pm$)-2-Hydroxy-1,1,2,3-tetraphenyl-propanon-(3) angesehenen Verbindung zuzuschreiben (vgl. Bildungsweisen und Schmelzpunkt).

B. Aus 1,1,3-Triphenyl-propandion-(2,3) und Phenylmagnesiumbromid (Ko., Wei.). Neben 1,1,2,3,3-Pentaphenyl-propandiol-(1,2) beim Erwärmen von Diphenylbrenztraubensäure-äthylester oder von ($\pm$)-2-Hydroxy-2,3,3-triphenyl-propionsäure-äthylester (Ko., Ri., He.) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther. Durch Erwärmen von ($\pm$)-2-Hydroxy-1,1,2,3-tetraphenyl-propanon-(3) mit äthanol. KOH (Curtin, Leskowitz, Am. Soc. **73** [1951] 2633) oder mit methanol. KOH (Ko., My.).

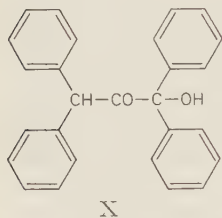
Nadeln (aus Ae. + PAe. oder aus A.); F: 123° (Ko., Ri., He.), 121—122° (Cu., Le.). Beim Behandeln einer Lösung in wasserhaltiger Essigsäure mit Blei(IV)-acetat unter Zusatz von Benzol bei 50—55° bilden sich Diphenylelessigsäure und Benzophenon (Cu., Le.). Bildung von Diphenylelessigsäure beim Behandeln mit äthanol. KOH bei Siedetemperatur: Cu., Le.

3-Oxo-1,2,3-triphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propan, 1,2,3-Triphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3), 3-(o-hydroxyphenyl)-2,3-diphenylpropiophenone $C_{27}H_{22}O_2$, Formel XI, und **2-Hydroxy-2,3,4-triphenyl-chroman, 2,3,4-Triphenyl-chromanol-(2), 2,3,4-triphenylchroman-2-ol** $C_{27}H_{22}O_2$, Formel XII.

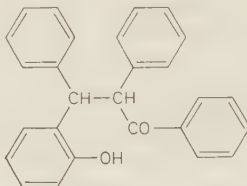
Opt.-inakt. 2.3.4-Triphenyl-chromanol-(2) $C_{27}H_{22}O_2$ vom F: 159 (E II 17 173).

B. Durch Behandeln von $(\pm)$ -2.3-Diphenyl-2H-chromanol-(2) (S. 1689) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Geissman, Baumgarten, Am. Soc. 65 [1943] 2135).

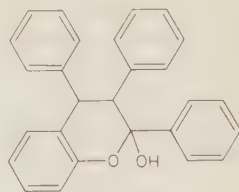
Krystalle (aus A.); F: 158,5–159°.



X



XI



XII

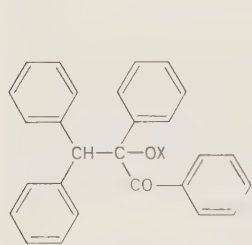
(±)-2-Hydroxy-3-oxo-1.1.2.3-tetraphenylpropan, (±)-2-Hydroxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3), (±)-2-hydroxy-2,3,3-triphenylpropiophenone $C_{27}H_{22}O_2$, Formel XIII (X = H).

Diese Konstitution ist auch einer von Kohler, Mydans (Am. Soc. 54 [1932] 4667) mit Vorbehalt als 2.3-Epoxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanol-(3) (Formel XIV) formulierten Verbindung zuzuschreiben; in einer von Kohler, Richtmyer, Hester (Am. Soc. 53 [1931] 205, 211, 220), Kohler, Mydans (Am. Soc. 54 [1932] 4667) und Kohler, Weiner (Am. Soc. 56 [1934] 434) als 2-Hydroxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3) angesehenen Verbindung vom F: 123° hat offensichtlich 1-Hydroxy-1.1.3.3-tetraphenylacetone (S. 1731) vorgelegen.

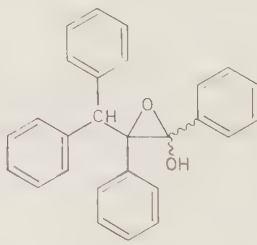
B. Durch 5-tägiges Erwärmen von $(\pm)$ -Benzoin mit Benzhydrol (1 Mol) und geringen Mengen Toluol-sulfonsäure-(4) in Benzol unter Entfernen des entstehenden Wassers (Curtin, Leskowitz, Am. Soc. 73 [1951] 2633). Neben 1.1.2.3-Tetraphenylpropen-(1)-on-(3) beim Behandeln von 1.1.2.3-Triphenylpropen-(1)-on-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit $(\pm)$ -2-Hydroperoxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3) sowie beim Behandeln von $(\pm)$ -2-Brom-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Leiten von trockenem Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch (Ko., My.).

Krystalle (aus A. oder Me.) (Cu., Le.; Ko., My.). F: 161–162° (Cu., Le.), 159° (Ko., My.).

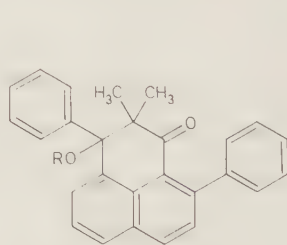
Beim Erwärmen mit äthanol. KOH (Cu., Le.) oder mit methanol. KOH (Ko., My.) entsteht 1-Hydroxy-1.1.3.3-tetraphenylacetone. Beim Behandeln mit CrO_3 in Essigsäure bilden sich Benzophenon und Benzil (Ko., My.). Beim Behandeln einer Lösung in wasserhaltiger Essigsäure mit Blei(IV)-acetat unter Zusatz von Benzol bei 50–55° werden Benzoesäure und 1.1.2-Triphenyläthanon-(2) erhalten (Cu., Le.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht 1-Chlor-1.1.2.3-triphenylinden (Ko., My., l. c. S. 4671, 4673). Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther sind 1-Hydroxy-1.1.3.3-tetraphenylacetone und 1.1.2.3.3-Pentaphenylpropandiol-(1.2) erhalten worden (Ko., My., l. c. S. 4675).



XIII



XIV



XV

(±)-2-Hydroperoxy-3-oxo-1.1.2.3-tetraphenylpropan, (±)-2-Hydroperoxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3), (±)-2-hydroperoxy-2,3,3-triphenylpropiophenone $C_{27}H_{22}O_3$, Formel XIII (X = OH).

Diese Konstitution kommt der früher (H 19 80; s. a. Kohler, Tishler, Am. Soc. 54 [1932])

1594) als 2,3-Epidioxy-1.1.2,3-tetraphenyl-propanol-(3) („ α -Oxy- $\alpha.\beta.\gamma.\gamma$ -tetraphenyl-propylendioxyd“) beschriebenen Verbindung (F: 127°) zu (Rigaudy, C. r. **226** [1948] 1993).

B. Durch Behandeln von ($\pm$)-2-Brom-1.1.2,3-tetraphenyl-propanon-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. HCl und Leiten von Luft durch eine äther. Lösung des Reaktionsprodukts (Ko., Ti., l. c. S. 1597).

Prismen (aus Acn. + PAcn.); F: ca. 126° (Ko., Ti., l. c. S. 1597). UV-Spektrum: Ri., l. c. S. 1994.

Beim Erhitzen ohne Zusatz sowie beim Behandeln mit äthanol. KOH bilden sich 1.1.2-Triphenyl-äthanon-(2) und Benzoesäure (Ko., Ti.).

($\pm$)-1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen, ($\pm$)-3-Hydroxy-2.2-dimethyl-3.9-diphenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), ($\pm$)-3-hydroxy-2,2-dimethyl-3,9-diphenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{27}H_{22}O_2$, Formel XIV (R = H).

B. Durch Erwärmen einer Lösung von 1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-2.3-dihydro-phenalen in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Geissman, Morris, Am. Soc. **66** [1944] 716, 718).

Nadeln (aus A.); F: 238—239°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rotviolette Lösung erhalten.

($\pm$)-1-Methoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen, ($\pm$)-3-Methoxy-2.2-dimethyl-3.9-diphenyl-2.3-dihydro-phenalenon-(1), ($\pm$)-3-methoxy-2,2-dimethyl-3,9-diphenyl-2,3-dihydrophenalen-1-one $C_{28}H_{24}O_2$, Formel XIV (R = CH_3).

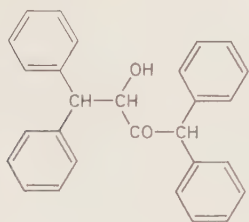
B. Durch Erwärmen von ($\pm$)-1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen mit Methanol und geringen Mengen wss. HCl (Geissman, Morris, Am. Soc. **66** [1944] 716, 719).

Krystalle; F: 224°.

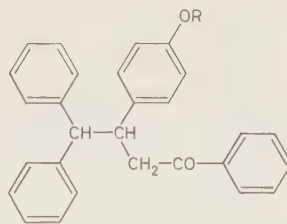
6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{24}O_2$

($\pm$)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1.4.4-tetraphenyl-butan, ($\pm$)-3-Hydroxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butanon-(2), ($\pm$)-3-hydroxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2-one $C_{28}H_{24}O_2$, Formel I.

Eine Verbindung (Krystalle [aus Me.]; F: 100°), der vermutlich diese Konstitution zukommt, ist in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Diphenyl-essigsäure-äthylester mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten worden (Kharasch, Sternfeld, Mayo, J. org. Chem. **5** [1940] 362, 376).



I



II

4-Oxo-1.1.4-triphenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butan, 1.1.4-Triphenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-butanon-(4) $C_{28}H_{24}O_2$, Formel II (R = H).

($\pm$)-4-Oxo-1.1.4-triphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butan, ($\pm$)-1.1.4-Triphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(4), ($\pm$)-3-(p-methoxyphenyl)-4,4-diphenylbutyrophene $C_{29}H_{26}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Behandeln von 4-Methoxy-chalkon (nicht näher bezeichnet) mit einer Lösung von Benzhydrylnatrium in Äther (Bergmann, Soc. **1936** 412).

Krystalle (aus Propanol-(1)); F: 146—148°.

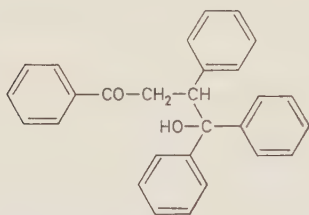
1-Hydroxy-4-oxo-1.1.2.4-tetraphenyl-butan, 1-Hydroxy-1.1.2.4-tetraphenyl-butanon-(4), 4-hydroxy-3,4,4-triphenylbutyrophenone $C_{28}H_{24}O_2$, Formel III, und **5-Hydroxy-2.2.3.5-tetraphenyl-tetrahydro-furan, 2.2.3.5-Tetraphenyl-tetrahydro-furanol-(5), 2,4,5,5-tetraphenyltetrahydrofuran-2-ol** $C_{28}H_{24}O_2$, Formel IV.

Opt.-inakt. **2.2.3.5-Tetraphenyl-tetrahydro-furanol-(5)** $C_{28}H_{24}O_2$, Formel IV, vom F: 217° .

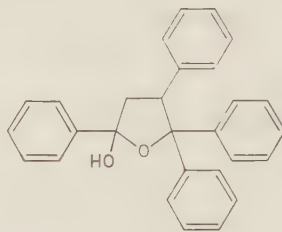
B. In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Fumarsäure-diäthylester oder von Maleinsäure-diäthylester mit Phenyllithium in Äther, anfangs bei -60° (Scholtis, A. 557 [1947] 82, 86).

Krystalle (aus E. + A.); F: $216-217^\circ$.

Beim Behandeln einer heissen Lösung in Essigsäure mit konz. wss. Salzsäure entsteht **2.2.3.5-Tetraphenyl-2.3-dihydro-furan**. Beim Erhitzen mit wss. HI (D: 1,96), rotem Phosphor und Essigsäure bildet sich **1.2.4-Triphenyl-naphthalin**.



III



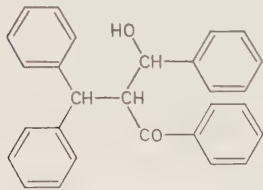
IV

3-Hydroxy-1-oxo-1.3-diphenyl-2-benzhydryl-propan, 3-Hydroxy-1.3-diphenyl-2-benzhydryl-propanon-(1), 2-benzhydryl-3-hydroxy-3-phenylpropiophenone $C_{28}H_{24}O_2$, Formel V.

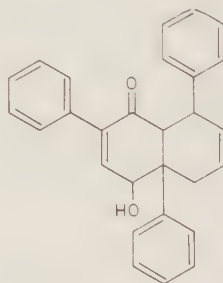
Opt.-inakt. **3-Hydroxy-1.3-diphenyl-2-benzhydryl-propanon-(1)** $C_{28}H_{24}O_2$ vom F: 133° .

B. Durch Behandeln einer äther. Lösung von $(\pm)$ -2-Brom-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Stickstoff und anschliessend mit Benzaldehyd (Kohler, Peterson, Am. Soc. 55 [1933] 1073, 1079).

Nadeln (aus Ae. + Me.); F: 133° .



V



VI

5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin, 4-Hydroxy-2.4a.8-triphenyl-4a.5.8.8a-tetrahydro-4H-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-2,4a,8-triphenyl-4a,5,8,8a-tetrahydronaphthalen-1(4H)-one $C_{28}H_{24}O_2$, Formel VI.

Eine opt.-inakt. Verbindung (Nadeln [aus A.]; F: $215-216^\circ$), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist beim Erhitzen einer als **2.4a.8-Triphenyl-4a.5.8.8a-tetrahydronaphthochinon-(1.4)** angesehenen Verbindung (F: 141° [E III 7 4424]) mit Zink-Pulver und Essigsäure erhalten worden (Allen et al., Am. Soc. 66 [1944] 1617, 1620).

Überführung in eine als **5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.2.3.4.4a.5.8.8a-octahydronaphthalin** angesehenen Verbindung (F: 201° [S. 1724]) durch Hydrierung in Äthanol oder Dioxan an Raney-Nickel: Allen et al.

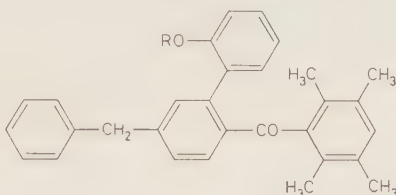
7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{28}O_2$

2'-Hydroxy-3-benzyl-6-[2.3.5.6-tetramethyl-benzoyl]-biphenyl, [2.3.5.6-Tetramethyl-phenyl]-[2'-hydroxy-5-benzyl-biphenyl-(2)]-keton, **2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-hydroxy-phenyl]-4'-benzyl-benzophenon** $C_{30}H_{28}O_2$, Formel VII ($R = H$).

2'-Methoxy-3-benzyl-6-[2.3.5.6-tetramethyl-benzoyl]-biphenyl, [2.3.5.6-Tetramethyl-phenyl]-[2'-methoxy-5-benzyl-biphenyl-(2)]-keton, **2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-4'-benzyl-benzophenon**, *4'-benzyl-2'-(o-methoxyphenyl)-2,3,5,6-tetramethyl-benzophenone* $C_{31}H_{30}O_2$, Formel VII ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (*Fuson, Gaertner, J. org. Chem.* **13** [1948] 496, 500).

Nadeln (aus A. + Bzl.); F: 165,5—166,5° [korrr.].



VII

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{31}H_{30}O_2$

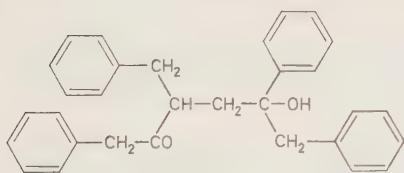
2-Hydroxy-5-oxo-1.2.6-triphenyl-4-benzyl-hexan, **2-Hydroxy-1.2.6-triphenyl-4-benzyl-hexanon-(5)**, *3-benzyl-5-hydroxy-1,5,6-triphenylhexan-2-one* $C_{31}H_{30}O_2$, Formel VIII, und Tautomeres (2-Phenyl-2.4.5-tribenzyl-tetrahydro-furanol-(5)).

Opt.-inakt. **2-Hydroxy-1.2.6-triphenyl-4-benzyl-hexanon-(5)** $C_{31}H_{30}O_2$ vom F: 202°.

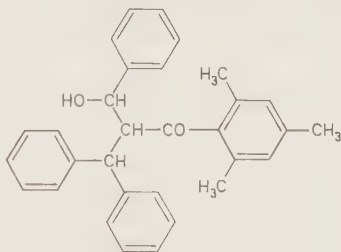
B. Durch Erwärmen einer Lösung von (±)-1.6-Diphenyl-3-benzyl-hexandion-(2.5) in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Weizmann, Bergmann, Am. Soc.* **60** [1948] 2647, 2649).

Tafeln (aus Bzn.); F: 202°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine rotbraune Färbung auf.



VIII



IX

1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-propan, **1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-propanon-(3)**, **1-Hydroxy-1-phenyl-3-mesityl-2-benzhydryl-propanon-(3)**, *2-benzhydryl-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3-phenyl-propioiphenone* $C_{31}H_{30}O_2$, Formel IX.

Opt.-inakt. **1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-propanon-(3)** $C_{31}H_{30}O_2$ vom F: 132°.

B. Durch Erwärmen von (±)-2-Brom-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und anschliessend mit Benzaldehyd (*Köhler, Tishler, Potter, Am. Soc.* **57** [1935] 2517, 2519).

Tafeln (aus Ae. + PAe.); F: 132°.

9. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{32}H_{32}O_2$

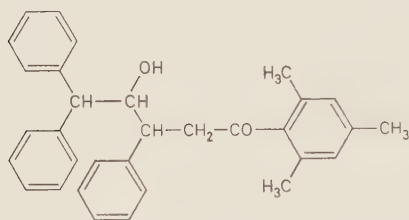
2-Hydroxy-5-oxo-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentan, 2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5), 2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-mesityl-pentanon-(5), 4-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,5,5-triphenylvalerophenone $C_{32}H_{32}O_2$, Formel X, und Tautomeres (3-Phenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-tetrahydro-furanol-(5)).

Opt.-inakt. **2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5)** $C_{32}H_{32}O_2$ vom F: 126° .

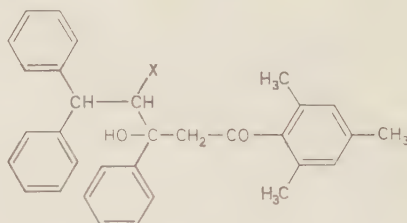
B. Durch Hydrierung von opt.-inakt. 2,3-Epoxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5) (F: 151°) in Äthylacetat an Platin (Kohler, Tishler, Am. Soc. **57** [1935] 217, 222).

Krystalle (aus PAe. + E.); F: 126° .

Beim Erwärmen mit CrO_3 in Essigsäure entsteht 1.1.3-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentandion-(2,5).



X



XI

(±)-3-Hydroxy-5-oxo-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentan, (±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5), (±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-mesityl-pentanon-(5), (±)-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,5,5-triphenylvalerophenone $C_{32}H_{32}O_2$, Formel XI (X = H).

B. Durch Behandeln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts (s. E III 7 1138) mit 1.1.3-Triphenyl-propanon-(3) in Äther (Kohler, Tishler, Am. Soc. **57** [1935] 217, 221).

Nadeln (aus Ae. + PAe.); F: 96° .

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure sind 1.1.3-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) (F: 120°) und 1.1.3-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5) erhalten worden.

2-Brom-3-hydroxy-5-oxo-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentan, 2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5), 2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-mesityl-pentanon-(5), 4-bromo-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,5,5-triphenylvalerophenone $C_{32}H_{31}BrO_2$, Formel XI (X = Br).

Opt.-inakt. **2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5)** $C_{32}H_{31}BrO_2$ vom F: 147° .

B. Neben geringen Mengen 1.1.2-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentandion-(3,5) (E III 7 4435) beim Behandeln von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts (s. E III 7 1138) mit (±)-2-Brom-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) in Äther (Kohler, Tishler, Am. Soc. **57** [1935] 217, 221).

Nadeln (aus Ae. + PAe. unterhalb 10°), F: 137° [Zers.]; Krystalle (aus Ae. + PAe. bei Raumtemperatur), Zers. bei 147° .

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 1.1.3-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5). Beim Erhitzen mit K_2CO_3 und wss. Methanol bildet sich 2,3-Epoxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(5) (F: 151°). Beim Behandeln mit Natriummethylat (1 Mol) in Methanol sind 3-Phenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-furan und 1.1.3-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentandion-(2,5) erhalten worden. Bildung von 1.1.2-Triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentandion-(3,5) bei der Umsetzung mit Grignard-Verbindungen: Ko., Ti.

17. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$

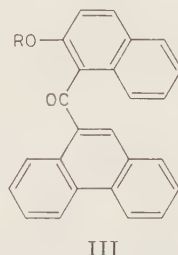
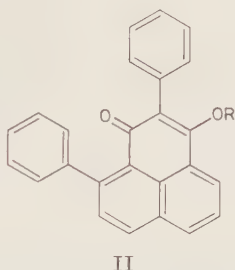
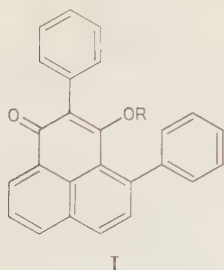
1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{16}O_2$

3-Hydroxy-1-oxo-2.4-diphenyl-phenalen, 3-Hydroxy-2.4-diphenyl-phenalenon-(1) $C_{25}H_{16}O_2$, Formel I ($R = H$), und **3-Hydroxy-1-oxo-2.9-diphenyl-phenalen, 3-Hydroxy-2.9-diphenyl-phenalenon-(1)** $C_{25}H_{16}O_2$, Formel II ($R = H$), s. E III 7 4413.

3-Methoxy-1-oxo-2.4-diphenyl-phenalen, 3-Methoxy-2.4-diphenyl-phenalenon-(1), *3-methoxy-2,4-diphenylphenalen-1-one* $C_{26}H_{18}O_2$, Formel I ($R = CH_3$).

B. Neben 3-Methoxy-2.9-diphenyl-phenalenon-(1) bei wiederholtem Behandeln einer Lösung von 1.3-Dioxo-2.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen (E III 7 4413) in Äthanol mit wss. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Koelsch, Rosenwald, Am. Soc.* **59** [1937] 2166, 2169).

Gelbe Nadeln (aus Me.); F: 141—142°.



3-Methoxy-1-oxo-2.9-diphenyl-phenalen, 3-Methoxy-2.9-diphenyl-phenalenon-(1), *3-methoxy-2,9-diphenylphenalen-1-one* $C_{26}H_{18}O_2$, Formel II ($R = CH_3$).

B. Durch Behandeln von 3-Methoxy-2-phenyl-phenalenon-(1) mit Phenyllithium in Äther (*Koelsch, Rosenwald, Am. Soc.* **59** [1937] 2166, 2169). Neben 3-Methoxy-2.4-diphenyl-phenalenon-(1) bei wiederholtem Behandeln einer äthanol. Lösung von 1.3-Dioxo-2.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen mit wss. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Koe., Ro.*). Durch Behandeln einer äthanol. Lösung von 7-Methoxy-9-oxo-1.8-diphenyl-9.9a-dihydro-phenalen (9-Hydroxy-7-methoxy-1.8-diphenyl-phenalen [E III 6 5950]) mit Benzochinon-(1.4) (*Koe., Ro.*).

Orangefarbene Tafeln (aus Eg. oder aus Toluol + Bzn.); F: 250—251° (*Koe., Ro., l. c.* S. 2169).

Oxo-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-[phenanthryl-(9)]-methan, [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-[phenanthryl-(9)]-keton $C_{25}H_{16}O_2$, Formel III ($R = H$).

Oxo-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-[phenanthryl-(9)]-methan, [2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-[phenanthryl-(9)]-keton, 2-äthoxy-1-naphthyl 9-phenanthryl ketone $C_{27}H_{20}O_2$, Formel III ($R = C_2H_5$).

Als Hydrat dieses Ketons wird eine Verbindung $C_{27}H_{22}O_3$ (gelbe Prismen [aus PAe. + Bzl.]; F: 177° [unkorr.]) angesehen, die beim Behandeln von (±)-[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-[phenanthryl-(9)]-methanol mit CrO_3 in Essigsäure erhalten worden ist (*Bergmann, Israelashvili, Am. Soc.* **68** [1946] 354).

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$

10-Oxo-9-phenyl-9-[4-hydroxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Phenyl-10-[4-hydroxy-phenyl]-anthron, 10-(p-hydroxyphenyl)-10-phenylanthrone $C_{26}H_{18}O_2$, Formel IV ($R = H$) (H 223; dort als *ms*-Phenyl-*ms*-[x-oxy-phenyl]-anthron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron mit Phenol unter Zusatz

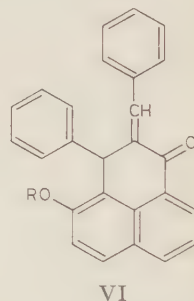
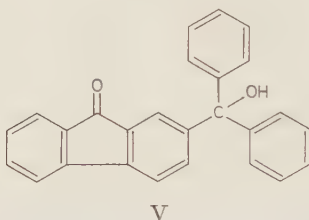
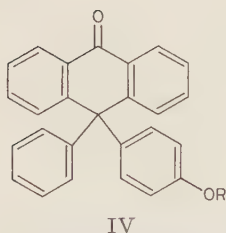
geringer Mengen konz. Schwefelsäure (*Blicke, Warzynski, Am. Soc. 62* [1940] 3191, 3192).

Krystalle (aus Eg.); F: 253–254°.

10-Oxo-9-phenyl-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen, 10-Phenyl-10-[4-methoxy-phenyl]-anthron, 10-(p-methoxyphenyl)-10-phenylanthrone $C_{27}H_{20}O_2$, Formel IV (R = CH_3) (H 224; dort als *ms*-Phenyl-*ms*-[x-methoxy-phenyl]-anthron bezeichnet).

B. Durch Erwärmen von 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron mit Anisol unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure (*Blicke, Warzynski, Am. Soc. 62* [1940] 3191, 3192). Durch Erwärmen von 10-Phenyl-10-[4-hydroxy-phenyl]-anthron mit wss.-äthanol. NaOH und mit Dimethylsulfat (*Bl., Wa.*). Durch Erwärmen von 9-Phenyl-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit $Na_2Cr_2O_7$ und wss. Essigsäure (*Bl., Wa., l. c. S. 3193*).

Krystalle (aus Eg.); F: 183–184°.



9-Oxo-2-[α-hydroxy-benzhydryl]-fluoren, 2-[α-Hydroxy-benzhydryl]-fluorenon-(9), 2-(α-hydroxybenzhydryl)fluoren-9-one $C_{26}H_{18}O_2$, Formel V.

Diese Konstitution kommt der H 10 344 im Artikel Benzilsäure beschriebenen Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ vom F: 175° zu (*v. Dobeneck, Kiefer, A. 684* [1965] 115, 117, 123).

B. Durch Behandeln von (±)-2-[α-Hydroxy-benzhydryl]-fluoren-carbonsäure-(9) (H 10 344 als „Säure $C_{27}H_{20}O_3$ “ beschrieben) mit CrO_3 in Essigsäure (*v. Do., Kie.; vgl. H 10 344*).

Gelbe Krystalle (aus Me.); F: 175,5° (*v. Do., Kie., l. c. S. 123*). In Chloroform leicht löslich, in warmer Essigsäure löslich, in Äther schwer löslich; in wss. NaOH (2n) fast unlöslich.

Beim Erhitzen mit Essigsäure und wss. HI (D: 1,7) entsteht 2-Benzhydryl-fluoren-on-(9) [E III 7 2965] (*v. Do., Kie.; vgl. H 10 344*).

9-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen, 4-Hydroxy-3-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) $C_{26}H_{18}O_2$, Formel VI (R = H).

(±)-9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen, (±)-4-Methoxy-3-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1), (±)-2-benzylidene-4-methoxy-3-phenyl-2.3-dihydrophenalen-1-one $C_{27}H_{20}O_2$, Formel VI (R = CH_3).

Diese Konstitution wird der nachstehend beschriebenen Verbindung zuerteilt (*Koelsch, Anthes, J. org. Chem. 6* [1941] 558, 562).

B. Durch Erwärmen von (±)-9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen mit Benzaldehyd und wss.-äthanol. NaOH (*Koe., An.*).

Hellgelbe Krystalle (aus Bzl.); F: 168–170°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Färbung auf (*Koe., An., l. c. S. 562*).

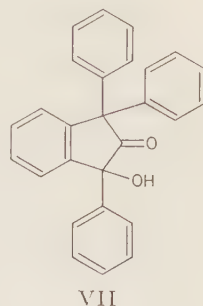
3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{20}O_2$

(±)-3-Hydroxy-2-oxo-1.1.3-triphenyl-indan, (±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-indanon-(2), (±)-1-hydroxy-1,3,3-triphenylindan-2-one $C_{27}H_{20}O_2$, Formel VII.

B. Durch Erwärmen einer als 3-Benzoyloxy-2.3-epoxy-1.1.2-triphenyl-indan formulierten opt.-inakt. Verbindung (F: 195°) mit Natriummethylat in Methanol (Koelsch, J. org. Chem. 3 [1938] 456, 459).

Nadeln (aus Toluol + Bzn.) (Koe.). F: $157-159^\circ$ (Koe.), 156° (Allen, Gates, Am. Soc. 65 [1943] 2129).

Beim Erhitzen mit wss. HI (47%ig) und Essigsäure entsteht 1.1.3-Triphenyl-indanon-(2) (Koe.). Beim Erhitzen mit wss.-äthanol. NaOH bildet sich Hydroxy-phenyl-[2-benzhydryl-phenyl]-essigsäure (2-Benzhydryl-benzilsäure) (Koe.). Beim Erhitzen mit $NaNH_2$ in Cymol wird 9.10-Diphenyl-anthracen erhalten (Allen, Ga.).

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_2$

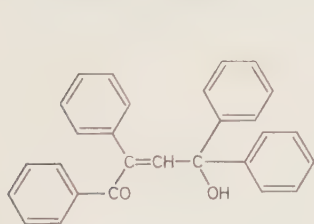
1-Hydroxy-4-oxo-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2), 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4), 4-hydroxy-2.4.4-triphenylcrotonophenone $C_{28}H_{22}O_2$, Formel VIII, und 5-Hydroxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan, 2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5), 2,3,5,5-tetraphenyl-2,5-dihydrofuran-2-ol $C_{28}H_{22}O_2$, Formel IX.

(±)-2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) $C_{28}H_{22}O_2$, Formel IX.

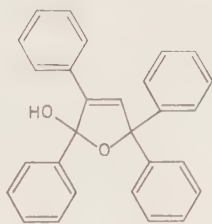
B. Durch Erwärmen von (±)-5-Äthoxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan mit wss. Essigsäure (80%ig) und Kaliumacetat (Salkind, Teterin, J. pr. [2] 133 [1932] 195, 212; Ž. obšč. Chim. 2 [1932] 23, 36).

Krystalle (aus Bzl. + Bzn.); F: 144° . In Aceton, Benzol, Chloroform und Äthanol leicht löslich, in Benzin und Petroläther schwer löslich.

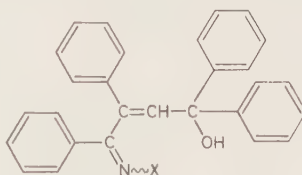
Beim Behandeln von Lösungen in Essigsäure mit Mineralsäuren entsteht 2.3.4.5-Tetraphenyl-furan (Sa., Tc., J. pr. [2] 133 200; Ž. obšč. Chim. 2 34). Beim Behandeln mit CrO_3 in Essigsäure sind 4.5-Dihydroxy-3-oxo-2.2.4.5-tetraphenyl-tetrahydro-furan (F: 146° [Syst. Nr. 815]) (Hauptprodukt), Benzoesäure, Benzophenon, Benzil und andere Verbindungen erhalten worden.



VIII



IX



X

1-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2), 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-oxim, 4-hydroxy-2.4.4-triphenylcrotonophenone oxime $C_{28}H_{23}NO_2$, Formel X (X = OH).

1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-oxim $C_{28}H_{23}NO_2$ vom F: 168° .

B. Durch Erwärmen von (±)-2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (s. o.), von (±)-5-Methoxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan oder von (±)-5-Äthoxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wss. Essigsäure unter Zusatz von Kaliumacetat (Salkind, Teterin, J. pr. [2] 133 [1932] 195, 213; Ž. obšč. Chim. 2 [1932] 23, 37).

Krystalle (aus Acn.), F: 168° ; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen zu Krystallen vom F: 192° . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

1-Hydroxy-4-hydrazono-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2), 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-hydrazon, 4-hydroxy-2,4,4-triphenylcrotonophenone hydrazone $C_{28}H_{24}N_2O$, Formel X ($X = NH_2$).

1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-hydrazon $C_{28}H_{24}N_2O$ vom F: 222° .

B. Durch kurzes Erwärmen von $(\pm)$ -2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (S. 1739) mit Hydrazin-hydrat in Essigsäure (Salkind, Teterin, J. pr. [2] 133 [1932] 195, 214; Ž. obšč. Chim. 2 [1932] 23, 38).

Krystalle (aus Ae.); F: 222° [Zers.].

Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts ist eine als 1.1.3.4-Tetraphenyl-buten-(2)-ol-(1) formulierte Verbindung $C_{28}H_{24}O_2$ (F: 191°) erhalten worden.

1-Hydroxy-4-semicarbazono-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2), 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-semicarbazon, 4-hydroxy-2,4,4-triphenylcrotonophenone semicarbazon $C_{29}H_{25}N_3O_2$, Formel X ($X = NH-CO-NH_2$).

1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-semicarbazon $C_{29}H_{25}N_3O_2$ vom F: 264° .

B. Aus $(\pm)$ -2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) (S. 1739), $(\pm)$ -5-Methoxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan oder $(\pm)$ -5-Äthoxy-2.2.4.5-tetraphenyl-2.5-dihydro-furan mit Hilfe von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat (Salkind, Teterin, J. pr. [2] 133 [1932] 195, 213; Ž. obšč. Chim. 2 [1932] 23, 37).

Nadeln (aus Acn.); F: 264° .

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{24}O_2$

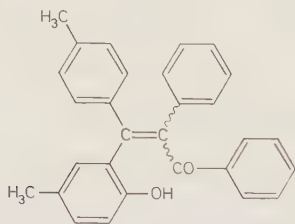
1-Oxo-1.2-diphenyl-3-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2), 1.2-Diphenyl-3-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-3-p-tolyl-propen-(2)-on-(1), 3-(6-hydroxy-m-tolyl)-2-phenyl-3-p-tolylacrylophenone $C_{29}H_{24}O_2$, Formel XI, und **2-Hydroxy-6-methyl-2.3-diphenyl-4-p-tolyl-2H-chromen, 6-Methyl-2.3-diphenyl-4-p-tolyl-2H-chromenol-(2)**, 6-methyl-2,3-diphenyl-4-p-tolyl-2H-chromen-2-ol $C_{29}H_{24}O_2$, Formel XII.

$(\pm)$ -6-Methyl-2.2-diphenyl-4-p-tolyl-2H-chromenol-(2) $C_{29}H_{24}O_2$, Formel XII.

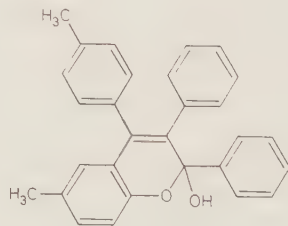
Bezüglich der Konstitutionszuordnung vgl. $(\pm)$ -2.3-Diphenyl-2H-chromenol-(2) (S. 1689).

B. Durch Behandeln von 6-Methyl-3-phenyl-4-p-tolyl-cumarin in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Shriner, Moffett, Am. Soc. 63 [1941] 1694, 1697). Aus 6-Methyl-2.3-diphenyl-4-p-tolyl-4H-chromenol-(4) (Syst. Nr. 3595) beim Erhitzen in Benzin (Sh., Mo., l. c. S. 1695).

Krystalle (aus Bzn.); F: $142-144^\circ$ [Zers.].



XI



XII

6. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{31}H_{28}O_2$

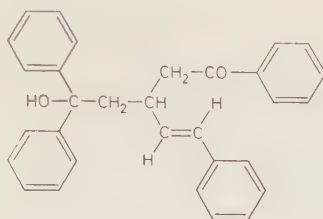
1-Hydroxy-1.1.5-triphenyl-3-phenacyl-penten-(4), 3-[2-Hydroxy-2.2-diphenyl-äthyl]-1.5-diphenyl-penten-(1)-on-(5) $C_{31}H_{28}O_2$, und Tautomeres (2.2.6-Triphenyl-4-styryl-tetrahydro-pyranol-(6)).

$(\pm)$ -3-[2-Hydroxy-2.2-diphenyl-äthyl]-1.5-diphenyl-penten-(1)-on-(5),

$(\pm)$ -3-(2-hydroxy-2,2-diphenylethyl)-5-phenylpent-4-enophenone $C_{31}H_{28}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von 1.5-Diphenyl-3-trans-styryl-pentandion-(1.5) mit Phenyl-

lithium in Äther (*Wittig, Kosack, A. 529* [1937] 167, 182 Anm. 1).
Krystalle; F: 146–147°.



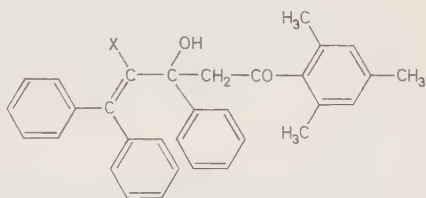
XIII

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{32}H_{30}O_2$

3-Hydroxy-5-oxo-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(1), 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(1)-on-(5), 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-mesityl-penten-(1)-on-(5) $C_{32}H_{30}O_2$, Formel XIV (X = H).

(±)-2-Brom-3-hydroxy-5-oxo-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(1), (±)-2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(1)-on-(5), (±)-2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-mesityl-penten-(1)-on-(5), (±)-4-bromo-3-hydroxy-2',4',6'-trimethyl-3,5,5-triphenylpent-4-enophenone $C_{32}H_{29}BrO_2$, Formel XIV (X = Br).

Eine unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung (Krystalle [aus Ae. + PAe.]; F: 133°) ist beim Erwärmen von 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-äthanon-(1) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Benzol und Behandeln des Reaktionsgemisches mit (nicht näher bezeichnetem) 2-Brom-1.1.3-triphenylpropen-(1)-on-(3) erhalten worden (*Kohler, Tishler, Am. Soc. 57* [1935] 217, 223).



XIV

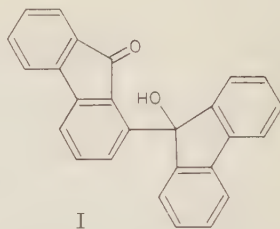
18. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{16}O_2$

9'-Hydroxy-9-oxo-[1.9']bifluorenyl, 9'-Hydroxy-[1.9']bifluorenylon-(9), 1-[9-Hydroxy-fluorenyl-(9)]-fluorenon-(9), 9'-hydroxy-1,9'-bifluorenyl-9-one $C_{26}H_{16}O_2$, Formel I.

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-spiro[cyclopenta[*jk*]-fluoren-2,9'-fluoren] mit CrO_3 in Essigsäure (Koelsch, Am. Soc. 54 [1932] 4744, 4747).

Gelbe Prismen (aus Bzl. + PAe.); F: 222–224°.

Beim Erwärmen mit CrO_3 (Überschuss) in Essigsäure entsteht 2-[9-Oxo-fluoren-carbonyl-(1)]-benzoesäure.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{18}O_2$

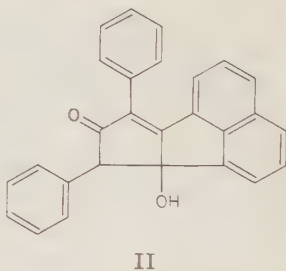
6b-Hydroxy-8-oxo-7,9-diphenyl-7,8-dihydro-6b-H-cyclopent[a]acenaphthylen, 6b-Hydroxy-7,9-diphenyl-6b,7-dihydro-cyclopent[a]acenaphthylenon-(8), 6b-hydroxy-7,9-diphenyl-6b,7-dihydro-8H-cyclopent[a]acenaphthylen-8-one $C_{27}H_{18}O_2$, Formel II.

Opt.-inakt. **6b-Hydroxy-8-oxo-7,9-diphenyl-7,8-dihydro-6b-H-cyclopent[a]acenaphthylen** $C_{27}H_{18}O_2$ vom F: 238°.

B. Durch Behandeln einer Suspension von Acenaphthenchinon und 1,3-Diphenyl-aceton in Äthanol mit methanol. KOH (Dilthey, ter Horst, Schommer, J. pr. [2] 143 [1935] 189, 208).

Gelbliche Krystalle (aus Bzl.); F: 238° [bei schnellem Erhitzen], 230–231° [bei langsamem Erhitzen].

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine anfangs rotviolette, später dunkelbraunrote Lösung erhalten. Lösungen in Pyridin werden beim Behandeln mit methanol. Natriummethylat violettblau.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_2$

3-Oxo-1,1-diphenyl-2-[2-hydroxy-benzyliden]-indan, 1,1-Diphenyl-2-[2-hydroxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{28}H_{20}O_2$, Formeln III und IV (R = H).

3-Oxo-1,1-diphenyl-2-[2-methoxy-benzyliden]-indan, 1,1-Diphenyl-2-[2-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{29}H_{22}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden Stereoisomeren s. Bevan, Gagnon, Rae, Canad. J. Chem. 43 [1965] 2612.

a) **1,1-Diphenyl-2-[2-methoxy-benzyliden-(seqcis)]-indanon-(3), 2-(2-methoxy-seqcis-benzylidene)-3,3-diphenylindan 1-one** $C_{29}H_{22}O_2$, Formel III (R = CH_3).

B. Durch Erhitzen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren mit Essigsäure auf Siedetemperatur (Gagnon, Charette, Canad. J. Res. [B] 19 [1941] 275, 284).

Gelbe Nadeln (aus A.); F: 182° [unkorr.].

b) **1,1-Diphenyl-2-[2-methoxy-benzyliden-(seqtrans)]-indanon-(3), 2-(2-methoxy-seqtrans-benzylidene)-3,3-diphenylindan-1-one** $C_{29}H_{22}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 1,1-Diphenyl-indanon-(3) mit 2-Methoxy-benzaldehyd und methanol. KOH (Gagnon, Charette, Canad. J. Res. [B] 19 [1941] 275, 284).

Prismen (aus A.); F: 216° [unkorr.]. In Methanol, Äther und Petroläther schwer löslich.

Beim Erhitzen mit Essigsäure auf Siedetemperatur erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere.

3-Oxo-1.1-diphenyl-2-[2-äthoxy-benzyliden]-indan, 1.1-Diphenyl-2-[2-äthoxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{30}H_{24}O_2$.

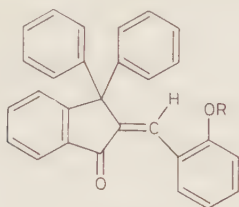
Über die Konfiguration der beiden Stereoisomeren s. *Bevan, Gagnon, Rae*, Canad. J. Chem. **43** [1965] 2612.

a) **1.1-Diphenyl-2-[2-äthoxy-benzyliden-(*seqcis*)]-indanon-(3)**, 2-(2-äthoxy-*seqcis*-benzylidene)-3,3-diphenylindan-1-one $C_{30}H_{24}O_2$, Formel III ($R = C_2H_5$).

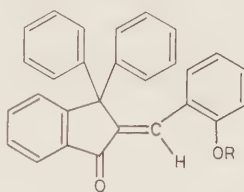
B. Als Hauptprodukt beim Erwärmen von 1.1-Diphenyl-indanon-(3) mit 2-Äthoxy-benzaldehyd und methanol. KOH (*Gagnon, Charette*, Canad. J. Res. [B] **19** [1941] 275, 279, 285).

Gelbe Krystalle (aus Eg. oder A.); F: 153° [unkorr.]. In Benzol leicht löslich.

Bei kurzem Erhitzen auf 165° sowie beim Erhitzen mit Essigsäure auf Siedetemperatur erfolgt Umwandlung in das unter b) beschriebene Stereoisomere.



III



IV

b) **1.1-Diphenyl-2-[2-äthoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-indanon-(3)**, 2-(2-äthoxy-*seqtrans*-benzylidene)-3,3-diphenylindan-1-one $C_{30}H_{24}O_2$, Formel IV ($R = C_2H_5$).

B. Aus dem unter a) beschriebenen Stereoisomeren durch kurzes Erhitzen auf 165° sowie durch Erhitzen in Essigsäure auf Siedetemperatur (*Gagnon, Charette*, Canad. J. Res. [B] **19** [1941] 275, 279, 285).

Gelbe Prismen (aus A.); F: 161° [unkorr.]. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

3-Oxo-1.1-diphenyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indan, 1.1-Diphenyl-2-[4-hydroxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{28}H_{20}O_2$, Formeln V und VI ($R = H$).

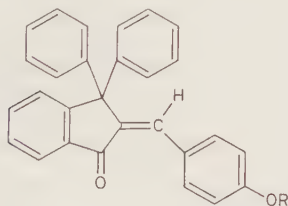
3-Oxo-1.1-diphenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indan, 1.1-Diphenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) $C_{28}H_{22}O_2$.

Über die Konfiguration der beiden Stereoisomeren s. *Bevan, Gagnon, Rae*, Canad. J. Chem. **43** [1965] 2612.

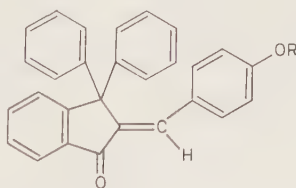
a) **1.1-Diphenyl-2-[4-methoxy-benzyliden-(*seqcis*)]-indanon-(3)**, 2-(4-methoxy-*seqcis*-benzylidene)-3,3-diphenylindan-1-one $C_{28}H_{22}O_2$, Formel V ($R = CH_3$).

B. Durch Erhitzen des unter b) beschriebenen Stereoisomeren mit Essigsäure auf Siedetemperatur (*Gagnon, Charette*, Canad. J. Res. [B] **19** [1941] 275, 285).

Gelbe Prismen (aus A.); F: 133° [unkorr.].



V



VI

b) **1.1-Diphenyl-2-[4-methoxy-benzyliden-(*seqtrans*)]-indanon-(3)**, 2-(4-methoxy-*seqtrans*-benzylidene)-3,3-diphenylindan-1-one $C_{28}H_{22}O_2$, Formel VI ($R = CH_3$).

B. Durch Erwärmen von 1.1-Diphenyl-indanon-(3) mit 4-Methoxy-benzaldehyd und methanol. KOH (*Gagnon, Charette*, Canad. J. Res. [B] **19** [1941] 275, 284).

Prismen (aus A.); F: 163° [unkorr.]. In Benzol leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Essigsäure auf Siedetemperatur erfolgt Umwandlung in das unter a) beschriebene Stereoisomere.

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{22}O_2$

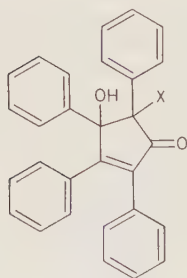
3-Hydroxy-5-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1), 3-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), 4-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{29}H_{22}O_2$.
Formel VII (X = H).

Diese Formulierung und die Formulierung als 2.3.4-Triphenyl-5-benzyliden-2.5-dihydro-furanol-(2) (Formel VIII) werden für das nachstehend beschriebene opt.-inakt. Tetracyclonhydrat (H 224; dort als α,β -Diphenyl-anhydroaceton = benzil bezeichnet) in Betracht gezogen (Pütter, Dilthey, J. pr. [2] 149 [1937] 183, 198). Tetracyclonhydrat hat auch in der E II 17 179 als 2-Oxy-2.3.4-triphenyl-5-benzyliden-2.5-dihydro-furan bzw. 1.2.3.5-Tetraphenyl-penten-(2)-dion-(1.4) bzw. 1.2.3.5-Tetraphenyl-pentadien-(2.4)-ol-(4)-on-(1) bezeichneten, aus 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzyliden-2.5-dihydro-furan (E II 17 425) und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Verbindung vom F: 210° vorgelegen (Dilthey, Quint, J. pr. [2] 128 [1930] 139, 145).

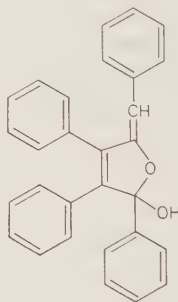
B. Durch Behandeln von 1.3-Diphenyl-aceton mit Benzil und äthanol. KOH (Di., Qu., l. c. S. 144; vgl. H 224).

Nadeln (aus A.); F: 210° [Zers.] (Di., Qu.).

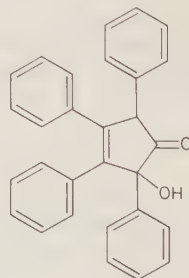
Beim Erwärmen mit SeO_2 in wss. Essigsäure sind geringe Mengen 2.3.4-Triphenyl-5-benzoyl-furan erhalten worden (Pü., Di., l. c. S. 214). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension in Benzol und allmählichen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50° entsteht 4-Chlor-3-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (F: 206° [s. u.]); wird das Reaktionsgemisch schnell erhitzt, so lässt sich ausserdem 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (F: 206°) isolieren (Pü., Di.). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium/Bariumsulfat bildet sich 2.3.4-Triphenyl-5-benzyl-furan (Pü., Di., l. c. S. 199; s. a. Dilthey, Braun, Tröskén, J. pr. [2] 139 [1933] 1, 14); in einem bei der Hydrierung in Essigsäure an Palladium erhaltenen Präparat vom F: 144° (Di., Qu.) hat möglicherweise unreines 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentan vorgelegen (Sonntag et al., Am. Soc. 75 [1953] 2283, 2289, 2291). Bei der Hydrierung in Essigsäure an Platin sind 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[3.4.5-triphenyl-furyl-(2)]-äthan (F: 229°), 2.3.4-Triphenyl-5-benzyl-furan und 1.2.3*r*.4*t*-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) erhalten worden (Di., Br., Tr.; vgl. Di., Qu.). Beim Erhitzen von Lösungen in Essigsäure mit Zink-Pulver (Di., Qu.) oder mit wss. HI (D: 1,7) und rotem Phosphor (Di., Br., Tr.) entsteht 1.2.3*r*.4*t*-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5).



VII



VIII



IX

4-Chlor-3-hydroxy-5-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1), 4-Chlor-3-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), 5-chloro-4-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{29}H_{21}ClO_2$, Formel VII (X = Cl).

Opt.-inakt. 4-Chlor-3-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) $C_{29}H_{21}ClO_2$ vom F: 206°.

Über die Konstitution dieser ursprünglich als 4-Chlor-1-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) angesehenen Verbindung s. Dunston, Yates, Tetra-

hedron Letters **1964** 505.

B. Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von opt.-inakt. 3-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (F: 210° [S. 1744]) in Benzol und allmähliches Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50° (Pütter, Dilthey, J. pr. [2] **149** [1937] 183, 214).

Prismen (aus Bzl.); F: 206° (Pü., Di.).

Beim Erwärmen mit Silberacetat und Essigsäure entsteht 2-Oxo-3.4.5.6-tetraphenyl-2H-pyran (Pü., Di.). Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure bildet sich 1.2.3*r*.4*t*-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Pü., Di.). Beim Behandeln mit äthanol. KOH wird Tetraphenyl-cyclopentadienon erhalten; beim Erhitzen einer methanol. Lösung mit einer wss. Lösung von NaHCO₃ und Na₂CO₃ entsteht 3.4-Epoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Pü., Di.).

1-Hydroxy-5-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(2), 1-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5), 2-hydroxy-2.3.4.5-tetraphenylcyclopent-3-en-1-one C₂₉H₂₂O₂, Formel IX.

Eine unter dieser Konstitution beschriebene, vermutlich aber als 3-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (S. 1744) zu formulierende opt.-inakt. Verbindung (Prismen [aus Bzn. oder Eg.]; F: 208,5—210°) ist beim Erwärmen von (±)-3-Brom-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (Koelsch, Geissman, J. org. Chem. **3** [1938] 480, 487).

Die Verbindung wird durch Erhitzen unter vermindertem Druck sowie durch Erwärmen mit Essigsäure und wenig Schwefelsäure in Tetraphenyl-cyclopentadienon, durch Erhitzen mit wss. HI und Essigsäure in 1.2.3*r*.4*t*-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (E III 7 2988), durch Erhitzen mit Zink und Essigsäure unter Einleiten von HCl in 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentanon-(5) (F: 176° [E III 7 2976]) übergeführt.

5. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₃₁H₂₆O₂

3-Hydroxy-1.3.5-triphenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(4), [2-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(3)-yl]-phenyl-keton, 2-hydroxy-2.4.6-triphenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone C₃₁H₂₆O₂, Formel X.

Opt.-inakt. [2-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(3)-yl]-phenyl-keton C₃₁H₂₆O₂ vom F: 194°.

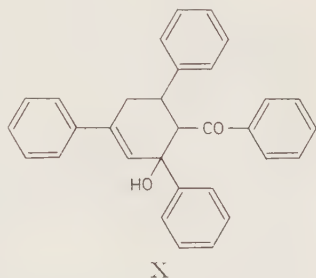
Über die Konstitution s. Meerwein, B. **77/79** [1944/46] 227.

B. Durch Behandeln von *trans*-Dypnon (1.3-Diphenyl-buten-(2*c*)-on-(1)) mit *trans*-Chalkon unter Zusatz von Magnesium-bromid-[*N*-methyl-anilid] in Benzol bei Siedetemperatur (Iwanow, Iwanow, B. **76** [1943] 988, 993) oder unter Zusatz von Natriumäthylat in Äthanol bei -5° (Mee., l. c. S. 232).

Krystalle (aus Acn.); F: 193—194°; in Äthanol schwer löslich (Iw., Iw., l. c. S. 993).

Beim Erwärmen in mit HCl gesättigter Essigsäure (Mee.) sowie beim Erwärmen mit Essigsäure und Ameisensäure unter Kohlendioxyd (Iwanow, Iwanow, B. **76** [1943] 1148, 1155) entsteht [2.4.6-Triphenyl-cyclohexadien-(1.3)-yl]-phenyl-keton. Beim Erwärmen mit Essigsäure und Ameisensäure an der Luft bilden sich 1.3.5-Triphenylbenzol und Benzoessäure (Iw., Iw., l. c. S. 1153).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten (Mee., l. c. S. 229).



6. Hydroxy-oxo-Verbindungen C₃₂H₂₈O₂

3-Hydroxy-1.3.5-triphenyl-2-*p*-toluoyl-cyclohexen-(4), [2-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(3)-yl]-*p*-tolyl-keton, 2-hydroxy-2.4.6-triphenylcyclohex-3-en-1-yl *p*-tolyl ketone C₃₂H₂₈O₂, Formel XI.

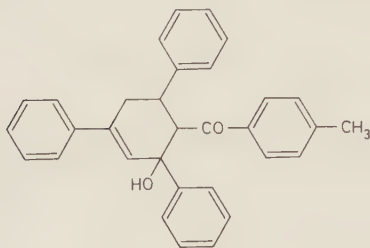
Opt.-inakt. [2-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(3)-yl]-*p*-tolyl-keton C₃₂H₂₈O₂ vom F: 195°.

Über die Konstitution s. Iwanow, Iwanow, B. **77/79** [1944/46] 173, 176.

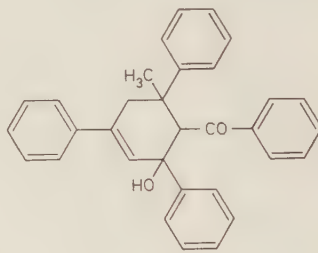
B. Durch Erwärmen von *trans*-Dypnon (1.3-Diphenyl-buten-(2*c*)-on-(1)) mit 1*t*-Phenyl-3-*p*-tolyl-propen-(1)-on-(3) unter Zusatz von Magnesium-bromid- $[N$ -methyl-anilid] in Benzol (Iwanow, Iwanow, B. 76 [1943] 988, 993).

Krystalle (aus Bzl.); F: 194–195° (Iw., Iw., B. 76 993).

Beim Erhitzen mit Essigsäure und Ameisensäure unter Zusatz von Hydrochinon entsteht [2.4.6-Triphenyl-cyclohexadien-(1.3)-yl]-*p*-tolyl-keton (Iwanow, Iwanow, B. 76 [1943] 1148, 1151, 1156). Beim Erhitzen mit Essigsäure und Ameisensäure unter Luftzutritt sind 1.3.5-Triphenyl-benzol, Benzoesäure, 4-Methyl-benzoesäure und 4-Methyl-2'.4'.6'-triphenyl-benzophenon erhalten worden (Iw., Iw., B. 76 1154, 77/79 179).



XI



XII

3-Hydroxy-1-methyl-1.3.5-triphenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(4), [6-Hydroxy-2-methyl-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton, 2-hydroxy-6-methyl-2.4.6-triphenylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{32}H_{28}O_2$, Formel XII.

Opt.-inakt. [6-Hydroxy-2-methyl-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton $C_{32}H_{28}O_2$ vom F: 161° (H 7 486; E I 7/8 267; E II 8 260; dort auch als Dypnopinakon bezeichnet).

Über die Bildung aus *trans*-Dypnon (1.3-Diphenyl-buten-(2*c*)-on-(1)) beim Behandeln mit Grignard-Verbindungen s. Ivanoff, C. r. 199 [1934] 729.

7. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{33}H_{30}O_2$

3-Hydroxy-1-phenyl-3.5-di-*p*-tolyl-2-benzoyl-cyclohexen-(4), [6-Hydroxy-2-phenyl-4.6-di-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton, 2-hydroxy-6-phenyl-2.4-di-*p*-tolylcyclohex-3-en-1-yl phenyl ketone $C_{33}H_{30}O_2$, Formel XIII.

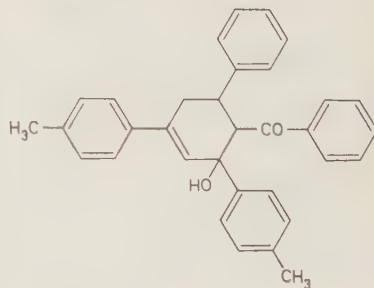
Opt.-inakt. [6-Hydroxy-2-phenyl-4.6-di-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton $C_{33}H_{30}O_2$ vom F: 174°.

Bezüglich der Konstitution vgl. Iwanow, Iwanow, B. 77/79 [1944/46] 173; Meerwein, B. 77/79 [1944/46] 227.

B. Durch Erwärmen von 1.3-Di-*p*-tolyl-buten-(2)-on-(1) (F: 69°) mit *trans*-Chalkon und Magnesium-bromid- $[N$ -methyl-anilid] in Benzol (Iwanow, Iwanow, B. 76 [1943] 988, 993).

Krystalle (aus A.); F: 173–174° (Iw., Iw., B. 76 993).

Beim Erwärmen mit Essigsäure und Ameisensäure unter Kohlendioxyd entsteht [2-Phenyl-4.6-di-*p*-tolyl-cyclohexadien-(4.6)-yl]-phenyl-keton [E III 7 3005] (Iwanow, Iwanow, B. 76 [1943] 1148, 1155). Beim Erwärmen mit Essigsäure und Ameisensäure unter Luftzutritt sind ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ (oder $C_{25}H_{20}$) vom F: 138–139° (vielleicht 1-Phenyl-3.5-di-*p*-tolyl-benzol, 4.4'-Dimethyl-5'-phenyl-*m*-terphenyl), Benzoesäure und 4-Methyl-benzoesäure erhalten worden (Iw., Iw., B. 76 1154).



XIII

8. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{36}H_{36}O_2$

3-Hydroxy-1-methyl-1.3.5-tri-*p*-tolyl-2-*p*-toluoyl-cyclohexen-(4), [6-Hydroxy-2-methyl-2.4.6-tri-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-*p*-tolyl-keton, 2-hydroxy-6-methyl-2.4.6-tri-*p*-tolyl-cyclohex-3-en-1-yl *p*-tolyl ketone $C_{36}H_{36}O_2$, Formel XIV.

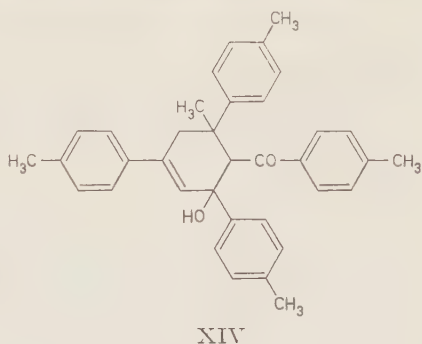
Opt.-inakt. [6-Hydroxy-2-methyl-2.4.6-tri-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-*p*-tolyl-keton
 $C_{36}H_{36}O_2$ vom F: 158.

Bezüglich der Konstitution vgl. *Iwanow*,
Iwanow, B. 77/79 [1944/46] 173; *Meerwein*, B.
 77/79 [1944/46] 227.

B. Durch Erwärmen von 1.3-Di-*p*-tolyl-but-
 en-(2)-on-(1) (F: 69°) mit Magnesium-bromid-
 [*N*-methyl-anilid] in Benzol (*Iwanow*, *Iwanow*,
 B. 76 [1943] 988, 993).

Krystalle (aus Me.); F: 157–158° (*Iw.*, *Iw.*,
 B. 76 993).

Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht
 [2-Methyl-2.4.6-tri-*p*-tolyl-cyclohexadien-(4.6)-
 yl]-*p*-tolyl-keton (*Iwanow*, *Iwanow*, B. 76 [1943] 1148, 1156).



19. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{16}O_2$

1-Hydroxy-2-benzoyl-benzo[j]fluoranthren, Phenyl-[1-hydroxy-benzo[j]fluoranthren-2-yl-(2)]-keton, 1-hydroxybenzo[j]fluoranthren-2-yl phenyl ketone $C_{27}H_{16}O_2$, Formel I ($R = H$), und **1-Hydroxy-5-benzoyl-benzo[j]fluoranthren, Phenyl-[1-hydroxy-benzo[j]fluoranthren-5-yl-(5)]-keton, 1-hydroxybenzo[j]fluoranthren-5-yl phenyl ketone** $C_{27}H_{16}O_2$, Formel II ($R = H$).

Diese beiden Formeln kommen für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht.

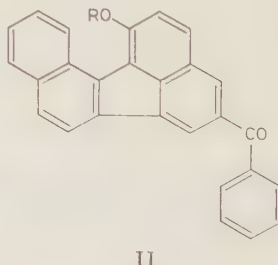
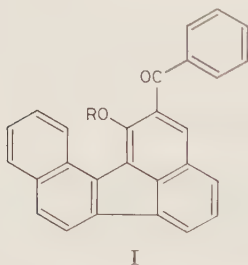
B. Durch Erwärmen der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung mit methanol. KOH (Zinke, Pack, M. **80** [1949] 213, 218).

Orange gelbe Nadeln [aus wss. Acn.]; F: 265—266°. In Äthanol, Aceton und Essigsäure leicht löslich (Zi., Pack).

Beim Behandeln mit Benzoylchlorid (Überschuss) und $AlCl_3$ entsteht eine Verbindung $C_{34}H_{20}O_3$ (gelbe Nadeln [aus wss. Acn.]; F: 228—229°; in Äther und Aceton leicht löslich, in Äthanol schwer löslich; vermutlich 1-Benzoyloxy-2-benzoyl-benzo[j]fluoranthren [Formel I ($R = CO-C_6H_5$)] oder 1-Benzoyloxy-5-benzoyl-benzo[j]fluoranthren [Formel II ($R = CO-C_6H_5$)] (Zi., Pack, l. c. S. 218; s. a. Zinke, M. **61** [1932] 1, 12).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violettrote Lösung erhalten (Zi., Pack).

Natrium-Salz. Krystalle (Zi., Pack).



1-Acetoxy-2-benzoyl-benzo[j]fluoranthren, Phenyl-[1-acetoxy-benzo[j]fluoranthren-2-yl-(2)]-keton, 1-acetoxybenzo[j]fluoranthren-2-yl phenyl ketone $C_{29}H_{18}O_3$, Formel I ($R = CO-CH_3$), und **1-Acetoxy-5-benzoyl-benzo[j]fluoranthren, Phenyl-[1-acetoxy-benzo[j]fluoranthren-5-yl-(5)]-keton, 1-acetoxybenzo[j]fluoranthren-5-yl phenyl ketone** $C_{29}H_{18}O_3$, Formel II ($R = CO-CH_3$).

Diese beiden Formeln kommen für die nachstehend beschriebene Verbindung in Betracht.

B. Durch Erwärmen von 1-Acetoxy-benzo[j]fluoranthren mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Zinke, Pack, M. **80** [1949] 213, 218).

Gelbe Nadeln (aus wss. Acn.); F: 198°. In Aceton, Äthanol und Äther leicht löslich, in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine rote Lösung erhalten.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{20}O_2$

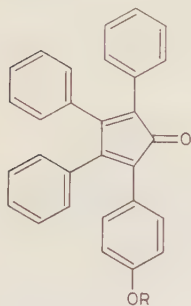
5-Oxo-2.3.4-triphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclopentadien-(1.3), 2.3.4-Triphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) $C_{29}H_{20}O_2$, Formel III ($R = H$).

5-Oxo-2.3.4-triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(1.3), 2.3.4-Triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(1.3)-on-(5), 2-(p-methoxyphenyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopenta-2,4-dien-1-one $C_{30}H_{22}O_2$, Formel III ($R = CH_3$).

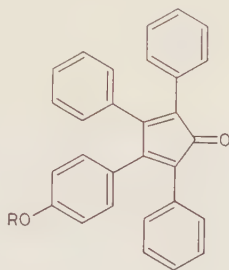
B. Durch Behandeln einer methanol. Lösung von 2.3.4-Triphenyl-1-[4-methoxyphenyl]-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)-[4-dimethylamino-phenylimin] mit konz. wss. Salzsäure (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **141** [1934] 331, 349).

Schwarzviolette Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 189–190°. Lösungen in Benzol sind rotviolett.

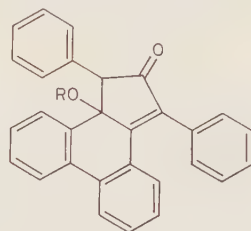
Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine grünblaue Lösung erhalten (*Di. et al.*, l. c. S. 349).



III



IV



V

4-Oxo-2.3.5-triphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclopentadien-(2.5), 2.3.5-Triphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-cyclopentadien-(2.5)-on-(4) $C_{29}H_{20}O_2$, Formel IV (R = H).

4-Oxo-2.3.5-triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(2.5), 2.3.5-Triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(2.5)-on-(4), 3-(p-methoxyphenyl)-2,4,5-triphenyl-4-oxocyclopenta-2,4-dien-1-one $C_{30}H_{22}O_2$, Formel IV (R = CH_3).

B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-benzil mit 1.3-Diphenyl-aceton in Äthanol unter Zusatz von methanol. KOH (*Dilthey et al.*, J. pr. [2] **141** [1934] 331, 342). Durch Behandeln von 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzyliden-2.5-dihydro-furan (E II **17** 425) mit 4-Methoxy-phenylmagnesium-bromid (in Äther?) und Behandeln des nach der Hydrolyse erhaltenen Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure oder mit HCl enthaltender Essigsäure (*G. Ulich*, Diss. [T. H. Berlin 1928] S. 7).

Schwarzbraune Krystalle (aus Toluol) (*Di. et al.*). F: 213–214° (*Di. et al.*), 213° (*Ul.*). Lösungen in Benzol sind gelbrot (*Di. et al.*).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine violettrote Lösung erhalten (*Di. et al.*).

11b-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren,

11b-Hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2), 11b-hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one $C_{29}H_{20}O_2$, Formel V (R = H).

Opt.-inakt. **11b-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren** $C_{29}H_{20}O_2$ vom F: 226°.

B. Durch Behandeln einer Suspension von Phenanthren-chinon-(9.10) und 1.3-Diphenyl-aceton in Äthanol mit äthanol. KOH (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 199).

Krystalle (aus Bzl.); F: 226° [unter Rotviolettffärbung].

Beim Erwärmen mit äthanol. KOH entsteht 2-Oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren. Beim Behandeln mit Zink-Pulver und Essigsäure ist 2-Oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren (F: 314°) erhalten worden (*Di., ter Ho., Sch.*, l. c. S. 203).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine grüne Färbung auf. Lösungen in Pyridin färben sich bei Zusatz von methanol.(?) Natriummethylat rot und werden später gelb.

11b-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren, **11b-Acetoxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *11b-acetoxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{31}H_{22}O_3$, Formel V ($R = CO-CH_3$).

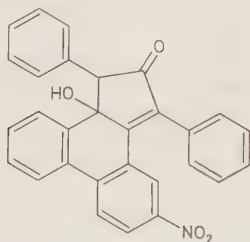
Opt.-inakt. **11b-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren** $C_{31}H_{22}O_3$ vom F: 251° .

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. **11b-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren** (F: 226°) mit Essigsäure (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 200).

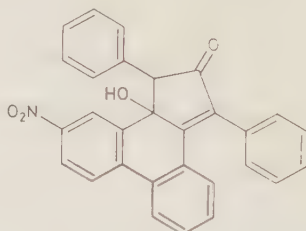
Krystalle; F: $250-251^\circ$ [unter Grünfärbung und Bildung von 2-Oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren].

5-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren, **5-Nitro-11b-hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *11b-hydroxy-5-nitro-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{29}H_{19}NO_4$, Formel VI, und **10-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren**, **10-Nitro-11b-hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *11b-hydroxy-10-nitro-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{29}H_{19}NO_4$, Formel VII.

Eine opt.-inakt. Verbindung (gelbliche Nadeln [aus Eg. oder aus Acn. + W.]; F: 275° bis 276° [Zers.]; in konz. Schwefelsäure mit anfangs dunkelgrüner, später blauer Farbe löslich), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Behandeln einer Suspension von 2-Nitro-phenanthren-chinon-(9.10) und 1.3-Diphenyl-aceton in warmem Äthanol mit äthanol. KOH erhalten worden (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 204).



VI



VII

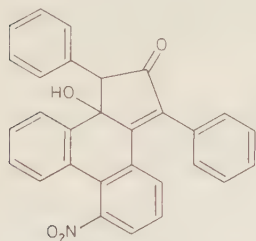
7-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren, **7-Nitro-11b-hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *11b-hydroxy-7-nitro-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{29}H_{19}NO_4$, Formel VIII, und **8-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren**, **8-Nitro-11b-hydroxy-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *11b-hydroxy-8-nitro-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{29}H_{19}NO_4$, Formel IX.

Eine opt.-inakt. Verbindung (grünliche Nadeln [aus Bzl. + PAe.]; F: $257-258^\circ$ [Zers.]; in konz. Schwefelsäure mit anfangs dunkelgrüner, später blauer Farbe löslich), für die diese beiden Formeln in Betracht kommen, ist beim Erwärmen einer Lösung von 4-Nitro-phenanthren-chinon-(9.10) und 1.3-Diphenyl-aceton in Äthanol mit äthanol. KOH erhalten worden (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 205).

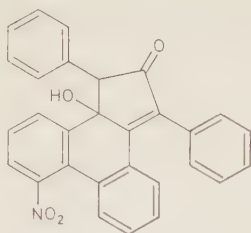
1-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren, **1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1.3-dihydro-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2)**, *1-hydroxy-1.3-diphenyl-1.3-dihydro-2H-cyclopenta[1]phenanthren-2-one* $C_{28}H_{20}O_2$, Formel X ($R = H$).

Ein opt.-inakt. Präparat (farblose Krystalle, die bei schnellem Erhitzen bei $235-245^\circ$ zu einem grünen Öl schmelzen; in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich), in dem vermutlich eine Verbindung dieser Konstitution vorgelegen hat, ist beim Behandeln von 2-Oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren mit konz. Schwefelsäure und Aufgiessen der Reaktionslösung auf Eis erhalten worden (*Dilthey, ter Horst, Schommer*,

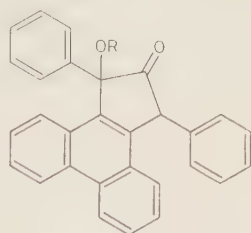
J. pr. [2] **143** [1935] 189, 195, 201; *Dilthey, Henkels, Leonhard*, J. pr. [2] **151** [1938] 97, 121).



VIII



IX



X

1-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[l]phenanthren, 1-Acetoxy-1.3-diphenyl-1.3-dihydro-cyclopenta[l]phenanthrenon-(2), 1-acetoxy-1,3-diphenyl-1,3-dihydro-2H-cyclopenta[l]phenanthren-2-one $C_{31}H_{22}O_3$, Formel X (R = CO-CH₃).

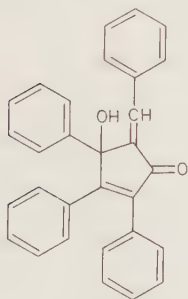
Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Acetanhydrid]; F: 255—256° [Zers.; bei schnellem Erhitzen]), der diese Konstitution zugeschrieben wird, ist beim Erhitzen von opt.-inakt. 1-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[l]phenanthren (S. 1750) mit Acetanhydrid (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 202; *Dilthey, Henkels, Leonhard*, J. pr. [2] **151** [1938] 97, 121) sowie beim Erhitzen von opt.-inakt. 1.3-Dijod-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[l]phenanthren (Zers. bei 188°) mit Kaliumacetat und Essigsäure, in diesem Fall neben 2-Oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[l]phenanthren (F: 314°) (*Di., He., Le.*), erhalten worden.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{22}O_2$

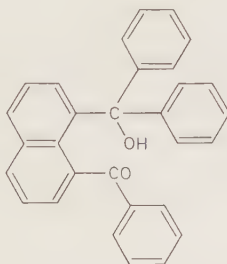
3-Hydroxy-5-oxo-1.2.3-triphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1), **3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5)**, 5-benzylidene-4-hydroxy-2,3,4-triphenylcyclopent-2-en-1-one $C_{30}H_{22}O_2$, Formel XI.

(±)-3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5) $C_{30}H_{22}O_2$ vom F: 218°.

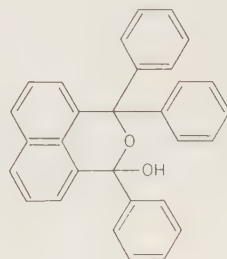
B. Durch Behandeln von (±)-3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) mit Benzaldehyd und äthanol. KOH (*Koelsch, Geissman*, J. org. Chem. **3** [1938] 480, 485). Gelbliche Nadeln (aus A.); F: 217,5—218°.



XI



XII



XIII

8-[α-Hydroxy-benzhydryl]-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[8-(α-hydroxy-benzhydryl)-naphthyl-(1)]-keton, 8-(α-hydroxybenzhydryl)-1-naphthyl phenyl ketone $C_{30}H_{22}O_2$, Formel XII, und **3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen**, **1.1.3-Triphenyl-1H.3H-benz[de]isochromenol-(3)**, 1,3,3-triphenyl-1H,3H-benz[de]isochromen-1-ol $C_{30}H_{22}O_2$, Formel XIII.

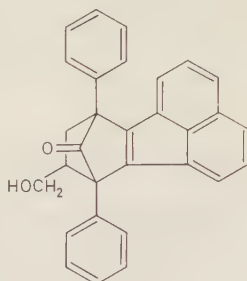
(±)-3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-1H.3H-benz[de]isochromen $C_{30}H_{22}O_2$, Formel XIII.

B. Durch Behandeln von Naphthalsäure-dimethylester, von 1.8-Dibenzoyl-naphthalin

oder von 3-Oxo-1.1-diphenyl-1*H*.3*H*-benz[*de*]isochromen mit Phenyllithium in Äther unter Stickstoff (Wittig, Leo, Wiemer, B. **64** [1931] 2405, 2410).

Krystalle (aus $CHCl_3$ + PAe. oder aus Bzn.), F: 202–203,5° (Wittig, Leo, Wie.), 200–201° (Geissman, Morris, Am. Soc. **63** [1941] 1111, 1113); Krystalle (aus Bzl.) mit 1 Mol Benzol, F: 115° [Zers.] (Gei., Mo.).

Mit Phenyllithium erfolgt keine Reaktion (Wittig, Leo, Wie.).



XIV

11-Oxo-8-hydroxymethyl-7.10-diphenyl-7.8.9.10-tetrahydro-7.10-methano-fluoranthren, 8-Hydroxymethyl-7.10-diphenyl-7.8.9.10-tetrahydro-7.10-methano-fluoranthrenon-(11), 8-(hydroxymethyl)-7,10-diphenyl-7,8,9,10-tetrahydro-7,10-methanofluoranthren-11-one $C_{30}H_{22}O_2$, Formel XIV.

Opt.-inakt. 11-Oxo-8-hydroxymethyl-7.10-diphenyl-7.8.9.10-tetrahydro-7.10-methano-fluoranthren $C_{30}H_{22}O_2$ vom F: 150°.

B. Durch Erhitzen (30 h) von Acecyclon (8-Oxo-7.9-diphenyl-8*H*-cyclopent[*a*]acenaphthylen) mit Allylalkohol in Benzol im geschlossenen Gefäß auf 200–220° (Abramow, Zyplenkowa, Izv. Acad. S.S.S.R. Otd. chim. **1944** 60, 62; C. A. **1945** 1639).

Krystalle (aus A.); F: 149–150°.

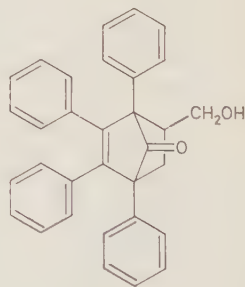
4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{32}H_{26}O_2$

7-Oxo-2-hydroxymethyl-1.4.5.6-tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5), 7-Oxo-2-hydroxymethyl-1.4.5.6-tetraphenyl-norbornen-(5), 2-Hydroxymethyl-1.4.5.6-tetraphenyl-norbornen-(5)-on-(7), 5-(hydroxymethyl)-1,2,3,4-tetraphenylnorborn-2-en-7-one $C_{32}H_{26}O_2$, Formel XV.

Opt.-inakt. 2-Hydroxymethyl-1.4.5.6-tetraphenyl-norbornen-(5)-on-(7) $C_{32}H_{26}O_2$ vom F: 86°.

B. Durch Erhitzen von Tetraphenyl-cyclopentadienon mit Allylalkohol in Benzol auf 180–200° (Abramow, Mitropolitańska, Ž. obšč. Chim. **10** [1940] 207; C. A. **1940** 7284).

Nadeln (aus A. + W.); F: 85–86°.



XV

20. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{29}H_{18}O_2$

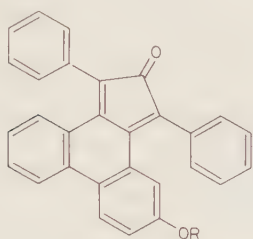
5-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren, 5-Hydroxy-1.3-di-phenyl-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2) $C_{29}H_{18}O_2$, Formel I (R = H).

5-Methoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren, 5-Methoxy-1.3-di-phenyl-cyclopenta[1]phenanthrenon-(2), 5-methoxy-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta-[1]phenanthren-2-one $C_{30}H_{20}O_2$, Formel I (R = CH_3).

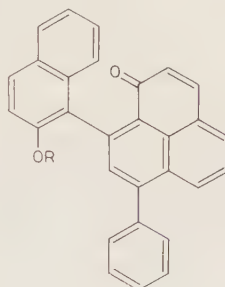
B. Durch Erwärmen von 2-Methoxy-phenanthren-chinon-(9.10) mit 1.3-Diphenyl-aceton in Äthanol unter Zusatz von äthanol. KOH (*Dilthey, ter Horst, Schommer*, J. pr. [2] **143** [1935] 189, 207).

Dunkelgrüne Krystalle (aus Toluol + Bzn.); F: 273—274°.

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure tritt eine blaugrüne Färbung auf.



I



II

1-Oxo-7-phenyl-9-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-phenalen, 7-Phenyl-9-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-phenalenon-(1), 9-(2-hydroxy-1-naphthyl)-7-phenylphenalen-1-one $C_{29}H_{18}O_2$, Formel II (R = H).

B. Durch Verschmelzen von Di-[naphthyl-(2)]-äther mit *trans*-Cinnamoylchlorid und $ZnCl_2$ und Behandeln einer äthanol. Lösung der Schmelze mit wss. NH_3 (*Dilthey, Stephan, Oversohl*, B. **75** [1942] 675, 684).

Orangerote Krystalle (aus Toluol); F: 195—198° [Zers.]. In Pyridin leicht löslich, in Aceton, Benzol und Chloroform löslich, in Äthanol, Äther und Benzin schwer löslich; in wss.-äthanol. NaOH mit grünblauer Farbe löslich.

1-Oxo-7-phenyl-9-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-phenalen, 7-Phenyl-9-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-phenalenon-(1), 9-(2-methoxy-1-naphthyl)-7-phenylphenalen-1-one $C_{30}H_{20}O_2$, Formel II (R = CH_3).

B. Durch Schütteln einer Lösung von 7-Phenyl-9-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-phenalenon-(1) in Aceton mit wss. NaOH und Dimethylsulfat (*Dilthey, Stephan, Oversohl*, B. **75** [1942] 675, 684).

Orangefarbene Krystalle (aus Bzl. + Bzn.); F: 218°.

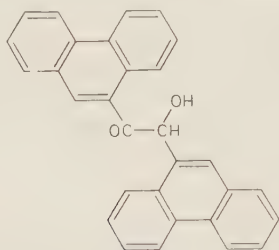
Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht 14-Phenyl-benzo[a]naphtho[8.1.2-*jkl*]xanthylum-Salz. Beim Schütteln einer Suspension in Essigsäure mit wss. $HClO_4$ (70%ig) wird ein Perchlorat $[C_{30}H_{21}O_2]ClO_4$ (dunkelgrüne Krystalle; F: ca. 160°) erhalten, das sich beim Erhitzen in 14-Phenyl-benzo[a]naphtho[8.1.2-*jkl*]xanthylum-perchlorat umwandelt.

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{30}H_{20}O_2$

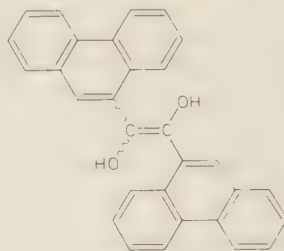
2-Hydroxy-1-oxo-1.2-di-[phenanthryl-(9)]-äthan, 2-Hydroxy-1.2-di-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1), [Hydroxy-(phenanthryl-(9))-methyl]-[phenanthryl-(9)]-keton $C_{30}H_{20}O_2$, Formel III, und **1.2-Dihydroxy-1.2-di-[phenanthryl-(9)]-äthylen, 1.2-Di-[phenanthryl-(9)]-äthendiol-(1.2)** $C_{30}H_{20}O_2$, Formel IV.

Eine von Bergmann, Israelashvili (Am. Soc. 67 [1945, 1951, 1954] unter diesen Formeln beschriebene Verbindung (F: 283°) ist als Di-[phenanthryl-(9)]-äthandion (E III 7 4499) erkannt worden (Eistert, Schneider, Wollheim, B. 92 [1959] 2062, 2066).

Über authentisches ($\pm$)-2-Hydroxy-1.2-diphenyl-1.2-di-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) (F: 192–194°) s. *Ei., Sch., Wo.*



III



IV

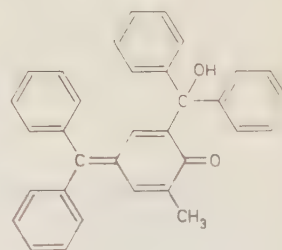
3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{33}H_{26}O_2$

6-Oxo-1-methyl-5-[α -hydroxy-benzhydryl]-3-benzhydryliden-cyclohexadien-(1.4), 1-Methyl-5-[α -hydroxy-benzhydryl]-3-benzhydryliden-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 4-benzhydrylidene-2-(α -hydroxybenzhydryl)-6-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one $C_{33}H_{26}O_2$, Formel V.

B. Durch Erwärmen von 4-Hydroxy-5-methyl-isophthalsäure-dimethylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Iddles et al., Am. Soc. 64 [1942] 2154, 2156).

Orangefarbene Krystalle (aus Eg.); F: 206–208°.

Beim Erhitzen mit Zink-Pulver und Essigsäure entsteht 2-Methyl-4.6-dibenzhydryl-phenol.

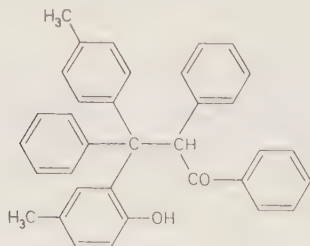


V

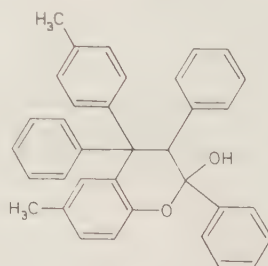
4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{35}H_{30}O_2$

3-Oxo-1.2.3-triphenyl-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-1-p-tolyl-propan, 1.2.3-Triphenyl-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3), 3-(6-hydroxy-m-tolyl)-2,3-di-phenyl-3-p-tolylpropiophenone $C_{35}H_{30}O_2$, Formel VI, und **2-Hydroxy-6-methyl-2.3.4-triphenyl-4-p-tolyl-chroman, 6-Methyl-2.3.4-triphenyl-4-p-tolyl-chroman-2-ol** $C_{35}H_{30}O_2$, Formel VII.

Eine als 1.2.3-Triphenyl-1-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-1-p-tolyl-propanon-(3) (Formel VI) beschriebene opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Bzn.]; F: 141,5–143°)



VI



VII

ist in geringer Menge beim Behandeln einer Lösung von 2-Oxo-6-methyl-3-phenyl-4-*p*-tolyl-2*H*-chromen in Benzol mit Phenylmagnesiumbromid in Äther erhalten worden (Shriner, Moffett, Am. Soc. **63** [1941] 1694, 1697).

Überführung in 6-Methyl-2.3.4-triphenyl-4-*p*-tolyl-4*H*-chromen durch Erhitzen auf 140—150°: *Sh.*, *Mo.*

21. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{34}H_{26}O_2$

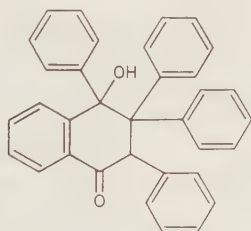
1-Hydroxy-4-oxo-1.2.2.3-tetraphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Hydroxy-4-oxo-1.2.2.3-tetraphenyl-tetralin, 4-Hydroxy-2.3.3.4-tetraphenyl-3.4-dihydro-2*H*-naphthalinon-(1), 4-hydroxy-2,3,3,4-tetraphenyl-3,4-dihydronaphthalen-1(2*H*)-one $C_{34}H_{26}O_2$, Formel I.

Für die nachstehend beschriebene opt.-inakt. Verbindung wird ausser dieser Konstitution auch die Formulierung als $(\pm)$ -1.2.2.3-Tetraphenyl-1.2-dihydro-naphthalin=diol-(1.4) (Formel II) in Betracht gezogen (Crawford, Am. Soc. **70** [1948] 1081, 1083).

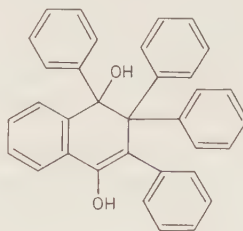
B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2,3-Diphenyl-naphthochin=on-(1.4) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (*Cr.*).

Krystalle (aus Bzl. + PAe); F: 208—210°. In Äther, Äthanol und Benzol löslich.

Beim Erhitzen mit Essigsäure und CrO_3 ist 1.2-Epoxy-4-oxo-1.2.3.3-tetraphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$, wss. H_2SO_4 und Essigsäure ist Benzoesäure erhalten worden. Beim Erhitzen mit Essigsäure oder Acetanhydrid auf Siedetemperatur entsteht 4-Oxo-1.2.3.3-tetraphenyl-3.4-dihydro-naphthalin.



I



II

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{35}H_{28}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-8-methyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-8-methyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1) $C_{35}H_{28}O_2$.

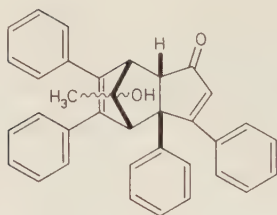
$(\pm)$ -8ξ-Hydroxy-1-oxo-8ξ-methyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden, $(-)$ -8ξ-hydroxy-8ξ-methyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methanoinden-1-one $C_{35}H_{28}O_2$, Formel III + Spiegelbild, vom F: 262°.

Über die Konstitution dieser von Allen, Gates (Am. Soc. **64** [1942] 2123, 2126) ursprünglich als 1-Hydroxy-8-oxo-1-methyl-2.3.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel IV) angesehenen Verbindung s. Allen *et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310; Allen, Chem. Reviews **62** [1962] 653, 657.

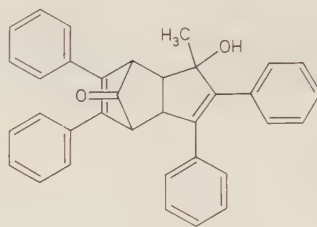
B. Durch Behandeln von $(\pm)$ -1.8-Dioxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden (E III 7 4508) mit Methylmagnesiumjodid in Äther (Allen, Ga.).

Prismen (aus Xylol); F: 262° (Allen, Ga.).

Beim Behandeln mit Acetylchlorid ist eine Verbindung $C_{37}H_{30}O_3$ vom F: 202°, beim Behandeln mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure ist eine weitere Verbindung $C_{37}H_{30}O_3$ vom F: 180° erhalten worden; beide haben sich durch Hydrolyse in die Ausgangsverbindung zurückverwandeln lassen (Allen, Ga.).



III

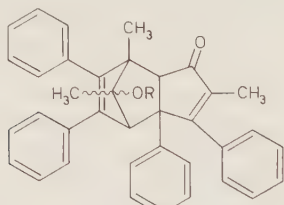


IV

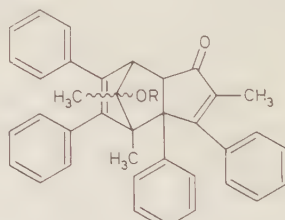
3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{37}H_{32}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-2.7.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1), 8-hydroxy-2,7,8-trimethyl-3,3a,5,6-tetraphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{37}H_{32}O_2$, Formel V (R = H).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Xylol]; F: $286-288^\circ$), der diese Konstitution zugeschrieben wird (Allen *et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310; Allen, Chem. Reviews **62** [1962] 653, 658), für die aber auch eine Formulierung als 8-Hydroxy-1-oxo-2.4.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel VI [R = H]) in Betracht kommt, ist beim Erwärmen von opt.-inakt. 1.8-Dioxo-2.7 (oder 2.4)-dimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (E III 7 4510) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol erhalten worden (Allen, Van-Allan, Am. Soc. **68** [1946] 2387, 2389).



V



VI

8-Acetoxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Acetoxy-2.7.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1), 8-acetoxy-2,7,8-trimethyl-3,3a,5,6-tetraphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{39}H_{34}O_3$, Formel V (R = CO-CH₃).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Xylol]; F: 199°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, für die aber auch eine Formulierung als 8-Acetoxy-1-oxo-2.4.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel VI [R = CO-CH₃]) in Betracht kommt, ist beim Behandeln einer Lösung der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung in Dioxan mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure erhalten worden (Allen, Van-Allan, Am. Soc. **68** [1946] 2387, 2389).

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{39}H_{36}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a.8-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-2.4.7.7a.8-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1), 8-hydroxy-2,4,7,7a,8-pentamethyl-3,3a,5,6-tetraphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{39}H_{36}O_2$, Formel VII.

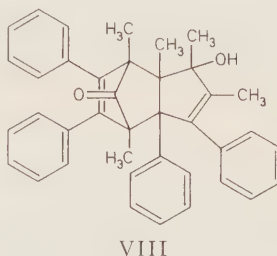
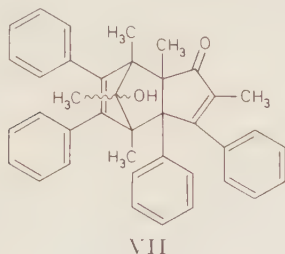
Opt.-inakt. 8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a.8-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden $C_{39}H_{36}O_2$ vom F: 206° .

Über die Konstitution dieser ursprünglich von Allen, Van-Allan (Am. Soc. **64** [1942] 1260, 1267) als 1-Hydroxy-8-oxo-1.2.4.7.7a-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-

3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel VIII) angesehenen Verbindung s. *Allen et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310; *Allen*, Chem. Reviews **62** [1962] 653.

B. Durch Erwärmen von opt.-inakt. 1.8-Dioxo-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6-tetra-phenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (F: 182° [E III 7 4511]) mit Methylmagnesiumbromid in Benzol oder Äther (*Allen, VanAllan*, Am. Soc. **64** 1267, **68** [1946] 2390).

Prismen (aus Toluol) (*Allen, VanA.*, Am. Soc. **64** 1267); F: 206° (*Allen, VanA.*, Am. Soc. **68** 2390), 205° (*Allen, VanA.*, Am. Soc. **64** 1267).



22. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_2$

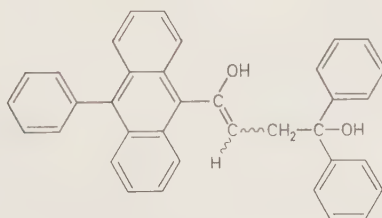
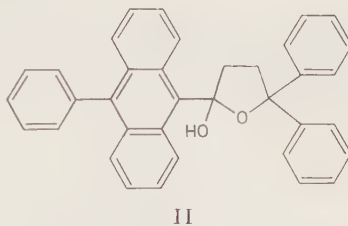
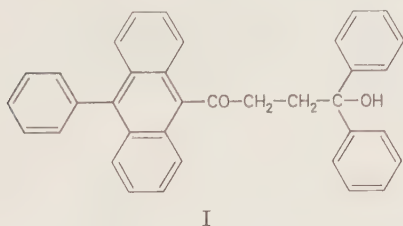
Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{36}H_{28}O_2$

1-Hydroxy-4-oxo-1.1-diphenyl-4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-butan, **1-Hydroxy-1.1-diphenyl-4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-butanon**-(4), *4-hydroxy-4,4-diphenyl-1-(10-phenyl-9-anthryl)-butan-1-one* $C_{36}H_{28}O_2$, Formel I, und **(±)-5-Hydroxy-2.2-diphenyl-5-[10-phenyl-anthryl-(9)]-tetrahydro-furan**, **(±)-2.2-Diphenyl-5-[10-phenyl-anthryl-(9)]-tetrahydro-furan-ol**-(5), *(±)-5,5-diphenyl-2-(10-phenyl-9-anthryl)tetrahydrofuran-2-ol* $C_{36}H_{28}O_2$, Formel II.

Diese Formeln sind für die nachstehend beschriebene, von den Autoren als **1.1-Diphenyl-4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-buten-(3)-diol**-(1.4) (Formel III) angesehene Verbindung in Betracht zu ziehen.

B. Durch Erwärmen von **4-Oxo-4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-buttersäure-methylester** (von den Autoren als **4-Hydroxy-4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-buten-(3)-säure-(1)-methylester** formuliert), dem entsprechenden Äthylester oder dem entsprechenden Benzylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol (*Étienne, Brisson*, C. r. **227** [1948] 208; *Brisson*, A. ch. [12] **7** [1952] 311, 331).

Gelbe Krystalle; F: 229° [Block] (*Ét., Br.; Br.*).

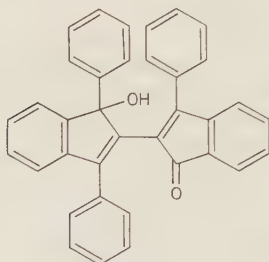


23. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_2$ 1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{36}H_{24}O_2$

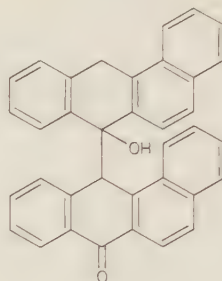
($\pm$)-1-Hydroxy-1'-oxo-1.3.3'-triphenyl-[2.2']biindenyl, ($\pm$)-1-Hydroxy-1.3.3'-triphenyl-[2.2']biindenylon-(1'), ($\pm$)-3-Phenyl-2-[1-hydroxy-1.3-diphenyl-indenyl-(2)]-indenon-(1), ($\pm$)-1'-hydroxy-1',3,3'-triphenyl-2,2'-biindenyl-1-one $C_{36}H_{24}O_2$, Formel IV.

B. Aus ($\pm$)-2-[1-Oxo-3-phenyl-indenyl-(2)]-indandion-(1.3) und Phenylmagnesiumbromid (Koelsch, Richter, Am. Soc. 57 [1935] 2010).

F: 244—245°.



IV



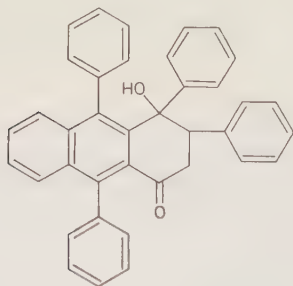
V

7-Hydroxy-7'-oxo-7.12.7'.12'-tetrahydro-[7.12']bi[benz[a]anthracenyl], 7-Hydroxy-7.12-dihydro-12H-[7.12']bi[benz[a]anthracenyl]on-(7'), 12-[7-Hydroxy-7.12-dihydro-benz[a]anthracenyl-(7)]-12H-benz[a]anthracenon-(7) $C_{36}H_{24}O_2$, Formel V.

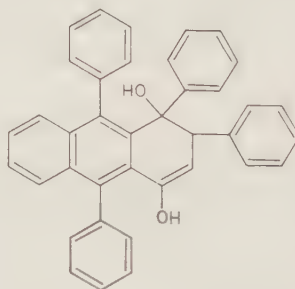
In einer von Fieser, Hershberg (Am. Soc. 59 [1937] 1028, 1035) unter dieser Konstitution beschriebenen opt.-inakt. Verbindung vom F: 265—267° [korr.; Zers.], die in geringer Menge neben 7-Pentyl-benz[a]anthracen beim Behandeln einer Lösung von 7-Oxo-7.12-dihydro-benz[a]anthracen in Toluol mit Pentylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des nach der Hydrolyse isolierten Reaktionsprodukts erhalten worden ist, hat vermutlich 7.7'-Dioxo-7.12.7'.12'-tetrahydro-[7.12']bi[benz[a]anthracenyl] (E III 7 4534) vorgelegen (Fieser, Hershberg, Am. Soc. 60 [1938] 1893, 1896; s. a. Boyland, Sims, Biochem. J. 91 [1964] 493, 496).

2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{38}H_{28}O_2$

1-Hydroxy-4-oxo-1.2.9.10-tetraphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, 4-Hydroxy-3.4.9.10-tetraphenyl-3.4-dihydro-2H-anthracenon-(1) $C_{38}H_{28}O_2$, Formel VI, und 1.4-Dihydroxy-1.2.9.10-tetraphenyl-1.2-dihydro-anthracen, 1.2.9.10-Tetraphenyl-1.2-dihydro-anthracendiol-(1.4) $C_{38}H_{28}O_2$, Formel VII.



VI



VII

Opt.-inakt. **1.2.9.10-Tetraphenyl-1.2-dihydro-anthracendiol-(1.4)**, *1,2,9,10-tetra-phenyl-1,2-dihydroanthracene-1,4-diol* $C_{38}H_{28}O_2$, Formel VII, vom F: 293°.

B. Durch Behandeln von 9,10-Diphenyl-anthracen-chinon-(1.4) mit Phenyllithium in Äther bei -10° (Étienne, Heymès, Bl. 1947 1038, 1039, 1040).

Nadeln (aus A.), F: 293° [Block]; Lösungsmittelhaltige Krystalle (aus Bzl.), die bei ca. 200° schmelzen.

Beim Behandeln mit Essigsäure und geringen Mengen Schwefelsäure entsteht 3.4.9.10-Tetraphenyl-anthrol-(1). Beim Behandeln einer Lösung in Tetrachlormethan mit Brom (Überschuss) ist eine Verbindung $C_{38}H_{28}Br_2O_2$ oder $C_{38}H_{26}Br_2O_2$ (F: 289–290°) erhalten worden. Mit Phenylmagnesiumbromid und mit Phenyllithium erfolgen keine Umsetzungen.

Ein Oxim oder ein Semicarbazon ist nicht erhalten worden.

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{39}H_{30}O_2$

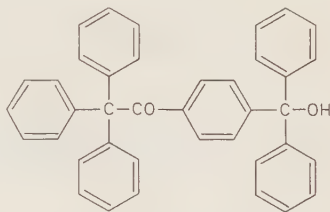
1-[α -Hydroxy-benzhydryl]-4-triphenylacetyl-benzol, **1.1.1-Triphenyl-2-[4-(α -hydroxy-benzhydryl)-phenyl]-äthanon-(2)**, **Triphenylmethyl-[4-(α -hydroxy-benzhydryl)-phenyl]-keton**, *4'-(α -hydroxybenzhydryl)-2,2,2-triphenylacetophenone* $C_{39}H_{30}O_2$, Formel VIII.

B. Durch Erwärmen von 1.1.1-Triphenyl-2-[4-benzhydryl-phenyl]-äthanon-(2) mit CrO_3 in Essigsäure unter Zusatz von Schwefelsäure (Wieland, Ploetz, Indest, A. 532 [1937] 166, 174).

Krystalle (aus A.); F: 212°.

Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung und Schütteln des Reaktionsprodukts in Benzol mit Zink-Pulver unter Kohlendioxyd entsteht Diphenyl-[4-triphenylacetyl-phenyl]-methyl (E III 7 3041).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird eine orangefelbe Lösung erhalten.

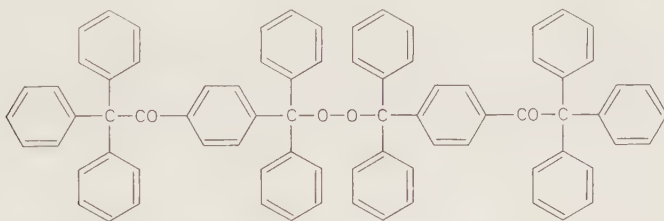


VIII

Bis-[diphenyl-(4-triphenylacetyl-phenyl)-methyl]-peroxyd, *4',4'''-(α,α' -dioxydibenzhydrylidene)bis(2,2,2-triphenylacetophenone)* $C_{78}H_{58}O_4$, Formel IX.

B. Durch Behandeln von 1.1.1-Triphenyl-2-[4-benzhydryl-phenyl]-äthanon-(2) mit Triphenylmethylnatrium in Benzol und anschliessend mit Jod unter Luftzutritt (Schlenk, Bergmann, A. 480 [1930] 183, 186).

Krystalle (aus Dioxan) mit 1 Mol Dioxan; F: 200–201°. Die Schmelze ist rubinrot.



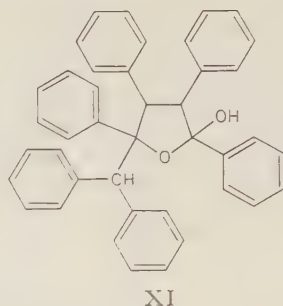
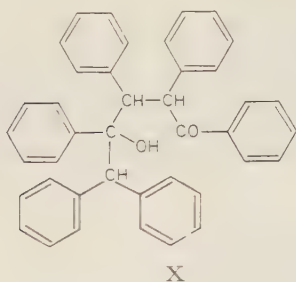
IX

4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{41}H_{34}O_2$

2-Hydroxy-5-oxo-1.1.2.3.4.5-hexaphenyl-pentan, **2-Hydroxy-1.1.2.3.4.5-hexaphenyl-pentanon-(5)**, *4-hydroxy-2,3,4,5,5-pentaphenylvalerophenone* $C_{41}H_{34}O_2$, Formel X, und **5-Hydroxy-2.3.4.5-tetraphenyl-2-benzhydryl-tetrahydro-furan**, **2.3.4.5-Tetraphenyl-2-benzhydryl-tetrahydro-furanol-(5)**, *5-benzhydryl-2,3,4,5-tetraphenyltetrahydrofuran-2-ol* $C_{41}H_{34}O_2$, Formel XI.

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Amylalkohol]; F: 198°), der eine dieser beiden Formeln zukommt, ist beim Behandeln von opt.-inakt. 1.2.3.4-Tetraphenyl-

butandion-(1.4, (F: 257°) mit Benzhydriylnatrium in Äther erhalten worden (Bergmann, Winter, Schreiber, A. 500 [1933] 122, 135).



24. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-50}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{40}H_{30}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden,
8-Hydroxy-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1)
 $C_{40}H_{30}O_2$.

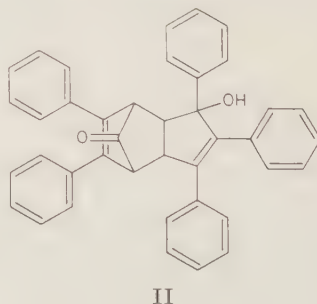
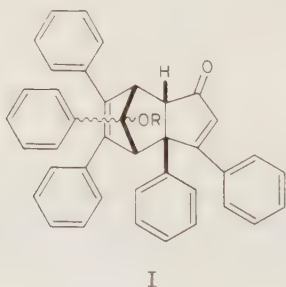
(±)-8ξ-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6.8ξ-pentaphenyl-(7aCH)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden, (±)-8ξ-hydroxy-3.3a.5.6.8ξ-pentaphenyl-(7aCH)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methanoindenen-1-one $C_{40}H_{30}O_2$, Formel I (R = H) + Spiegelbild, vom F: 226°.

Über die Konstitution dieser von Allen, Gates (Am. Soc. 64 [1942] 2123, 2126) und Allen, Jones, VanAllan (Am. Soc. 68 [1946] 708) ursprünglich als 1-Hydroxy-8-oxo-1.2.3.5.6-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel II) angesehenen Verbindung s. Allen et al., J. org. Chem. 20 [1955] 310; Allen, Chem. Reviews 62 [1962] 653, 657.

B. Durch Behandeln von (±)-1.8-Dioxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7aCH)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Allen, Ga.).

Prismen (aus Xylol); F: 226° (Allen, Ga.).

Beim Erhitzen auf 290–310° entsteht 1.2.3.5.6-Pentaphenyl-inden (Allen, Ga.). Beim Erwärmen mit äthanol. KOH ist eine vermutlich als 1-Oxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-7-benzoyl-(7aCH)-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden zu formulierende Verbindung (F: 250° [E III 7 4537]) erhalten worden (Allen, Jo., VanA.; s. a. Allen et al., l. c. S. 311, 313).



8-Acetoxy-1-oxo-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Acetoxy-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(I) $C_{42}H_{32}O_3$.

($\pm$)-8 ξ -Acetoxy-1-oxo-3.3a.r.5.6.8 ξ -pentaphenyl-(7aCH)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden, ($\pm$)-8 ξ -acetoxy-3.3a.r.5,6,8 ξ -pentaphenyl-(7aCH)-3a.4,7,7a-tetrahydro-4c,7c-methanoinden-1-one $C_{42}H_{32}O_3$, Formel I (R = CO-CH₃) + Spiegelbild, vom F: 235°.

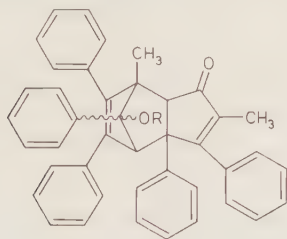
B. Durch Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure (Allen, Gates, Am. Soc. 64 [1942] 2123, 2126).

Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F: 235°.

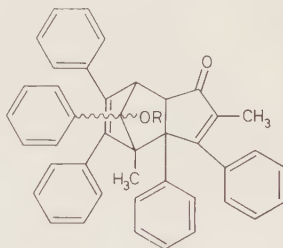
2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{42}H_{34}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-2.7-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(I), 8-hydroxy-2.7-dimethyl-3.3a.5,6,8-pentaphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{42}H_{34}O_2$, Formel III (R = H).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Octan]; F: 229°), der diese Konstitution zugeschrieben wird (Allen et al., J. org. Chem. 20 [1955] 310; Allen, Chem. Reviews 62 [1962] 653, 658), für die aber auch eine Formulierung als 8-Hydroxy-1-oxo-2.4-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel IV [R = H]) in Betracht kommt, ist beim Erwärmen von opt.-inakt. 1.8-Dioxo-2.7(oder 2.4)-dimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (F: 230° [E III 7 4510]) mit Phenylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumjodid in Äther und Benzol erhalten worden (Allen, VanAllan, Am. Soc. 68 [1946] 2387, 2389).



III



IV

8-Acetoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Acetoxy-2.7-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(I), 8-acetoxy-2,7-dimethyl-3,3a,5,6,8-pentaphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{44}H_{36}O_3$, Formel III (R = CO-CH₃).

Eine opt.-inakt. Verbindung (Krystalle [aus Cymol]; F: 281°), der diese Konstitution zugeschrieben wird, für die aber auch eine Formulierung als 8-Acetoxy-1-oxo-2.4-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel IV [R = CO-CH₃]) in Betracht kommt, ist beim Behandeln der im vorangehenden Artikel beschriebenen Verbindung mit Acetanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure erhalten worden (Allen, VanAllan, Am. Soc. 68 [1946] 2387, 2389).

3. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{44}H_{38}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(I), 8-hydroxy-2,4,7,7a-tetramethyl-3,3a,5,6,8-pentaphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden-1-one $C_{44}H_{38}O_2$, Formel V.

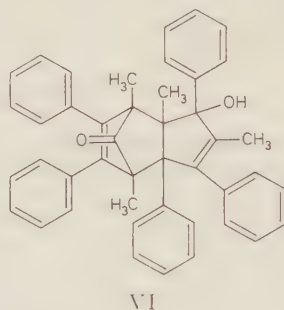
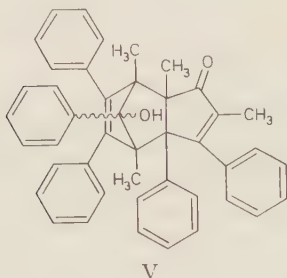
Opt.-inakt. 8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden $C_{44}H_{38}O_2$ vom F: 223°.

Über die Konstitution dieser von Allen, VanAllan (Am. Soc. 64 [1942] 1260, 1267) ur-

sprünglich als 1-Hydroxy-8-oxo-2.4.7.7a-tetramethyl-1.3.3a.5.6-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel VI) angesehenen Verbindung s. *Allen et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310.

B. Durch Behandeln von Lösungen von opt.inakt. 1.8-Dioxo-2.4.7.7a-tetramethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (F: 182° [E III 7 4511]) in Benzol oder Dibutyläther mit Phenyllithium in Äther (*Allen, VanAllan*, Am. Soc. **68** [1946] 2387, 2389; vgl. *Allen, VanA.*, Am. Soc. **64** 1267).

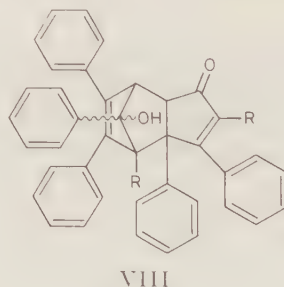
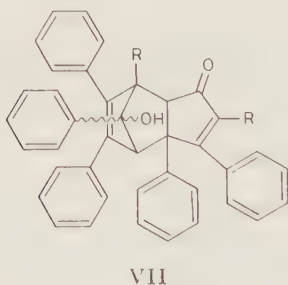
Prismen (aus Bzl.); F: 223° .



4. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{50}H_{50}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-2.7-dipentyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-2.7-dipentyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1), 8-hydroxy-2.7-dipentyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden-1-one $C_{50}H_{50}O_2$, Formel VII (R = $[CH_2]_4-CH_3$).

Eine opt.inakt. Verbindung (Krystalle [aus $CHCl_3 + Me.$]; F: $180-181^\circ$), der diese Konstitution zugeschrieben wird (*Allen et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310; *Allen*, Chem. Reviews **62** [1962] 653, 658), für die aber auch eine Formulierung als 8-Hydroxy-1-oxo-2.4-dipentyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel VIII [R = $[CH_2]_4-CH_3$]) in Betracht kommt, ist beim Erwärmen von opt.inakt. 1.8-Dioxo-2.7(oder 2.4)-dipentyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (F: 153° [E III 7 4512]) mit Phenylmagnesiumhalogenid in Benzol erhalten worden (*Allen, VanAllan*, Am. Soc. **68** [1946] 2387, 2389, 2390).



25. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-56}O_2$

1. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{44}H_{32}O_2$

8-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-8-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden, 8-Hydroxy-3.3a.5.6-tetraphenyl-8-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-indenon-(1) $C_{44}H_{32}O_2$.

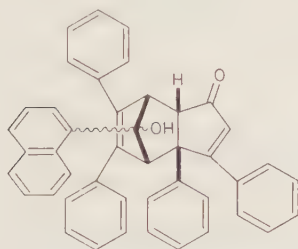
($\pm$)-8 ξ -Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-8 ξ -[naphthyl-(1)]-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden, ($\pm$)-8 ξ -hydroxy-8 ξ -(1-naphthyl)-3,3a,5,6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4c,7c-methanoinden-1-one $C_{44}H_{32}O_2$, Formel IX + Spiegelbild, vom F: 295°.

Über die Konstitution dieser von *Allen, Gates* (Am. Soc. **64** [1942] 2123, 2126) ursprünglich als 1-Hydroxy-8-oxo-2.3.5.6-tetraphenyl-1-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden (Formel X) angesehenen Verbindung s. *Allen et al.*, J. org. Chem. **20** [1955] 310.

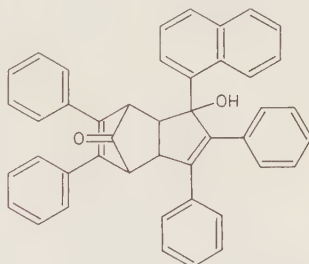
B. Durch Behandeln von ($\pm$)-1.8-Dioxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-(7a*cH*)-3a.4.7.7a-tetrahydro-4c.7c-methano-inden mit Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in Äther (*Allen, Ga.*).

Prismen (aus Xylol); F: 295° (*Allen, Ga.*).

Beim Erhitzen auf 290–310° ist ein Kohlenwasserstoff $C_{43}H_{30}$ (Krystalle; F: 298°) erhalten worden (*Allen, Ga.*).



IX



X

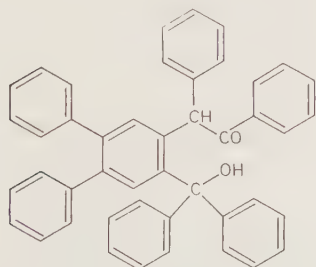
2. Hydroxy-oxo-Verbindungen $C_{45}H_{34}O_2$

($\pm$)-4'-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-5'-[α -hydroxy-benzhydryl]-*o*-terphenyl, ($\pm$)-1.2-Diphenyl-1-[5'-(α -hydroxy-benzhydryl)-*o*-terphenyl-(4')]-äthanon-(2), ($\pm$)-Phenyl-[3.4-diphenyl-6-(α -hydroxy-benzhydryl)-benzhydryl]-keton, ($\pm$)-2-[5'-(α -hydroxybenzhydryl)-*o*-terphenyl-4'-yl]-2-phenylacetophenone $C_{45}H_{34}O_2$, Formel XI, und *opt.-inakt.* 3-Hydroxy-1.1.3.4.6.7-hexaphenyl-isochroman, 1.1.3.4.6.7-Hexaphenyl-isochromanol-(3), 1,1,3,4,6,7-hexaphenylisochroman-3-ol $C_{45}H_{34}O_2$, Formel XII.

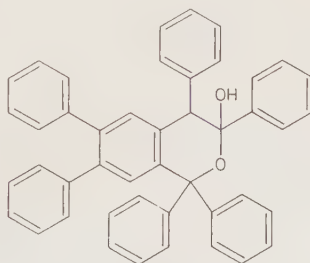
B. Aus 1-Oxo-3.4.6.7-tetraphenyl-1*H*-isochroman und Phenylmagnesiumbromid (*Allen, Gates*, Am. Soc. **65** [1943] 1230, 1235).

F: 186°.

[*Ritter*]



XI



XII

Sachregister

Für die Benutzung des Sachregisters sind die folgenden Regeln zu beachten.

Nach dem Substitutionsprinzip gebildete Namen werden unter dem Wortbestandteil registriert, von dem sie sich ableiten (Stammmamen). Auf den Stammnamen, an den gegebenenfalls das Suffix angehängt ist, folgen, durch Komma getrennt, zunächst die Präfixe (einschließlich -hydro-) in der Reihenfolge ihrer Ordnungsnummer (vgl. E III 5/1, S. XXXVII—XLIX) und danach Veränderungen im Suffix.

Beispiele: Dichlormethan wird registriert als Methan, Dichlor-;
Methyl-tetrahydro-phenanthren als Phenanthren, Methyl-tetrahydro-;
Chlor-hydroxy-cyclohexanon als Cyclohexanon, Chlor-hydroxy-;
Amino-furan-carbonsäure-amid als Furancarbonsäure, Amino-, amid.

Radikofunktionelle Namen, die aus einem Radikal und einer einwertigen Anion-Bezeichnung (oder funktionellen Klassenbezeichnung) zusammengesetzt sind, sowie additive Namen werden wie Stammnamen behandelt, also in unveränderter Form aufgenommen, sofern sie nicht substituiert sind.

Beispiele: Äthylbromid, Pentylacetat, Phenylmercaptan und Styroloxyd werden unverändert registriert;
Methyl-benzhydrylchlorid wird registriert als Benzhydrylchlorid, Methyl-;
Nitro-phenylmercaptan wird registriert als Phenylmercaptan, Nitro-;
hingegen wird Methyl-phenyl-äther registriert als Äther, Methyl-phenyl-.

Zum Stammnamen gehörig und deshalb nicht abtrennbar sind die Präfixe oxa-, thia-, aza- usw. der a-Nomenklatur sowie alle Anellierungspräfixe.

Beispiele: 2-Aza-spiro[4.6]undecan; Benz[*a*]anthracen-carbonsäure;
1.4-Äthano-phenanthren.

Stellungsbezeichnungen von Substituenten (einschließlich Wasserstoff) und von Mehrfachbindungen sowie alle zur Konfigurationsbezeichnung verwendeten Symbole sind weggelassen, sofern sie nicht Bestandteile von Trivialnamen sind. Alle zum Stammnamen gehörenden, der Kennzeichnung von Verknüpfungsstellen dienenden Zahlen und Buchstaben werden hingegen berücksichtigt.

Beispiele: 1-Chlor-cyclohexen-(1)-ol-(3) wird registriert als Cyclohexenol, Chlor-;
3.3'-Dimethyl-spiro[cyclobutan-1.2'-norbornan] als Spiro[cyclobutan-1.2'-norbornan], Dimethyl-;
(3*arH*.4*acH*.8*acH*.9*acH*)-Dodecahydro-1*H*-4*t*.9*t*:5*c*.8*c*-dimethano-cyclopenta[*b*]naphthalin als 4.9:5.8-Dimethano-cyclopenta[*b*]naphthalin, Dodecahydro-;
3β-Chlor-6-nitro-24α*F*-äthyl-cholesten-(5) als Cholesten, Chlor-nitro-äthyl-;
(2*R*)-1-O-Methyl-*myo*-inosit als *myo*-Inosit, Methyl-.

Stammnamen, die sich auf isotonenhaltige Verbindungen beziehen, sind mit ihren Derivaten im Anschluss an die Derivate der gewöhnlichen Verbindung aufgeführt.

Wo aus Gründen der Zweckmässigkeit von den obigen Grundsätzen abgewichen wird, ist für Ausgleich durch entsprechende Hinweise gesorgt.

Von griechischen Zahlwörtern abgeleitete Namen sind einheitlich mit c (nicht mit k) geschrieben. Die Buchstaben i und j werden getrennt behandelt. Die Umlaute ä, ö und ü gelten bezüglich der Einordnung als ae, oe bzw. ue.

A

19(10→1)-Abeo-androstatrienon, Hydroxy- 1203
19(10→4)-Abeo-androstatrienon, Hydroxy- 1203
17(13→18)-Abeo-androstenon, Hydroxy- 889
18(13→8)-Abeo-lanostenon, Hydroxy- 1013
18(13→17)-Abeo-pregnadienon, Hydroxy- 1073
13(17→20)-Abeo-pregnenon, Hydroxy- 944, 945
Abietatrienal, Methoxy- 1063
 —, Methoxy-, semicarbazon 1064
Abietatrienon, Acetoxy- 1060, 1062
 —, Hydroxy- 1059, 1061
 —, Hydroxy-, oxim 1062
 —, Hydroxy-, semicarbazon 1060, 1062
 —, Methoxy- 1059, 1061
 —, Methoxy-, oxim 1062
 —, Methoxy-, semicarbazon 1060, 1063
Acenaphthen, Acetoxy-oxo- 1227
 —, Glykolyol- 1339
 —, Methoxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1036
 —, Methoxy-oxo-tetrahydro- 1031
 —, Oxo-acetoxymethyl- 1256
 —, Oxo-[hydroxy-benzyliden]- 1685
 —, Oxo-hydroxymethyl- 1256
 —, Oxo-[methoxy-benzyliden]- 1685
Acenaphthenon, Acetoxy- 1227
 —, Acetoxymethyl- 1256
 —, [Hydroxy-benzyliden]- 1685
 —, Hydroxymethyl- 1256
 —, [Methoxy-benzyliden]- 1685
 —, Methoxy-methyl-tetrahydro- 1036
 —, Methoxy-tetrahydro- 1031
Acenaphthylen, Acetoxy-acetyl- 1455
 —, Acetoxy-benzoyl- 1685
 —, Hydroxy-acetyl- E III 7 3832
 —, Hydroxy-benzoyl- E III 7 4292
 —, Methoxy-acetyl- 1455
Acetaldehyd, Hydroxy-diphenyl- 1292
 —, Hydroxy-diphenyl-, diäthylacetal 1292
 —, Hydroxy-diphenyl-, diphenylacetal 1293
 —, Hydroxy-phenyl-biphenylyl- 1658
 —, Hydroxy-phenyl-naphthyl-, oxim 1619
 —, Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl- 1367
 —, Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl-, oxim 1367
 —, Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl-, semicarbazon 1367
 —, [Methoxy-naphthyl]- 1130
 —, [Methoxy-naphthyl]-, oxim 1130
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1291, 1292
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1292

Acetamid, [Benzoyl-phenoxy]-[hydroxy-äthyl]- 1240
 —, [Hydroxy-methyl-indanyliden]- 829
Acetoin, Diphenyl- 1375
Aceton, [Acetoxy-benzal]- 813
 —, Acetoxy-diphenyl- 1356, 1366
 —, [Acetoxy-naphthyl]- 1144
 —, Acetoxy-triphenyl- 1661
 —, [Äthoxy-benzyliden]- 815
 —, Äthoxy-diphenyl- 1367
 —, Anisyliden- 812
 —, Benzal-salicylal- 1570
 —, Benzyliden-anisyliden- 1571
 —, [Brom-oxy-benzyliden]- 812
 —, Chlor-hydroxy-diphenyl- 1357
 —, Dibenzyliden- s. *Dibenzylidenacetone*
 —, Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1660
 —, [Hydroxy-benzyliden]- E III 7 3482, 8 810, 812, 815
 —, Hydroxy-diphenyl- 1355, 1366
 —, Hydroxy-diphenyl-, oxim 1367
 —, Hydroxy-diphenyl-, semicarbazon 1356, 1367
 —, Hydroxy-diphenyl-mesityl- 1675
 —, Hydroxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1675
 —, Hydroxy-naphthyl- 1148
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1144
 —, Hydroxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1356
 —, Hydroxy-tetraphenyl- 1731
 —, Hydroxy-triphenyl- 1660
 —, Hydroxy-triphenyl-, oxim 1661
 —, [Methoxy-benzal]- 815
 —, Methoxy-cinnamal- 1028
 —, Methyl-anisyliden- 836
 —, [Nitro-methoxy-benzal]- 814
 —, Phenoxy-diphenyl- 1356
 —, Salicyliden- 810
Acetophenon, Acetoxy-benzyliden- 1480
 —, Acetoxy-[nitro-methyl-phenyl]- 1372
 —, Acetoxy-phenyl- 1304
 —, Acryloyloxy-phenyl- 1313
 —, Äthoxy-benzyliden- 1473
 —, [Äthoxy-benzyliden]- 1477
 —, Äthoxy-cyclohexyliden- 1037
 —, Äthoxymethylen- 803
 —, [Äthyl-(acetoxy-phenyl)-propenyl]- 1535
 —, [Äthyl-(hydroxy-phenyl)-butenyl]- 1541
 —, [Äthyl-(hydroxy-phenyl)-butyl]- 1426
 —, [Äthyl-(hydroxy-phenyl)-propenyl]- 1534
 —, [Äthyl-(methoxy-phenyl)-butenyl]- 1542
 —, [Äthyl-(methoxy-phenyl)-butyl]- 1426
 —, [Äthyl-(methoxy-phenyl)-propenyl]- 1535
 —, Benzyloxy-phenyl- 1302, 1303
 —, Brom-[äthoxy-benzyliden]- 1478, 1479
 —, [Brom-benzyloxy-benzyliden]- 1459
 —, Brom-[brom-acetoxy-benzyliden]- 1461

Acetophenon, Brom-[brom-hydroxy-benzyliden]- 1460
 —, Brom-[brom-methoxy-benzyliden]- 1461
 —, Brom-[dibrom-hydroxy-benzyliden]- 1462
 —, [Brom-hydroxy-benzyliden]- 1458
 —, Brom-hydroxy-[brom-benzyliden]- 1470
 —, Brom-hydroxy-[nitro-benzyliden]- 1470
 —, Brom-methoxy-benzyliden- 1475, 1480
 —, Brom-[methoxy-benzyliden]- 1459, 1463, 1466
 —, [Brom-methoxy-benzyliden]- 1458
 —, [Brom-methoxy-phenyl]- 1304
 —, Brom-nitro-[methoxy-benzyliden]- 1467
 —, Brom-salicyliden- 1459
 —, Butyloxy-benzyliden- 1473
 —, Butyryloxy-phenyl- 1305
 —, Chloracetoxy-phenyl- 1305
 —, [Chlor-äthoxy-benzyliden]- 1478
 —, Chlor-[äthyl-(chloracetoxy-phenyl)-butyl]- 1427
 —, Chlor-[äthyl-(methoxy-phenyl)-butyl]- 1427
 —, Chlor-benzyloxy-phenyl- 1303
 —, Chlor-[brom-benzyloxy-benzyliden]- 1460
 —, Chlor-[brom-hydroxy-benzyliden]- 1459
 —, Chlor-[dibrom-hydroxy-benzyliden]- 1461, 1462, 1467
 —, Chlor-[dichlor-hydroxy-benzyliden]- 1458
 —, Chlor-hydroxy-benzyliden- 1470
 —, [Chlor-hydroxy-benzyliden]- 1457
 —, Chlor-[methoxy-benzyliden]- 1465
 —, [Chlor-methoxy-benzyliden]- 1478
 —, [Chlor-methoxy-phenyl]- 1304
 —, [Chlor-propyloxy-benzyliden]- 1478
 —, Chlor-salicyliden- 1457
 —, [Dibrom-benzyloxy-benzyliden]- 1460
 —, [Dibrom-hydroxy-benzyliden]- 1460, 1466
 —, [Dichlor-hydroxy-benzyliden]- 1458
 —, Dimethyl-anisyl- 1395
 —, [Dinitro-hydroxy-benzyliden]- 1462
 —, Docosanoyloxy-phenyl- 1313
 —, Formyloxy-phenyl- 1304
 —, Heptadecanoyloxy-phenyl- 1312
 —, Heptanoyloxy-phenyl- 1308
 —, Hexanoyloxy-phenyl- 1307
 —, Hydroxy-[äthyl-phenyl-butenyl]- 1542
 —, Hydroxy-allyl- 839
 —, Hydroxy-benzyl- 1368
 —, Hydroxy-benzyliden- E III 7 3834, 8 1468, 1471
 —, [Hydroxy-benzyliden]- E III 7 3838, 8 1463, 1464
 —, Hydroxy-[brom-benzyliden]- 1470
 —, Hydroxy-[chlor-benzyliden]- 1469
 —, [(Hydroxy-isopropyl)-phenyl]- 1403
 —, Hydroxy-phenäthyl- 1384

Acetophenon, Hydroxy-phenyl- 1302, 1303, 1304
 —, Hydroxy-phenyl-, semicarbazon 1303
 —, [Hydroxy-phenyl]- 1303
 —, Hydroxy-[phenyl-propyl]- 1395
 —, Isobutyryloxy-phenyl- 1306
 —, Isopropyloxy-benzyliden- 1473
 —, Isovaleryloxy-phenyl- 1306
 —, Jod-[brom-hydroxy-benzyliden]- 1462
 —, Lauroyloxy-phenyl- 1311
 —, Mercapto-phenyl- 1331
 —, Methoxy-benzyl- 1368
 —, Methoxy-benzyliden- 1468, 1471, 1472, 1480
 —, [Methoxy-benzyliden]- 1456, 1463, 1464, 1476
 —, Methoxy-[brom-benzyliden]- 1474
 —, Methoxy-cyclohexyl- 875
 —, Methoxy-cyclohexyl-, semicarbazon 876
 —, Methoxy-[dichlor-benzyliden]- 1474
 —, Methoxymethylen- 803
 —, Methoxy-naphthyl- 1619
 —, Methoxy-naphthyl-, semicarbazon 1619
 —, Methoxy-[nitro-benzyliden]- 1476
 —, Methoxy-phenyl- 1302, 1303
 —, [Methoxy-phenyl]- 1304
 —, Methoxy-[tetrahydro-naphthyl]- 1518
 —, Methoxy-[tetrahydro-naphthyl]-, semicarbazon 1519
 —, Myristoyloxy-phenyl- 1311
 —, [Nitro-hydroxy-benzyliden]- 1462
 —, Nitro-[methoxy-benzyliden]- 1467
 —, [Nitro-phenylmercapto]-benzyliden- 1476
 —, Nonanoyloxy-phenyl- 1310
 —, Octanoyloxy-phenyl- 1310
 —, Palmitoyloxy-phenyl- 1311
 —, Pentadecanoyloxy-phenyl- 1311
 —, [Phenylsulfon-benzyliden]- 1479
 —, Pivaloyloxy-phenyl- 1307
 —, Propionyloxy-phenyl- 1305
 —, Propyloxy-benzyliden- 1473
 —, Salicyliden- 1456
 —, Stearoyloxy-phenyl- 1312
 —, Tetracosanoyloxy-phenyl- 1313
 —, *p*-Tolylsulfon-benzyliden- 1480
 —, Tridecanoyloxy-phenyl- 1311
 —, Undecanoyloxy-phenyl- 1310
 —, Valeryloxy-phenyl- 1306
Acetoxim, Anisal- 813
Acetylen, [Methoxy-phenyl]-benzoyl- 1557
 —, Phenoxy-benzoyl- vgl. 1024
 —, Phenyl-anisoyl- 1557
Acrolein s. *Acrylaldehyd*
Acrylaldehyd, Acetoxy-phenyl-mesityl- 1518

Acrylaldehyd, Acetoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1518
 —, Äthyl-[methoxy-phenyl]- 836, 837
 —, Hydroxy-diphenyl- E III 7 3849
 —, [Hydroxy-phenyl]- 801
 —, Hydroxy-phenyl-mesityl- E III 7 3902
 —, Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- E III 7 3902
 —, Methoxy-diphenyl- 1481
 —, Methyl-[methoxy-phenyl]- 817, 818
 —, Methyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 818
 —, Methyl-[nitro-methoxy-phenyl]- 818
 —, Pentyl-[hydroxy-phenyl]- 873
 —, Pentyl-[methoxy-phenyl]- 873
 —, Pentyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazone 874
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1481
Acrylophenon, Acetoxy- 804
 —, Acetoxy-methyl- 820
 —, Äthoxy- 803
 —, Äthylmercapto- 804
 —, Brom-acetoxy- 804
 —, Brom-phenylsulfon- 806
 —, Hydroxy- E III 7 3472
 —, Hydroxy-methyl- E III 7 3501
 —, Methoxy- 803
 —, Phenoxy- 804
 —, Phenylmercapto- 804
 —, Phenylsulfon- 805
 —, Thiocyanato- 806
 —, *p*-Tolylsulfon- 806
 —, Trimethyl-methoxymethyl- 865
Acrylsäure, Isopropyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1314
Acrylsäure-[phenyl-phenacyl-ester] 1313
Adipat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1319
Adipinsäure, Äthyl-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1320
 —, [Chlor-vinyl]-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1321
 —, Decyl-[phenyl-phenacyloxycarbonyl]-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1323
 —, Dimethyl-[phenyl-phenacyloxycarbonyl]-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1322
 —, Hydroxy-methyl-hydroxymethyl-äthyl-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1329
 —, Hydroxy-methyl-hydroxymethyl-äthyliden-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1329
 —, Methyl-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1320
 —, Tetrahydroxy-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1330
Adipinsäure-bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1319
Äthan, Acetoxy-oxo-biphenyl- 1304
 —, Acetoxy-oxo-indanyl- 844

Äthan, Acetoxy-oxo-naphthyl- 1140
 —, Acryloyloxy-oxo-biphenyl- 1313
 —, [Äthyl-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1307
 —, [Äthyl-hexanoyloxy]-oxo-biphenyl- 1310
 —, [Äthyl-valeryloxy]-oxo-biphenyl- 1309
 —, Bis-[hydroxy-allyl-benzylidenamino]- 820
 —, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1112, 1118, 1120
 —, Bis-[hydroxy-phenyl-benzylidenamino]- 1253
 —, [Brom-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1305
 —, Butyryloxy-oxo-biphenyl- 1305
 —, [Carboxy-äthylmercapto]-oxo-triphenyl- 1658
 —, Carboxymethylmercapto-oxo-diphenyl-naphthyl- 1721
 —, Carboxymethylmercapto-oxo-triphenyl- 1657
 —, Chloracetoxy-oxo-biphenyl- 1305
 —, [(Chlor-äthoxy)-äthoxy]-[benzoyl-phenoxy]- 1240
 —, [Chlor-heptanoyloxy]-oxo-biphenyl- 1308
 —, [Diäthylamino-äthoxy]-[allyl-formyl-phenoxy]- 819
 —, Diäthylsulfonio-oxo-biphenyl- 1331
 —, Diallylsulfonio-oxo-biphenyl- 1332
 —, Dibutylsulfonio-oxo-biphenyl- 1332
 —, [Dimethyl-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1308
 —, [Dimethyl-octadienoyloxy]-oxo-biphenyl- 1316
 —, [Dimethyl-octenoyloxy]-oxo-biphenyl- 1314
 —, Dimethylsulfonio-oxo-biphenyl- 1331
 —, [Dimethyl-valeryloxy]-oxo-biphenyl- 1309, 1310
 —, Dipropylsulfonio-oxo-biphenyl- 1332
 —, Docosanoyloxy-oxo-biphenyl- 1313
 —, Docosenoyloxy-oxo-biphenyl- 1315, 1316
 —, Docosinoyloxy-oxo-biphenyl- 1317
 —, Dodecenoyloxy-oxo-biphenyl- 1314
 —, [Fluor-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1305
 —, Formyloxy-oxo-biphenyl- 1304
 —, Heptadecanoyloxy-oxo-biphenyl- 1312
 —, Heptanoyloxy-oxo-biphenyl- 1308
 —, Hexanoyloxy-oxo-biphenyl- 1307
 —, Hydroxy-diäthoxy-diphenyl- 1292
 —, Hydroxy-diphenoxy-diphenyl- 1293
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dinaphthyl- 1708

- Äthan**, Hydroxy-hydroxyimino-diphenyl-naphthyl- 1720
 —, Hydroxy-hydroxyimino-diphenyl-*o*-tolyl- 1664
 —, Hydroxy-hydroxyimino-phenyl-naphthyl- 1619
 —, Hydroxy-hydroxyimino-phenyl-*p*-tolyl- 1367
 —, Hydroxyimino-cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 876
 —, [Hydroxyimino-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 868
 —, Hydroxyimino-[hydroxy-phenyl]-naphthyl- 1618
 —, Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]-fluorenyl- 1685
 —, Hydroxy-oxo-acenaphthenyl- 1339
 —, Hydroxy-oxo-biphenyl- 1304
 —, Hydroxy-oxo-bis-[methyl-naphthyl]- 1710
 —, Hydroxy-oxo-bis-[phenyl-cyclohexenyl]- 1679
 —, Hydroxy-oxo-cyclohexyl-diphenyl- 1543
 —, Hydroxy-oxo-cyclohexyl-phenyl- 876
 —, Hydroxy-oxo-dinaphthyl- 1707
 —, Hydroxy-oxo-diphenanthryl- 1754
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1292
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-acenaphthenyl- 1731
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-biphenyl- 1729
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[brom-phenyl]- 1656
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[chlor-biphenyl]- 1729
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[chlor-phenyl]- 1656
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-naphthyl- 1721
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-*m*-tolyl- 1665
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-*o*-tolyl- 1664, 1665
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1674
 —, Hydroxy-oxo-naphthyl- 1129, 1140
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-biphenyl- 1658
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-naphthyl- 1619
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-*p*-tolyl- 1367
 —, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1656
 —, Hydroxy-semicarbazono-phenyl-*p*-tolyl- 1367
 —, Imino-phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1616
 —, Isobutyryloxy-oxo-biphenyl- 1306
 —, [Isopropyl-acryloyloxy]-oxo-biphenyl- 1314
 —, Isovaleryloxy-oxo-biphenyl- 1306
 —, [Jod-valeryloxy]-oxo-biphenyl- 1306
 —, Lauroyloxy-oxo-biphenyl- 1311
 —, Mercapto-oxo-biphenyl- 1331
 —, Mercapto-oxo-triphenyl- 1657
- Äthan**, Methoxy-oxo-biphenyl- 1302
 —, Methoxy-oxo-dinaphthyl- 1707
 —, Methoxy-oxo-naphthyl- 1129
 —, Methoxy-oxo-triphenyl- 1656
 —, Methoxy-semicarbazono-naphthyl- 1129
 —, [Methyl-äthyl-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1309, 1310
 —, [Methyl-äthyl-sulfonio]-oxo-biphenyl- 1331
 —, [Methyl-butyl-sulfonio]-oxo-biphenyl- 1332
 —, [Methyl-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1306
 —, [Methyl-hexanoyloxy]-oxo-biphenyl- 1308, 1309
 —, Methylmercapto-oxo-naphthyl- 1141
 —, [Methyl-pentenoyloxy]-oxo-biphenyl- 1313
 —, [Methyl-propyl-sulfonio]-oxo-biphenyl- 1331
 —, [Methyl-valeryloxy]-oxo-biphenyl- 1307
 —, Myristoyloxy-oxo-biphenyl- 1311
 —, [Nitro-phenylmercapto]-oxo-naphthyl- 1141
 —, [Nitro-phenylsulfon]-oxo-naphthyl- 1141
 —, Nonanoyloxy-oxo-biphenyl- 1310
 —, Octadecadienoyloxy-oxo-biphenyl- 1317
 —, Octadecatrienoyloxy-oxo-biphenyl- 1318
 —, Octadeceninyloxy-oxo-biphenyl- 1317
 —, Octadecenoyloxy-oxo-biphenyl- 1315
 —, Octadecinyloxy-oxo-biphenyl- 1316
 —, Octanoyloxy-oxo-biphenyl- 1310
 —, Oxo-[äthoxy-phenyl]-cyclohexyliden- 1037
 —, Oxo-cyclohexenyl-[methoxy-phenyl]- 1036
 —, Oxo-cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 875
 —, Oxo-cyclopentenyl-[methoxy-phenyl]- 1035
 —, Oxo-cyclopentyl-[hydroxy-phenyl]- 868
 —, [Oxo-cyclopentyl]-[hydroxy-phenyl]- 867
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 868, 869
 —, [Oxo-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 868
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-dimethyl-phenyl]- 1671
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]- 1676
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1664
 —, Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1655, 1656

Äthan, Oxo-[hydroxy-phenyl]-naphthyl- 1618

—, Oxo-[methoxy-phenyl]-fluorenyl- 1695

—, Oxo-phenyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1695

—, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1291, 1292

—, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1665

—, Palmitoyloxy-oxo-biphenyl- 1311

—, Pentadecanoyloxy-oxo-biphenyl- 1311

—, Phenoxy-oxo-triphenyl- 1656

—, Phenylmercapto-oxo-triphenyl- 1657

—, Phosphonooxy-oxo-naphthyl- 1140

—, Pivaloyloxy-oxo-biphenyl- 130-

—, Propionyloxy-oxo-biphenyl- 1305

—, Semicarbazono-cyclohexenyl-[methoxy-phenyl]- 1036

—, Semicarbazono-cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 876

—, Semicarbazono-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 868, 869

—, [Semicarbazono-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 868

—, Semicarbazono-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1292

—, Stearoyloxy-oxo-biphenyl- 1312

—, Sulfomercapto-oxo-naphthyl- 1141

—, Tetracosanoyloxy-oxo-biphenyl- 1313

—, Tetradecenoyloxy-oxo-biphenyl- 1314

—, Thiocyanato-oxo-naphthyl- 1141

—, Thiocyanato-oxo-triphenyl- 1657

—, Tridecanoyloxy-oxo-biphenyl- 1311

—, [Trimethyl-butyryloxy]-oxo-biphenyl- 1310

—, [Trimethyl-tridecanoyloxy]-oxo-biphenyl- 1311

—, Undecadiinoyloxy-oxo-biphenyl- 1318

—, Undecanoyloxy-oxo-biphenyl- 1310

—, Undecenoyloxy-oxo-biphenyl- 1314

—, Undecinoyloxy-oxo-biphenyl- 1316

—, Valeryloxy-oxo-biphenyl- 1306

4.7-Äthano-inden, Acetoxy-oxo-tetramethyl-tetrahydro-
vgl. 882

—, Hydroxy-hydroxyimino-tetramethyl-tetrahydro- vgl. 882

—, Hydroxy-oxo-tetramethyl-tetrahydro- 882

4.7-Äthano-indenon, Hydroxy-tetramethyl-tetrahydro- 882

Äthanol, Diäthoxy-diphenyl- 1282, 1292

—, Dimethoxy-diphenyl- 1282

—, Diphenoxy-diphenyl- 1293

Äthanon, [Acetoxy-acenaphthylenyl]- 1455

—, Acetoxy-biphenyl- 1304

—, Acetoxy-bis-[brom-dimethyl-phenyl]- 1411

Äthanon, Acetoxy-bis-[dimethyl-phenyl]- 1410

—, Acetoxy-bis-[tetramethyl-phenyl]- 1434

—, Acetoxy-bis-[triisopropyl-phenyl]- 1444

—, Acetoxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1429

—, [Acetoxy-chrysenyl]- 1689

—, [Acetoxy-dihydro-phenanthryl]- 1500

—, Acetoxy-dimesityl- 1429

—, Acetoxy-diphenyl- 1281

—, Acetoxy-indanyl- 844

—, [Acetoxy-indanyl]- 845

—, [Acetoxy-methyl-äthyl-stilbenyl]- 1535

—, [Acetoxy-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1595

—, Acetoxy-naphthyl- 1140

—, [Acetoxy-naphthyl]- 1126, 1131

—, [Acetoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1133

—, Acetoxy-[nitro-methyl-biphenyl]- 1372

—, Acetoxy-phenanthryl- 1565, 1567, 1569

—, [Acetoxy-phenanthryl]- 1564, 1565, 1566

—, [Acetoxy-phenanthryl]-, semicarbazon 1567

—, Acetoxy-phenyl-[nitro-phenyl]- 1289

—, Acetoxy-phenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1435

—, Acetoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1398

—, [Acetoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1393

—, Acryloyloxy-biphenyl- 1313

—, Äthoxycarbonyloxy-diphenyl- 1281

—, [Äthoxycarbonyloxy-naphthyl]- 1132

—, Äthoxy-diphenyl- 1279

—, [Äthoxy-naphthyl]- 1122, 1125

—, [Äthoxy-phenyl]-cyclohexyliden- 1037

—, [Äthyl-butyryloxy]-biphenyl- 1307

—, [Äthyl-hexanoyloxy]-biphenyl- 1310

—, [Äthyl-valeryloxy]-biphenyl- 1309

—, [Amino-phenyl]-*p*-tolyl- vgl. 1364

—, [Benzyloxy-biphenyl]- 1302, 1303

—, [Benzyloxy-naphthyl]- 1126

—, Bis-[methoxy-phenyl]-bis-biphenyl-
vgl. 1647

—, Brom-[acetoxy-dihydro-phenanthryl]- 1501

—, Brom-[acetoxy-phenanthryl]- 1567

—, [Brom-acetoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1394

—, Brom-[benzyloxy-naphthyl]- 1127

—, Brom-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1127, 1135

—, Brom-[brom-methoxy-naphthyl]- 1139

—, [Brom-butyryloxy]-biphenyl- 1305

—, Brom-[chlor-methoxy-naphthyl]- 1139

—, Brom-[chlor-methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1394

Äthanon, Brom-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1266, 1272
 —, [Brom-hydroxy-indanyl]- 845
 —, Brom-[hydroxy-naphthyl]- 1134
 —, [Brom-hydroxy-naphthyl]- 1127, 1134, 1137
 —, [Brom-methoxy-biphenyl]- 1304
 —, Brom-[methoxy-naphthyl]- 1124, 1129
 —, [Brom-methoxy-naphthyl]- 1139
 —, Brom-[methoxy-phenanthryl]- 1568
 —, Brom-[methoxy-tetrahydro-naphthyl]- 856
 —, Brom-[methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1394
 —, Brom-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1266
 —, Brom-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1265
 —, Brom-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1265, 1272
 —, [Brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1265
 —, Butyryloxy-biphenyl- 1305
 —, Chloracetoxy-biphenyl- 1305
 —, Chlor-[acetoxy-naphthyl]- 1127, 1136, 1139
 —, [Chlor-acetoxy-naphthyl]- 1133
 —, [Chlor-benzyloxy-biphenyl]- 1303
 —, Chlor-[chloracetoxy-diäthyl-bibenzyl]- 1427
 —, Chlor-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1264
 —, [Chlor-heptanoyloxy]-biphenyl- 1308
 —, Chlor-[hydroxy-naphthyl]- 1136, 1139, 1141
 —, [Chlor-hydroxy-naphthyl]- 1133
 —, [Chlor-hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1134
 —, [Chlor-methoxy-biphenyl]- 1304
 —, Chlor-[methoxy-diäthyl-bibenzyl]- 1427
 —, Chlor-[methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1500
 —, Chlor-[methoxy-naphthyl]- 1123, 1129
 —, [Chlor-methoxy-naphthyl]- 1133, 1138
 —, Chlor-[methoxy-octahydro-phenanthryl]- 1048
 —, [Chlor-methoxy-phenylmercapto]-diphenyl- 1290
 —, Chlor-[methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1393
 —, [Chlor-methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1393
 —, [Chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1262, 1263, 1271
 —, [Chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]-, oxim 1263, 1264, 1271, 1272
 —, Chlorsulfinyloxy-diphenyl- 1281
 —, [Cyan-äthoxy]-diphenyl-, [(cyan-äthyl)-oxim] 1286
 —, Cyclohexenyl-[methoxy-phenyl]- 1036

Äthanon, Cyclohexenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1036
 —, Cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 875
 —, Cyclohexyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 876
 —, Cyclohexyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 876
 —, Cyclohexyl-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1542
 —, Cyclohexyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1542
 —, Cyclopentenyl-[methoxy-phenyl]- 1035
 —, Cyclopentyl-[hydroxy-phenyl]- 868
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 868, 869
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 868, 869
 —, Cyclopentyl-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1535
 —, Cyclopentyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1535
 —, Dibrom-[benzyloxy-naphthyl]- 1128
 —, Dibrom-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1128, 1135
 —, Dibrom-[brom-methoxy-naphthyl]- 1140
 —, [Dibrom-methoxy-naphthyl]- 1139
 —, Dichlor-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1264
 —, Dichlor-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1264
 —, [Dimethyl-butyryloxy]-biphenyl- 1308
 —, [Dimethyl-valeryloxy]-biphenyl- 1309, 1310
 —, Diphenyl-[(hydroxy-benzhydryl)-o-terphenyl]- 1763
 —, Diphenyl-[hydroxy-dimethyl-phenyl]- 1671
 —, Diphenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]- 1676
 —, Diphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1664
 —, Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1655, 1656
 —, Docosanoyloxy-biphenyl- 1313
 —, [Fluor-butyryloxy]-biphenyl- 1305
 —, Formyloxy-biphenyl- 1304
 —, Formyloxy-diphenyl- 1281
 —, Heptadecanoyloxy-biphenyl- 1312
 —, Heptanoyloxy-biphenyl- 1308
 —, Hexanoyloxy-biphenyl- 1307
 —, Hydroxy-acenaphthenyl- 1339
 —, [Hydroxy-acenaphthylenyl]- E III 7 3832
 —, [Hydroxy-allyl-phenyl]- 839
 —, [Hydroxy-benzocyclooctenyl]- E III 7 3773
 —, [Hydroxy-benzyl-phenyl]- 1368
 —, [Hydroxy-bibenzyl]- 1384
 —, Hydroxy-biphenyl- 1304
 —, [Hydroxy-biphenyl]- 1302, 1303
 —, [Hydroxy-biphenyl]-, semicarbazon 1303
 —, Hydroxy-bis-biphenyl- 1731

Äthanon, Hydroxy-bis-[brom-dimethyl-phenyl]- 1411
 —, Hydroxy-bis-[brom-triäthyl-phenyl]- 1437
 —, Hydroxy-bis-[brom-trimethyl-phenyl]- 1429
 —, Hydroxy-bis-[chlor-phenyl]- 1287, 1288
 —, Hydroxy-bis-[dimethyl-phenyl]- 1410
 —, Hydroxy-bis-[isopropyl-phenyl]- 1427
 —, Hydroxy-bis-[methyl-naphthyl]- 1710
 —, Hydroxy-bis-[phenyl-cyclohexenyl]- 1679
 —, Hydroxy-bis-[tetramethyl-phenyl]- 1433, 1434
 —, Hydroxy-bis-[triäthyl-phenyl]- 1436
 —, Hydroxy-bis-[triisopropyl-phenyl]- 1443
 —, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1428
 —, Hydroxy-cyclohexyl-diphenyl- 1543
 —, Hydroxy-cyclohexyl-phenyl- 876
 —, [Hydroxy-diäthyl-bibenzyl]- 1426
 —, Hydroxy-[diäthyl-stilbenyl]- 1542
 —, [Hydroxy-diäthyl-stilbenyl]- 1541
 —, [Hydroxy-dihydro-phenanthryl]- 1499, 1501
 —, Hydroxy-dimesityl- 1428
 —, [Hydroxy-dimethyl-norbornyl]-phenyl- 1050
 —, [Hydroxy-dimethyl-norbornyl]-phenyl-, oxim 1050
 —, Hydroxy-[dimethyl-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1425
 —, Hydroxy-dinaphthyl- 1707
 —, Hydroxy-dinaphthyl-, oxim 1708
 —, Hydroxy-diphenanthryl- 1754
 —, Hydroxy-diphenyl- 1272
 —, Hydroxy-diphenyl-, [acetyl-oxim] 1284
 —, Hydroxy-diphenyl-, hydrazon 1286
 —, Hydroxy-diphenyl-, oxim 1282
 —, Hydroxy-diphenyl-, [propionyl-oxim] 1284
 —, Hydroxy-diphenyl-acenaphthenyl- 1731
 —, Hydroxy-diphenyl-biphenyl- 1729
 —, Hydroxy-diphenyl-[brom-phenyl]- 1656
 —, Hydroxy-diphenyl-[chlor-biphenyl]- 1729
 —, Hydroxy-diphenyl-[chlor-phenyl]- 1656
 —, Hydroxy-diphenyl-mesityl- 1674
 —, Hydroxy-diphenyl-naphthyl- 1721
 —, Hydroxy-diphenyl-naphthyl-, oxim 1720
 —, Hydroxy-diphenyl-*m*-tolyl- 1665
 —, Hydroxy-diphenyl-*o*-tolyl- 1664, 1665
 —, Hydroxy-diphenyl-*o*-tolyl-, oxim 1664
 —, Hydroxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1674
 —, Hydroxy-di-*o*-tolyl- 1386
 —, Hydroxy-di-*p*-tolyl- 1387
 —, [Hydroxy-fluorenyl]- 1487

Äthanon, [Hydroxyimino-diphenyl-äthoxy]-diphenyl- 1285
 —, [Hydroxy-indanyl]- 844, 845
 —, [(Hydroxy-isopropyl)-biphenyl]- 1403
 —, [Hydroxy-methyl-äthyl-stilbenyl]- 1534
 —, [Hydroxy-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1594
 —, [Hydroxy-methyl-naphthyl]- 1149
 —, Hydroxy-naphthyl- 1129, 1140
 —, [Hydroxy-naphthyl]- 1122, 1124, 1128, 1130, 1135, 1137
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, [methyl-oxim] 1123, 1126, 1132
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1126, 1136
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1127, 1132
 —, [Hydroxy-octahydro-phenanthryl]- 1048
 —, [Hydroxy-phenanthryl]- 1564, 1565, 1566, 1568
 —, [Hydroxy-phenanthryl]-, oxim 1564
 —, Hydroxy-phenyl-[brom-phenyl]- 1288, 1289
 —, Hydroxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1286, 1287
 —, [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]- 877
 —, [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-, semicarbazon 877
 —, Hydroxy-phenyl-naphthyl- 1619
 —, [Hydroxy-phenyl]-naphthyl- 1618
 —, [Hydroxy-phenyl]-naphthyl-, oxim 1618
 —, [Hydroxy-(phenyl-propyl)-phenyl]- 1395
 —, Hydroxy-phenyl-[tetramethyl-phenyl]- 1409
 —, Hydroxy-phenyl-*m*-tolyl 1364
 —, Hydroxy-phenyl-*o*-tolyl- 1361
 —, Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl- 1365
 —, [Hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1364, 1366
 —, Hydroxy-phenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1435
 —, Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1397
 —, [Hydroxy-propyl-naphthyl]- 1158
 —, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]- 855, 856
 —, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 855, 856
 —, [Hydroxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1393
 —, Hydroxy-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1409
 —, Hydroxy-triphenyl- 1656
 —, Isobutyryloxy-biphenyl- 1306
 —, [Isopropyl-acryloyloxy]-biphenyl- 1314
 —, Isovaleryloxy-biphenyl- 1306
 —, Jod-[acetoxy-naphthyl]- 1128

Äthanon, Jod-[hydroxy-naphthyl]- 1128

- , Jod-[methoxy-naphthyl]- 1128
- , [Jod-valeryloxy]-biphenyl- 1306
- , Lauroyloxy-biphenyl- 1311
- , [Methoxy-naphthyl-phenyl]-, semicarbazon 1619
- , Mercapto-biphenyl- 1331
- , Mercapto-diphenyl- 1289
- , Mercapto-triphenyl- 1657
- , [Methoxy-acenaphthyl-phenyl]- 1455
- , [Methoxy-benzyl-phenyl]- 1368
- , Methoxy-biphenyl- 1302
- , [Methoxy-biphenyl-phenyl]- 1302, 1303, 1304
- , [Methoxy-diäthyl-bibenzyl-phenyl]- 1426
- , [Methoxy-diäthyl-stilbenyl]- 1542
- , [Methoxy-dihydro-naphthyl]- 1031
- , [Methoxy-dihydro-naphthyl]-, semicarbazon 1031
- , [Methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1500, 1501
- , [Methoxy-dihydro-phenanthryl]-, oxim 1500
- , [Methoxy-dimethyl-anthryl]- 1582
- , [Methoxy-dimethyl-anthryl]-, oxim vgl. 1582
- , Methoxy-dinaphthyl- 1707
- , Methoxy-diphenyl- 1279
- , [Methoxy-methyl-äthyl-stilbenyl]- 1535
- , [Methoxy-methyl-äthyl-tetrahydro-phenanthryl]- 1426
- , [Methoxy-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1594
- , [Methoxy-methyl-naphthyl]- 1149, 1150
- , [Methoxy-methyl-naphthyl]-, oxim 1150
- , [Methoxy-methyl-phenanthryl]- 1579
- , [Methoxy-methyl-phenyl]-*o*-tolyl- 1386
- , [Methoxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1386
- , Methoxy-naphthyl- 1129
- , Methoxy-naphthyl-, semicarbazon 1129
- , [Methoxy-naphthyl]- 1122, 1125, 1129, 1131, 1136, 1138
- , [Methoxy-naphthyl]-, oxim 1126, 1136, 1138
- , [Methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1132, 1136
- , [Methoxy-naphthyl-phenyl]- 1619
- , [Methoxy-octahydro-phenanthryl]- vgl. 1048
- , Methoxy-phenanthryl- 1569
- , [Methoxy-phenanthryl]- 1563, 1564, 1565, 1566, 1568, 1569
- , [Methoxy-phenanthryl]-, oxim 1563, 1564
- , [Methoxy-phenanthryl]-, semicarbazon 1565, 1567, 1568
- , [Methoxy-phenyl]-fluorenyl- 1695

Äthanon, [Methoxy-phenyl]-fluorenyl-, oxim 1695

- , [Methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1364
- , [Methoxy-tetrahydro-naphthyl]- 855
- , [Methoxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 856
- , [Methoxy-(tetrahydro-naphthyl)-phenyl]- 1518
- , [Methoxy-(tetrahydro-naphthyl)-phenyl]-, semicarbazon 1519
- , [Methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1393
- , Methoxy-triphenyl- 1656
- , [Methyl-äthyl-butyryloxy]-biphenyl- 1309, 1310
- , [Methyl-butyryloxy]-biphenyl- 1306
- , [Methyl-hexanoyloxy]-biphenyl- 1308, 1309
- , Methylmercapto-naphthyl- 1141
- , [Methyl-valeryloxy]-biphenyl- 1307
- , Myristoyloxy-biphenyl- 1311
- , [Nitro-hydroxy-naphthyl]- 1128, 1135, 1137
- , [Nitro-phenyl]-[dinitro-methoxy-phenyl]- 1267
- , [Nitro-phenyl]-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1361
- , [Nitro-phenylmercapto]-naphthyl- 1141
- , [Nitro-phenyl]-[methoxy-methyl-phenyl]- 1361
- , [Nitro-phenyl]-[methoxy-methyl-phenyl]-, oxim 1361
- , [Nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1266
- , [Nitro-phenyl]-[nitro-methoxy-phenyl]- 1267
- , [Nitro-phenyl]-[nitro-methoxy-phenyl]-, oxim 1267
- , [Nitro-phenylsulfon]-naphthyl- 1141
- , Nonanoyloxy-biphenyl- 1310
- , Octanoyloxy-biphenyl- 1310
- , Palmitoyloxy-biphenyl- 1311
- , [Palmitoyloxy-naphthyl]- 1123
- , Pentadecanoyloxy-biphenyl- 1311
- , Phenoxy-diphenyl- 1280
- , Phenoxy-triphenyl- 1656
- , Phenyl-[acetoxy-naphthyl]- 1616, 1617
- , Phenyl-[acetoxy-phenyl]- 1260
- , Phenyl-[äthoxy-methyl-phenyl]- 1362, 1364
- , Phenyl-[äthoxy-methyl-phenyl]-, semicarbazon 1363
- , Phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1256, 1258, 1268, 1270
- , Phenyl-[äthoxy-phenyl]-, oxim 1271
- , Phenyl-[äthoxy-phenyl]-, semicarbazon 1257, 1262, 1268
- , Phenyl-[benzyloxy-phenyl]- 1260
- , Phenyl-[brom-äthoxy-phenyl]- 1265

Athanon, Phenyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1616, 1618
 —, Phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1265
 —, Phenyl-[(butyloxy-äthoxy)-phenyl]- 1260
 —, Phenyl-[butyloxy-dimethyl-phenyl]- 1385
 —, Phenyl-[butyloxy-methyl-phenyl]- 1360, 1363
 —, Phenyl-[butyloxy-methyl-phenyl]-, semicarbazon 1363
 —, Phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[butyloxy-phenyl]-, oxim 1261
 —, Phenyl-[chlor-äthoxy-phenyl]- 1262
 —, Phenyl-[chlor-hydroxy-methyl-phenyl]- 1364
 —, Phenyl-[chlor-methoxy-phenyl]- 1257, 1262
 —, Phenyl-[chlor-methoxy-methyl-phenyl]- 1364
 —, Phenyl-[chlor-methoxy-phenyl]- 1257, 1262
 —, Phenyl-[decyloxy-phenyl]- 1260
 —, Phenyl-[(diäthylamino-äthoxy)-phenyl]- 1261
 —, Phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1266
 —, Phenyl-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1264
 —, Phenyl-[heptyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[hexyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[hydroxy-cyclohexyl-phenyl]- 1543
 —, Phenyl-[hydroxy-cyclohexyl-phenyl]-, oxim 1543
 —, Phenyl-[hydroxy-dimethyl-phenyl]- 1385
 —, Phenyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1695
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1362, 1363
 —, Phenyl-[hydroxymethyl-phenyl]- 1362
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1615, 1616, 1617, 1618
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1256, 1257, 1269
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]-, oxim 1268, 1270
 —, Phenyl-[isobutyloxy-methyl-phenyl]- 1360
 —, Phenyl-[isobutyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[isobutyloxy-phenyl]-, oxim 1261
 —, Phenyl-[isopentyloxy-dimethyl-phenyl]- 1387
 —, Phenyl-[isopentyloxy-dimethyl-phenyl]-, semicarbazon 1387
 —, Phenyl-[isopentyloxy-methyl-phenyl]- 1363
 —, Phenyl-[isopropyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[isopentyloxy-phenyl]-, oxim 1262

Athanon, Phenyl-[isopropyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[isopropyloxy-phenyl]-, oxim 1261
 —, Phenylmercapto-diphenyl- 1290
 —, Phenylmercapto-triphenyl- 1657
 —, Phenyl-[methoxy-dimethyl-phenyl]- 1385, 1386
 —, Phenyl-[methoxy-methyl-phenyl]- 1360, 1362, 1363
 —, Phenyl-[methoxy-methyl-phenyl]-, semicarbazon 1360, 1363
 —, Phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1615, 1616, 1618
 —, Phenyl-[methoxy-naphthyl]-, imin 1616
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1256, 1257, 1258, 1267, 1269
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1261, 1269, 1270
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1256, 1257, 1262, 1268
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1665
 —, Phenyl-[methylmercapto-phenyl]- 1267
 —, Phenyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1618
 —, Phenyl-[nitro-hydroxy-phenyl]- 1268
 —, Phenyl-[nitro-methoxy-phenyl]- 1266
 —, Phenyl-[octyloxy-phenyl]- 1260
 —, Phenyl-[pentyloxy-phenyl]- 1259
 —, Phenyl-[(phenoxy-äthoxy)-phenyl]- 1260
 —, Phenyl-[phenoxy-phenyl]- 1260
 —, Phenyl-[propyloxy-dimethyl-phenyl]- 1385
 —, Phenyl-[propyloxy-dimethyl-phenyl]-, semicarbazon 1385
 —, Phenyl-[propyloxy-methyl-phenyl]- 1360
 —, Phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1258, 1270
 —, Phenyl-[propyloxy-phenyl]-, oxim 1261
 —, Phosphonoxy-naphthyl- 1140
 —, Pivaloyloxy-biphenyl- 1307
 —, Propionyloxy-biphenyl- 1305
 —, Stearoyloxy-biphenyl- 1312
 —, Sulfomercapto-diphenyl- 1291
 —, Sulfomercapto-naphthyl- 1141
 —, Tetracosanoyloxy-biphenyl- 1313
 —, Thiocyanato-diphenyl- 1290
 —, Thiocyanato-naphthyl- 1141
 —, Thiocyanato-triphenyl- 1657
 —, *p*-Tolylmercapto-diphenyl- 1290
 —, Tribrom-[methoxy-naphthyl]- 1124
 —, Trichlor-[chlor-hydroxy-naphthyl]- 1134
 —, Trichlor-[methoxy-naphthyl]- 1123
 —, Tridecanoyloxy-biphenyl- 1311
 —, [Trimethyl-butyryloxy]-biphenyl- 1310
 —, [Trimethyl-tridecanoyloxy]-biphenyl- 1311
 —, Triphenyl-[(hydroxy-benzhydryl)-phenyl]- 1759

Äthanon, Undecanoyloxy-biphenyl- 1310
 —, Valeryloxy-biphenyl- 1306
Äthendiol, Bis-[methyl-naphthyl]- 1710
 —, Dinaphthyl- 1707
 —, Diphenanthryl- 1754
 —, Di-*o*-tolyl- 1386
Äther, Bis-[hydroxyimino-diphenyl-äthyl]- 1285
 —, Bis-[(nitro-benzoyl)-phenyl]- 1248
 —, Bis-[oxo-androstenyl]- 921
 —, Bis-[oxo-cholestenyl]- 999
 —, Bis-[oxo-dihydro-naphthacenyl]- 1639
 —, Bis-[oxo-dimethyl-(dimethyl-hexyl)-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl]- 999
 —, Bis-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl]- 921
 —, Bis-[oxo-diphenyl-äthyl]- 1280
 —, Bis-[trichlor-oxo-diphenyl-cyclopentenyl]- vgl. 1574
 —, Didesyl- 1280
 —, Diphenyl- s. *Diphenyläther*
 —, Methyl-[diäthylsulfon-phenyl-vinyl]- 801
 —, Methyl-[di-*p*-tolylsulfon-phenyl-vinyl]- 801
 —, [Oxo-diphenyl-äthyl]-[hydroxyimino-diphenyl-äthyl]- 1285
 —, [Oxo-methyl-dihydro-naphthyl]-[methyl-naphthyl]- 1026
 —, [Phenyl-vinyl]-[methylmercapto-benzyl]- vgl. 1348
Äthisteron 1206
Äthylen, Dihydroxy-bis-[methyl-naphthyl]- 1710
 —, Dihydroxy-dinaphthyl- 1707
 —, Dihydroxy-diphenanthryl- 1754
 —, Dihydroxy-oxo-phenyl- E III 7 3443
 —, Methoxy-diäthylsulfon-phenyl- 801
 —, Methoxy-di-*p*-tolylsulfon-phenyl- 801
Äthylendiamin, Bis-[hydroxy-allyl-benzyliden]- 820
 —, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112, 1118, 1120
 —, Bis-[hydroxy-phenyl-benzyliden]- 1253
Ätiocholenon, Hydroxy- 914, 931
Alanin, Dimethyl-, [oxo-androstenylester] 908
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1111
Allo- β -amyrenonylacetat vgl. 1101
Allo-epi-testosteron 891
Allopregnenon, Hydroxy- 963
Ameisensäure, Chlor-, [oxo-androstenylester] 902, 925
 —, Chlor-, [oxo-östratrienylester] 1190
Ameisensäure-desylester 1281
 — [phenyl-phenacylester] 1304

Amin, Äthylendi- s. *Äthylendiamin*
 —, Bis-[(hydroxy-phenyl-benzylidenamino)-propyl]- 1253
 —, Methyl-[hydroxy-methyl-benzhydryliden]-, oxyd 1295
 —, Methyl-[(hydroxy-naphthyl)-äthyliden]-, oxyd 1123, 1126, 1132
Ammonium, Methyl-diäthyl-[(oxo-diphenyl-propylmercapto)-propyl]- 1355
 β -Amyradienonol 1224
 —, Acetyl- 1224
 α -Amyranonol 1016
 β -Amyranonol 1018
 —, Acetyl- 1018
 α -Amyrenonol 1094
 —, Acetyl- 1095
 β -Amyrenonol 1099
 —, Acetyl- 1100
 α -Amyrin, Oxy- 1094
Androstadien, Triäthoxy- 1056
Androstadienon, Acetoxy- 1054, 1055, 1056, 1057, 1058
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1054
 —, Äthoxy- 1055
 —, Äthoxy-, diäthylacetal 1056
 —, Äthoxy-benzyliden- 1626
 —, Benzylmercapto- 1056
 —, Benzylloxy- 1056
 —, Butyryloxy- 1054
 —, Cyclohexyloxy- 1056
 —, Hydroxy- 1053, 1055, 1057, 1058
 —, [Hydroxy-äthylmercapto]- 1057
 —, Hydroxy-methyl- 1065
 —, Propionyloxy- 1054, 1058
 —, Valeryloxy- 1054
i-Androstanolon 934
Androstanon, Acetoxy-benzyliden- 1549
 —, Hydroxy-benzyliden- 1549
 —, Hydroxy-[nitro-benzyliden]- 1549
Androstatrienon, Äthoxy- 1204
Androsten, Acetoxy-diäthylmercapto- 930
 —, Acetoxy-dibenzylmercapto- 930
Androsten-carbaldehyd, Acetoxy- 943
 —, Hydroxy- 943
 —, Hydroxy-, dimethylacetal 943
 —, Hydroxy-, semicarbazon 944
Androstendion vgl. 933
Androstenol, Bis-carboxymethylmercapto- 930
 —, Dibenzylmercapto- 930
 —, Dimethoxymethyl- 943
Androstenon, Acetoxy- 890, 895, 912, 913, 921, 932, 933
 —, Acetoxy-, acetylhydrazon 928
 —, Acetoxy-, diacetylhydrazon 928
 —, Acetoxy-, oxim 891, 913, 914, 927
 —, Acetoxy-, semicarbazon 910, 929
 —, Acetoxyacetoxy- 904
 —, Acetoxy-benzyl- 1548

Androstenon, Acetoxy-benzyliden- 1597,
1598

- , Acetoxy-*sec*-butyliden- 1079
- , Acetoxy-isopropyliden- 1076
- , Acetoxy-methyl- 938, 940
- , Acetoxy-methyl-, semicarbazon 939, 941
- , Acetoxymethyl- 942
- , Acetoxymethyl-, semicarbazon 942
- , Acetoxy-methylen- 1064
- , [Acetoxy-propionyloxy]- 906
- , Äthoxy- 891, 1055
- , Äthoxyacetoxy- 903
- , Äthoxycarbonyloxy- 901
- , [Äthoxy-propionyloxy]- 906
- , Äthylmercaptoacetoxy- 904
- , [Äthylmercapto-propionyloxy]- 906
- , Benzoyloxy- vgl. 933
- , Benzylmercaptoacetoxy- 905
- , Benzylloxycarbonyloxy- 901, 925
- , Brom-acetoxy- 910, 911, 929
- , Brom-propionyloxy- vgl. 1058
- , [Brom-propionyloxy]- 898
- , Butyloxyacetoxy- 903
- , Butyryloxy- 898
- , Carbamoyloxy- 902, 926
- , [Carboxy-propionyloxy]- 900, 924
- , Chloracetoxy- 897
- , Chlorcarbonyloxy- 902, 925
- , Crotonoyloxy- 899
- , Decanoyloxy- 899
- , Diäthoxyphosphinyloxy- 909
- , Dichloracetoxy- 924
- , Dichloracetoxy-, oxim 927
- , Dijod-acetoxy- vgl. 922
- , Dimethoxyphosphinyloxy- 909
- , Dimethoxyphosphinyloxy-, oxim 909
- , [Dimethylamino-propionyloxy]- 908
- , Formyloxy- 895, 921
- , Hydroxy- 890, 891, 911, 912, 913, 914, 931, 932
- , Hydroxy-, hydrazon 927
- , Hydroxy-, oxim 909, 927
- , Hydroxy-, semicarbazon 910, 928
- , Hydroxy-benzyl- 1548, 1549
- , Hydroxy-benzyliden- 1597
- , Hydroxy-*sec*-butyliden- 1078
- , Hydroxy-isopropyliden- 1076
- , Hydroxy-methyl- 937, 939
- , Hydroxy-methyl-, semicarbazon 941
- , Hydroxy-[¹⁴C]methyl- vgl. 940
- , Hydroxymethyl- 942
- , Hydroxy-[nitro-benzyliden]- 1598
- , Isobutyryloxy- 898
- , Isopropylmercaptoacetoxy- 905
- , Isopropyloxyacetoxy- 903
- , [Isopropyloxy-propionyloxy]- 906
- , Isovaleryloxy- 899
- , Methoxy- 920

Androstenon, Methoxy-, semicarbazon 928

- , Methoxyacetoxy- 903
- , [Methoxy-butyryloxy]- 907
- , Methoxycarbonyloxy- 900, 925
- , [Methoxycarbonyl-propionyloxy]- 924
- , [Methoxy-propionyloxy]- 906
- , Methylmercaptoacetoxy- 904
- , [Methylmercapto-butyryloxy]- 907
- , [Methylmercapto-propionyloxy]- 905, 907
- , Palmitoyloxy- 899
- , Phenoxycarbonyloxy- 901, 925
- , Phenylmercaptoacetoxy- 905
- , Phosphonoxy- 908
- , Propionyloxy- 897, 912
- , Propionyloxy-methyl- 938, 941
- , Propionyloxy-methyl-, semicarbazon 942
- , Propylcarbamoyloxy- 902
- , Propylmercaptoacetoxy- 904
- , Propyloxyacetoxy- 903
- , Propyloxcarbonyloxy- 901
- , Stearoyloxy- 899
- , Sulfooxy- 908, 926
- , Triphenylmethoxy- 920
- , Trityloxy- 920
- , Valeryloxy- 898
- [¹³C]Androstenon, Acetoxy- 924
- Androsteron, Dehydro- 911, 914**
- Anhydroacetonbenzil 1573**
- , Amyl- 1596
- , Dimethyl- 1590, 1591
- , Diphenyl- vgl. 1744
- , Methyl- 1580
- , Trimethyl- 1594
- Anisalacetoxim 813**
- Anisylidenacetone s. Aceton,**
Anisyliden-
- Anthracen, Acetoxy-oxo-butyl-dihydro-**
1519
- , Acetoxy-oxo-dihydro- 1452
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1498
- , Acetoxy-oxo-isopentyl-dihydro- 1536
- , Acetoxy-oxo-methyl-dihydro- 1484
- , Acetoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1686
- , Acetoxy-oxo-tetrahydro- 1333
- , Brom-hydroxy-methoxy- 1449, 1450
- , Brom-methoxy-oxo-dihydro- 1449, 1450
- , Chlor-hydroxy-oxo-[chlor-phenyl]-
dihydro- 1687
- , Chlor-methoxy-oxo-[chlor-phenyl]-
dihydro- 1687
- , Chlor-oxo-[acetoxy-phenyl]-dihydro-
1688
- , Dibrom-methoxy-oxo-dihydro- 1450
- , Dichlor-äthoxy-oxo-dihydro- 1454
- , Dichlor-dihydroxy- 1453
- , Dichlor-hydroxy-äthoxy- 1454
- , Dichlor-hydroxy-methoxy- 1453, 1454

Anthracen, Dichlor-hydroxy-methoxy-dimethyl- 1498
 —, Dichlor-hydroxy-oxo-dihydro- 1453
 —, Dichlor-methoxy-oxo-dihydro- 1453, 1454
 —, Dichlor-methoxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1498
 —, Dichlor-methoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1687
 —, Dihydroxy- 1448, 1450, 1451
 —, Dihydroxy-äthyl- 1496
 —, Dihydroxy-methyl- 1483, 1484, 1485
 —, Dihydroxy-tetraphenyl-dihydro- 1758
 —, Dimethoxy- vgl. 1449
 —, Hydroperoxy-oxo-äthyl-dihydro- 1497
 —, Hydroperoxy-oxo-benzyl-dihydro- 1694
 —, Hydroperoxy-oxo-butenyl-dihydro- 1582
 —, Hydroperoxy-oxo-[methyl-butenyl]-dihydro- 1591
 —, Hydroperoxy-oxo-methyl-dihydro- 1485
 —, Hydroperoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1686
 —, Hydroperoxy-oxo-propenyl-dihydro- 1577
 —, Hydroperoxy-oxo-propyl-dihydro- 1508
 —, Hydroperoxy-oxo-vinyl-dihydro- 1562
 —, Hydroxy-acetoxy- 1452
 —, Hydroxy-acetoxy-dimethyl- 1498
 —, Hydroxy-acetoxy-methyl- 1484
 —, Hydroxy-äthylimino-tetrahydro- 1334
 —, Hydroxy-[hydroxy-butenyl]- 1582
 —, Hydroxy-methoxy- 1449, 1450, 1451, 1452
 —, Hydroxy-methoxy-dimethyl- 1497, 1498, 1499
 —, Hydroxy-oxo-äthyl-dihydro- 1496, 1497
 —, Hydroxy-oxo-benzyl-dihydro- 1694
 —, Hydroxy-oxo-butyl-dihydro- 1519
 —, Hydroxy-oxo-dihydro- 1448, 1450, 1451
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl-dihydro- 1698
 —, Hydroxy-oxo-isobutyl-dihydro- 1519
 —, Hydroxy-oxo-isopentyl-dihydro- 1536
 —, Hydroxy-oxo-methyl-dihydro- 1483, 1484, 1485
 —, Hydroxy-oxo-octahydro- 1038
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-dihydro- 1686
 —, Hydroxy-oxo-propyl-dihydro- 1507
 —, Hydroxy-oxo-tetrahydro- 1333
 —, Hydroxy-oxo-tetraphenyl-tetrahydro- 1758
 —, Methoxy-dimethyl-acetyl- 1582
 —, Methoxy-oxo-dihydro- 1449, 1450, 1451, 1452
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1497, 1498, 1499
 —, Methoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1686
 —, Methylperoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1686
 —, Oxo-[hydroxy-butenyl]-dihydro- 1582

Anthracen, Oxo-[methoxy-benzyliden]-dihydro- 1705
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]-dihydro- 1737
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]-dihydro- 1738
 —, Triacetoxy-dihydro- 1453
Anthracendiol 1448, 1450, 1451
 —, Äthyl- 1496
 —, Dichlor- 1453
 —, Methyl- 1483, 1484, 1485
 —, Tetraphenyl-dihydro- 1758
Anthracenon, Acetoxy-dihydro- 1333
 —, Hydroxy-dihydro- 1333
 —, Hydroxy-dihydro-, äthylimin 1334
 —, Hydroxy-hexahydro- 1038
 —, Hydroxy-tetraphenyl-dihydro- 1758
Anthrahydrochinon 1451
Anthrol, Acetoxy- 1452
 —, Acetoxy-dimethyl- 1498
 —, Acetoxy-methyl- 1484
 —, Äthylimino-tetrahydro- 1334
 —, Brom-methoxy- 1449, 1450
 —, Dichlor-äthoxy- 1454
 —, Dichlor-methoxy- 1453, 1454
 —, Dichlor-methoxy-dimethyl- 1498
 —, [Hydroxy-butenyl]- 1582
 —, Methoxy- 1449, 1450, 1451, 1452
 —, Methoxy-dimethyl- 1497, 1498, 1499
Anthron, Acetoxy- 1452
 —, Acetoxy-butyl- 1519
 —, Acetoxy-dimethyl- 1498
 —, Acetoxy-isopentyl- 1536
 —, Acetoxy-methyl- 1484
 —, Acetoxy-phenyl- 1686
 —, Brom-methoxy- 1449, 1450
 —, Chlor-[acetoxy-phenyl]- 1688
 —, Chlor-hydroxy-[chlor-phenyl]- 1687
 —, Chlor-methoxy-[chlor-phenyl]- 1687
 —, Dibrom-methoxy- 1450
 —, Dichlor-äthoxy- 1454
 —, Dichlor-hydroxy- 1453
 —, Dichlor-methoxy- 1453, 1454
 —, Dichlor-methoxy-dimethyl- 1498
 —, Dichlor-methoxy-phenyl- 1687
 —, Hydroperoxy-äthyl- 1497
 —, Hydroperoxy-benzyl- 1694
 —, Hydroperoxy-butenyl- 1582
 —, Hydroperoxy-methyl- 1485
 —, Hydroperoxy-[methyl-butenyl]- 1591
 —, Hydroperoxy-phenyl- 1686
 —, Hydroperoxy-propenyl- 1577
 —, Hydroperoxy-propyl- 1508
 —, Hydroperoxy-vinyl- 1562
 —, Hydroxy- 1448, 1450, 1451
 —, Hydroxy-äthyl- 1496, 1497
 —, Hydroxy-benzyl- 1694
 —, [Hydroxy-butenyl]- 1582

- Anthron**, Hydroxy-butyl- 1519
 —, Hydroxy-dimethyl-phenyl- 1698
 —, Hydroxy-isobutyl- 1519
 —, Hydroxy-isopentyl- 1536
 —, Hydroxy-methyl- 1483, 1484, 1485
 —, Hydroxy-phenyl- 1686
 —, Hydroxy-propyl- 1507
 —, Methoxy- 1449, 1450, 1451, 1452
 —, [Methoxy-benzyliden]- 1705
 —, Methoxy-dimethyl- 1497, 1498, 1499
 —, Methoxy-phenyl- 1686
 —, Methylperoxy-phenyl- 1686
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1737
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1738
Anthryl, Oxo-[acetoxy-phenyl]-dihydro-
 vgl. 1688
8-Apo- α -carotin, Hydroxy-
 hydroxyimino- 1601
 —, Hydroxy-oxo- 1601
8'-Apo- β -carotin, Hydroxy-
 hydroxyimino- 1600
 —, Hydroxy-oxo- 1599
 —, Hydroxy-semicarbazono- 1600
8-Apo- α -carotinal, Hydroxy- 1601
 —, Hydroxy-, oxim 1601
8'-Apo- β -carotinal, Hydroxy- 1599
 —, Hydroxy-, oxim 1600
 —, Hydroxy-, semicarbazono 1600
Apo-zeaxanthinal 1599
Arginin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-
 1113
Azelainat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1320
Azelainsäure-bis-[phenyl-phenacylester]
 1320

B

- Behenolsäure**-[phenyl-phenacylester]
 1317
Behensäure-[phenyl-phenacylester] 1313
Benzalacetophenonhydrosulfid
 vgl. 1352
Benzalanhydroacetonebenzil 1718
Benzaldehyd, [Bis-diäthylamino-
 isopropoxy]-allyl- 819
 —, [Chlor-äthoxy]-allyl- 818
 —, [Chlor-hydroxy-propyloxy]-allyl- 819
 —, [Diäthylamino-äthoxy]-allyl- 819
 —, [(Diäthylamino-äthoxy)-äthoxy]-
 allyl- 819
 —, [Diäthylamino-hydroxy-propyloxy]-
 allyl- 820
 —, [Diäthylamino-isopropoxy]-allyl- 819
 —, [Diallylamino-äthoxy]-allyl- 819
 —, Hydroxy-allyl- 818
 —, Hydroxy-methyl-cyclohexyl- 877

- Benzaldehyd**, Hydroxy-methyl-cyclohexyl-,
 semicarbazono 878
 —, Hydroxy-phenyl- 1253, 1254
 —, Methoxy-phenyl- 1254
Benz[16.17]androstenon, Hydroxy- 1548
Benz[a]anthracen, Hydroxy-methoxy-
 1641
 —, Hydroxy-methoxy-methyl- 1654
 —, Methoxy-oxo-dihydro- 1641
 —, Methoxy-oxo-methyl-dihydro- 1654
Benz[de]anthracen, Acetonylmercapto-
 oxo- 1637
 —, Acetoxy-oxo- 1631, 1637
 —, [Äthoxy-äthoxy]-oxo- 1631
 —, Äthoxy-oxo- 1629
 —, Brom-hydroxy-oxo- 1638
 —, Brom-*p*-tolylmercapto-oxo- 1632
 —, Butyloxy-oxo- 1630
 —, [Chlor-äthoxy]-oxo- 1630
 —, Chlor-mercapto-oxo- 1632
 —, Diacetoxyboryloxy-oxo- 1638
 —, Hydroseleno-oxo- 1632
 —, Hydrotelluro-oxo- 1636
 —, [Hydroxy-äthoxy]-oxo- 1631
 —, Hydroxy-oxo- 1628, 1629, 1637, 1638
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 1655
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 1643, 1644
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]- 1726
 —, Hydroxy-oxo-phenyl- 1726
 —, Isobutyloxy-oxo- 1630
 —, Isopropyloxy-oxo- 1630
 —, Mercapto-oxo- vgl. 1637
 —, [Methoxy-äthoxy]-oxo- 1631
 —, Methoxy-oxo- 1628, 1629, 1639
 —, Methoxy-oxo-hexahydro- 1510
 —, Methoxy-oxo-methyl- 1643, 1644
 —, Methoxy-oxo-methyl-dihydro- 1620
 —, Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1532
 —, Methoxy-oxo-methyl-tetrahydro-
 vgl. 1585
 —, Methylseleno-oxo- vgl. 1633
 —, Oxo-[nitro-methoxy-benzyl]- 1727
 —, Pentyloxy-oxo- 1631
 —, Phenacylmercapto-oxo- 1638
 —, Phenylseleno-oxo- 1633
 —, Propyloxy-oxo- 1630
Benz[a]anthracenol, Methoxy- 1641
 —, Methoxy-methyl- 1654
Benz[a]anthracenon, [Hydroxy-
 dihydro-benz[a]anthracenyl]-
 1758
 —, Methoxy- 1641
 —, Methoxy-methyl- 1654
Benz[de]anthracenon,
 Acetonylmercapto- 1637
 —, Acetoxy- 1631, 1637
 —, Äthoxy- 1629
 —, [Äthoxy-äthoxy]- 1631

Benz[de]anthracenon, Brom-hydroxy- 1638

—, Brom-*p*-tolylmercapto- 1632

—, Butyloxy- 1630

—, [Chlor-äthoxy]- 1630

—, Chlor-mercapto- 1632

—, Diacetoxyboryloxy- 1638

—, Hydroseleno- 1632

—, Hydrotelluro- 1636

—, Hydroxy- 1628, 1629, 1637, 1638

—, [Hydroxy-äthoxy]- 1631

—, Hydroxy-dimethyl- 1655

—, Hydroxy-methyl- 1643, 1644

—, Hydroxy-[nitro-phenyl]- 1726

—, Hydroxy-phenyl- 1726

—, Isobutyloxy- 1630

—, Isopropyloxy- 1630

—, Methoxy- 1628, 1629, 1639

—, [Methoxy-äthoxy]- 1631

—, Methoxy-hexahydro- 1510

—, Methoxy-methyl- 1643, 1644

—, Methoxy-methyl-dihydro- 1620

—, Methoxy-methyl-hexahydro- 1532

—, [Nitro-methoxy-benzyl]- 1727

—, Pentyloxy- 1631

—, Phenacylmercapto- 1638

—, Phenylseleno- 1633

—, Propyloxy- 1630

Benzanthron s. *Benz[de]anthracenon*

Benzaurin 1644

—, Tetrabrom- 1645

Benz[e]inden, Acetoxy-oxo-dihydro- 1255

—, Hydroxy-oxo-dihydro- 1254

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-hexahydro- 1046

—, Hydroxy-oxo-methyl-hexahydro- 1042

—, Methoxy-oxo-benzyliden-dihydro- 1688

—, Methoxy-oxo-dihydro- 1254, 1255

—, Methoxy-oxo-dimethyl-hexahydro- 1047

—, Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1043

—, Methoxy-semicarbazono-dihydro- 1255

—, Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 1150

—, Oxo-methyl-[methoxy-benzyliden]-dihydro- 1694

Benz[de]isochromen, Hydroxy-äthyl-diphenyl- 1722

—, Hydroxy-butyl-diphenyl- 1723

—, Hydroxy-*sec*-butyl-diphenyl- 1723

—, Hydroxy-isopropyl-diphenyl- 1722

—, Hydroxy-triphenyl- 1751

Benz[de]isochromenol, Äthyl-diphenyl- 1722

—, Butyl-diphenyl- 1723

—, *sec*-Butyl-diphenyl- 1723

—, Isopropyl-diphenyl- 1722

—, Triphenyl- 1751

Benz[d]isoxazol, Hydroxy-äthyl-phenyl-dihydro- 1229

[1.2]**Benzisoxazolol**, Äthyl-phenyl-dihydro- 1229

Benz[d]isoxazolol, Äthyl-phenyl-dihydro- 1229

[Benzo-1'.2':16.17-androsten]olon 1548

3.4-**Benzo-anthron**, Methoxy- 1641

Benzo[f]chromen, Hydroxy-diphenyl- 1728

—, Hydroxy-methyl-dihydro- 1151

—, Hydroxy-phenyl- 1649

Benzo[g]chromen, Hydroxy-methyl- 1333

—, Hydroxy-phenyl- 1650

Benzo[f]chromenol, Diphenyl- 1728

—, Methyl-dihydro- 1151

Benzocyclohepten, Brom-hydroxy-oxo- vgl. 1108

—, Dioxo-dihydro- 1108

—, Hydroxy-oxo- 1108

Benzocycloheptendion 1108

Benzocycloheptenon, Hydroxy- 1108

Benzocycloocten, Hydroxy-acetyl- E III 7 3773

Benzoessäure, Trichlor-, [methyl-(trichlor-phenyl)-äthylester] vgl. 1377

Benzo[j]fluoranthen, Acetoxy-benzoyl- 1748

—, Benzoyloxy-benzoyl- vgl. 1748

—, Hydroxy-benzoyl- 1748

Benzo[a]fluoren, Acetoxy-oxo- 1627

—, Brom-hydroxy-oxo-phenyl- 1726

—, Hydroxy-oxo- 1627

—, Hydroxy-oxo-phenyl- 1725

—, Methoxy-oxo- 1627

Benzo[b]fluoren, Acetoxy-oxo-phenyl- 1725

—, Hydroxy-oxo-phenyl- 1725

—, Methoxy-oxo- 1627

Benzo[c]fluoren, Acetoxy-oxo- 1628

—, Hydroxy-oxo- 1627, 1628

—, Hydroxy-oxo-methyl- 1642

—, Methoxy-oxo- 1628

Benzo[a]fluorenon, Acetoxy- 1627

—, Brom-hydroxy-phenyl- 1726

—, Hydroxy- 1627

—, Hydroxy-phenyl- 1725

—, Methoxy- 1627

Benzo[b]fluorenon, Acetoxy-phenyl- 1725

—, Hydroxy-phenyl- 1725

—, Methoxy- 1627

Benzo[c]fluorenon, Acetoxy- 1628

—, Hydroxy- 1627, 1628

—, Hydroxy-methyl- 1642

—, Methoxy- 1628

1.2-**Benzo-fluorenon**, Oxy- 1627

Benzofuran, Hydroxy-dimethyl-äthyl-phenyl-dihydro- 1411
 —, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1671
 —, Hydroxy-methyl-diphenyl-dihydro- 1664
 —, Hydroxy-methyl-isopropyl-diphenyl-dihydro- 1676

Benzofuranol, Dimethyl-äthyl-phenyl-dihydro- 1411
 —, Dimethyl-diphenyl-dihydro- 1671
 —, Methyl-diphenyl-dihydro- 1664
 —, Methyl-isopropyl-diphenyl-dihydro- 1676

Benzoin 1272
 —, Acetyl- 1281
 —, Äthoxycarbonyl- 1281
 —, Äthyl- 1279, 1383
 —, Allyl- 1503
 —, Benzyl- 1662
 —, Brom- 1288, 1289
 —, Brommethyl- 1359
 —, Butyl- 1408
 —, *tert*-Butyl- 1409
 —, Chlor- 1286, 1287
 —, Desoxy- s. *Desoxybenzoin*
 —, Dibrom-hexaäthyl- 1437
 —, Dibrom-hexamethyl- 1429
 —, Dibrom-tetramethyl- 1411
 —, Dichlor- 1287, 1288
 —, Diisopropyl- 1427
 —, Dimethyl- 1386, 1387
 —, Diphenyl- 1731
 —, Formyl- 1281
 —, Hexaäthyl- 1436
 —, Hexaisopropyl- 1443
 —, Hexamethyl- 1428
 —, Methyl- 1279, 1358, 1361, 1364, 1365
 —, Methyl-, [acetyl-oxim] 1359
 —, Methyl-, oxim 1359
 —, Methyl-triisopropyl- 1436
 —, Naphthyl-, oxim 1720
 —, Nitro-, acetat 1289
 —, Octamethyl- 1433, 1434
 —, Pentamethyl- 1424, 1425
 —, Phenyl- 1280, 1656
 —, Tetramethyl- 1409, 1410
 —, Triisopropyl- 1435
 —, Trimethyl- 1396, 1397
 —, Trimethyl-, oxim 1396
Benzoin-acetat 1281
 — [acetyl-oxim] 1284
 — äthyläther 1279
 — diäthylacetal 1282
 — dimethylacetal 1282
 — hydrazon 1286
 — methyläther 1279
 — oxim 1282
 — [propionyl-oxim] 1284

Benzol, Acetoxy-cyclohexyl-propionyl- 881
 —, Acetoxy-dimethyl-benzoyl- 1369
 —, Acetoxy-methyl-[acetoxyimino-benzyl]- 1298
 —, Acetoxy-methyl-benzoyl- 1295, 1300
 —, Benzyl-[methoxy-benzoyl]- 1658
 —, [Bis-diäthylamino-isopropoxy]-allyl-formyl- 819
 —, Brom-hydroxy-dimethyl-benzoyl- 1369
 —, Brom-hydroxy-methyl-benzoyl- 1299
 —, Brom-hydroxy-methyl-isopropyl-benzoyl- 1399, 1400
 —, Carboxymethoxy-methyl-[oxo-methyl-cyclohexyl]- 877
 —, Carboxymethylmercapto-methyl-benzoyl- 1294
 —, Chloracetoxy-benzoyl- 1240
 —, [Chlor-äthoxy]-allyl-formyl- 818
 —, Chlor-[hydroxy-äthoxy]-benzoyl- 1244
 —, Chlor-hydroxy-methyl-benzoyl- 1298
 —, [Chlor-hydroxy-propyloxy]-allyl-formyl- 819
 —, Chlor-methoxy-methyl-benzoyl- 1298
 —, [Diäthylamino-äthoxy]-allyl-formyl- 819
 —, [Diäthylamino-hydroxy-propyloxy]-allyl-formyl- 820
 —, [Diäthylamino-isopropoxy]-allyl-formyl- 819
 —, [Diallylamino-äthoxy]-allyl-formyl- 819
 —, [Dimethylamino-äthoxy]-benzoyl- 1229
 —, Dimethylsulfonio-methyl-benzoyl- 1299
 —, [Hydroxy-äthoxy]-benzoyl- 1240
 —, Hydroxy-allyl-acetyl- 839
 —, Hydroxy-allyl-formyl- 818
 —, Hydroxy-allyl-propionyl- 853
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-benzimidoyl- 1730
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-benzoyl- 1729, 1730
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-triphenylacetyl- 1759
 —, Hydroxy-benzyl-acetyl- 1368
 —, [Hydroxy-benzyl]-benzimidoyl- 1659
 —, Hydroxy-benzyl-butryl- 1398
 —, Hydroxy-benzyl-isovaleryl- 1412
 —, Hydroxy-benzyl-propionyl- 1388
 —, Hydroxy-crotonoyl- 815
 —, Hydroxy-cyclohexyl-propionyl- 881
 —, Hydroxy-dimethyl-benzohydroximoyl- 1369
 —, Hydroxy-dimethyl-benzoyl- 1368, 1369
 —, Hydroxy-methyl-[acetoxyimino-benzyl]- 1297
 —, Hydroxy-methyl-benzohydroximoyl- 1296

Benzol, Hydroxy-methyl-benzoyl- 1293, 1294, 1295, 1300
 —, Hydroxy-methyl-crotonoyl- 838, 839
 —, Hydroxy-methyl-cyclohexyl-formyl- 877
 —, Hydroxy-methyl-hexenoyl- 863, 864
 —, Hydroxy-methyl-isopropyl-benzoyl- 1399, 1400
 —, Hydroxy-methyl-isopropyl-[oxo-butenyl]- 875
 —, Hydroxy-methyl-isopropyl-[semicarbazono-butenyl]- 875
 —, Hydroxy-methyl-[methyl-benzohydroximoyl]- 1296
 —, Hydroxy-methyl-[oxo-butenyl]- 837, 838
 —, Hydroxy-methyl-[semicarbazono-butenyl]- 838
 —, Hydroxy-methyl-semicarbazonomethyl-cyclohexyl- 878
 —, Hydroxy-[oxo-cyclohexyl]- 853
 —, Hydroxy-[oxo-cyclopentyl]- 839
 —, [Hydroxy-phenoxy]-benzoyl- 1229, 1240
 —, [Hydroxy-trimethyl-benzyl]-[trimethyl-benzoyl]- 1678
 —, Methoxy-benzyl-acetyl- 1368
 —, Methoxy-benzyl-butyryl- 1398
 —, Methoxy-benzyl-isovaleryl- 1412
 —, Methoxy-benzyl-propionyl- 1388
 —, Methoxy-benzyl-[tetramethyl-benzoyl]- 1677
 —, Methoxy-benzyl-[trimethyl-benzoyl]- 1674
 —, Methoxycarbonylmethoxy-benzoyl- 1240
 —, Methoxy-dimethyl-benzoyl- 1369
 —, Methoxy-methyl-[acetoxymino-benzyl]- 1298
 —, Methoxy-methyl-benzimidoyl- 1294
 —, Methoxy-methyl-benzohydroximoyl- 1297
 —, Methoxy-methyl-benzoyl- 1293, 1294, 1295
 —, Methoxy-methyl-[methyl-benzohydroximoyl]- 1297
 —, Methoxy-methyl-[oxo-cyclohexyl]- 866
 —, Methoxy-methyl-[semicarbazono-cyclohexyl]- 866
 —, Methoxy-naphthyl-acetyl- 1619
 —, Methoxy-oleoyl- 981
 —, Methoxy-[oxo-cyclohexyl]- 853
 —, Methoxy-[oxo-cyclopentyl]- 839, 840
 —, [Methoxy-phenoxy]-benzoyl- 1229, 1240
 —, Methoxy-propioloyl- 1024
 —, Methoxy-[semicarbazono-äthyl]-naphthyl- 1619
 —, Methoxy-[semicarbazono-äthyl]-[tetrahydro-naphthyl]- 1519
 —, Methoxy-[semicarbazono-cyclohexyl]- 853

Benzol, Methoxy-[semicarbazono-cyclopentyl]- 839, 840
 —, Methoxy-[tetrahydro-naphthyl]-acetyl- 1518
 —, Methylmercapto-methyl-benzoyl- 1299
 —, [Nitro-benzyloxy]-benzoyl- 1229
 —, [Nitro-benzyloxy]-methyl-isopropyl-benzoyl- 1399
 —, Nitro-diäthylthiocarbamoyldithio-benzoyl- 1235
 —, Nitro-hydroxy-methyl-benzoyl- 1293, 1300
 —, Nitro-hydroxy-methyl-isopropyl-benzoyl- 1400
 —, Nitro-[hydroxy-methyl-phenylmercapto]-benzoyl- 1235, 1251
 —, Nitro-[hydroxy-methyl-phenylsulfon]-benzoyl- 1235, 1251
 —, [Nitro-phenylmercapto]-benzoyl- 1250
 —, [Nitro-phenylmercapto]-cinnamoyl- 1476
 —, Phenyl-di-*p*-tolyl- vgl. 1746
 —, Propionyloxy-benzyl-propionyl- 1389
Benzophenon, Acetoxy-dimethyl- 1369
 —, Acetoxy-methyl- 1295, 1300
 —, Acetoxy-methyl-, [acetyl-oxim] 1298
 —, Acetoxy-phenyl- 1647
 —, [Acetoxy-phenyl]- 1648
 —, Äthoxy- 1228, 1238
 —, Äthoxy-, oxim 1231, 1242
 —, Äthoxy-, semicarbazon 1232
 —, Äthoxy-methyl- 1301
 —, Äthylaminooxy- 1229
 —, Äthylaminooxy-, oxim 1232
 —, Benzyloxy- 1228, 1236, 1239
 —, Benzyloxy-, oxim 1232, 1236, 1242
 —, Benzyloxy-, semicarbazon 1233
 —, Brom-äthoxy- 1246
 —, Brom-hydroxy- 1245
 —, Brom-hydroxy-dimethyl- 1369
 —, Brom-hydroxy-methyl- 1299
 —, Brom-hydroxy-methyl-isopropyl- 1399, 1400
 —, Brom-methoxy- 1246
 —, Butyloxy- 1228, 1239
 —, Butyloxy-, oxim 1231
 —, Butyloxy-, semicarbazon 1232
 —, Chloracetoxy- 1240
 —, Chlor-äthoxy- 1244, 1245
 —, {[Chlor-äthoxy]-äthoxy}-äthoxy- 1240
 —, Chlor-[chlor-äthoxy]- 1244
 —, Chlor-hydroxy- 1233, 1237, 1244
 —, Chlor-[hydroxy-äthoxy]- 1244
 —, Chlor-hydroxy-methyl- 1298
 —, Chlor-methoxy- 1233, 1237, 1244
 —, Chlor-methoxy-, oxim 1237
 —, Chlor-methoxy-methyl- 1298
 —, Dichlor-hydroxy- 1233, 1234, 1245

Benzophenon, Dichlor-hydroxy-methyl- 1299

- , Dichlor-hydroxy-trimethyl- 1389
- , Dichlor-methoxy- 1245
- , [Dimethylamino-äthoxy]- 1229
- , Dinitro-äthoxy- 1248, 1249
- , Dinitro-methoxy- 1234, 1248, 1249
- , Fluor-methoxy- 1243
- , Heptyloxy- 1228, 1239
- , Heptyloxy-, oxim 1232
- , Heptyloxy-, semicarbazone 1233
- , Hydroxy- 1227, 1235, 1237
- , Hydroxy-, [acetyl-oxim] 1230
- , Hydroxy-, azin 1232
- , Hydroxy-, oxim 1241
- , Hydroxy-, semicarbazone 1242
- , [Hydroxy-äthoxy]- 1240
- , [Hydroxy-benzhydryl]- 1729, 1730
- , [Hydroxy-benzhydryl]-, imin 1730
- , [Hydroxy-benzyl]-, imin 1659
- , Hydroxy-dimethyl- 1368, 1369, 1370
- , Hydroxy-dimethyl-, oxim 1369
- , Hydroxy-methyl- 1293, 1294, 1295, 1300, 1301
- , Hydroxy-methyl-, [acetyl-oxim] 1297
- , Hydroxy-methyl-, [methyl-oxim] 1295, 1296
- , Hydroxy-methyl-, oxim 1296
- , Hydroxy-methyl-isopropyl- 1399, 1400
- , [Hydroxy-phenoxy]- 1229, 1240
- , Hydroxy-phenyl- 1646
- , [Hydroxy-phenyl]- 1648
- , Hydroxy-tetramethyl- 1401
- , Hydroxy-trimethyl- 1390
- , Isobutyloxy- 1228
- , Isobutyloxy-, oxim 1232
- , Isobutyloxy-, semicarbazone 1233
- , Isopropyloxy- 1228
- , Isopropyloxy-, oxim 1231
- , Methoxy- 1227, 1236, 1238
- , Methoxy-, [benzyl-oxim] 1231, 1236, 1241
- , Methoxy-, hydrazon 1242
- , Methoxy-, imin 1230, 1240
- , Methoxy-, oxim 1230, 1236, 1241
- , Methoxy-, semicarbazone 1243
- , Methoxy-benzyl- 1658
- , Methoxy-dimethyl- 1369
- , Methoxy-diphenyl- 1728
- , Methoxy-methyl- 1293, 1294, 1295, 1299, 1301
- , Methoxy-methyl-, [acetyl-oxim] 1298
- , Methoxy-methyl-, [benzyl-oxim] 1301
- , Methoxy-methyl-, imin 1294, 1301
- , Methoxy-methyl-, [methyl-oxim] 1297
- , Methoxy-methyl-, oxim 1297, 1301
- , [Methoxy-phenoxy]- 1229, 1240
- , Methoxy-phenyl- 1646, 1647
- , Methoxy-phenyl-, oxim 1648

Benzophenon, [Methoxy-phenyl]- 1648

- , Methoxy-tetramethyl- 1400, 1401
- , Methoxy-tetramethyl-benzyl- 1677
- , Methoxy-trimethyl- 1389
- , Methoxy-trimethyl-benzyl- 1674
- , Methoxy-trimethyl-phenyl- 1672
- , Methylmercapto- 1250
- , Methylmercapto-, azin 1251
- , Methylmercapto-, hydrazon 1251
- , Methylmercapto-methyl- 1299
- , Methylsulfon- 1250
- , [Nitro-benzyl-oxim]- 1229
- , [Nitro-benzyl-oxim]-methyl-isopropyl- 1399
- , Nitro-butyloxy- 1247
- , Nitro-diäthylthiocarbamoyldithio- 1235
- , Nitro-hydroxy-dimethyl- 1368, 1370
- , Nitro-hydroxy-methyl- 1293, 1300
- , Nitro-hydroxy-methyl-isopropyl- 1400
- , Nitro-[hydroxy-methyl-phenylmercapto]- 1235, 1251
- , Nitro-[hydroxy-methyl-phenylsulfon]- 1235, 1251
- , Nitro-methoxy- 1247, 1248
- , Nitro-[methoxy-styryl]- 1691
- , Nitro-phenoxy- 1247, 1248
- , Nitro-phenylmercapto- 1252
- , [Nitro-phenylmercapto]- 1250
- , Nitro-*p*-tolylmercapto- 1234
- , Nitro-*p*-tolyl- 1234, 1247
- , Nitro-*p*-tolylsulfon- 1234
- , Pentyloxy- 1239
- , Phenoxy- 1239
- , Phenoxy-, oxim 1242
- , Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1728
- , Phenylsulfon- 1251
- , Propyloxy- 1228, 1239
- , Propyloxy-, oxim 1231
- , Propyloxy-, semicarbazone 1232
- , Tetramethyl-[methoxy-phenyl]- 1675
- , Tetramethyl-[methoxy-phenyl]-benzyl- 1735
- , Tribrom-methoxy- 1246
- , Trichlor-hydroxy- 1234
- , Trimethyl-[hydroxy-trimethyl-benzyl]- 1678
- , Trimethyl-[methoxy-phenyl]- 1672
- , Trinitro-äthoxy- 1249, 1250
- , Trinitro-hydroxy- 1237
- , Trinitro-methoxy- 1249

Benzopyran, Dihydro- s. *Chroman*—, Hydroxy-dihydro- s. *Chromanol***3.4-Benzotropolon** 1108**1(CO).9-Benzoylen-dihydroanthracen**
vgl. 1706**Benzylidenaceton** s. *Aceton*, *Benzyliden-Bernsteinsäure*, Dihydroxy-, bis-[phenyl-phenacyl-ester] 1329

Bernsteinsäure, Dimethyl-, bis-[phenyl-phenacylester] 1319

Bernsteinsäure-bis-[oxo-androsteny-lester] 900

— bis-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 900

— bis-[phenyl-phenacylester] 1319

— methylester-[oxo-androsteny-lester] 924

— methylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 924

— [oxo-androsteny-lester] 900, 924

— [oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 900, 924

— [oxo-diphenyl-cholenylester] vgl. 1703

Betulinaldehyd 1105

—, Acetyl- 1106

—, Acetyl-, semicarbazono 1106

Betulon 1105

[12.12']Bi[benz[*a*]anthracenyl], Dimethoxy-dioxo-tetrahydro- vgl. 1642

[7.12']Bi[benz[*a*]anthracenyl], Dihydroxy-dimethoxy-dihydro- vgl. 1642

—, Hydroxy-dimethoxy-oxo-tetrahydro- vgl. 1642

—, Hydroxy-oxo-tetrahydro- 1758

[7.12']Bi[benz[*a*]anthracenyl]on, Hydroxy-dihydro- 1758

Bibenzyl, Acetoxy-oxo- 1260, 1281

—, Acetoxy-oxo-hexaisopropyl- 1444

—, Acetoxy-oxo-hexamethyl- 1429

—, Acetoxy-oxo-octamethyl- 1434

—, Acetoxy-oxo-tetramethyl- 1410

—, Acetoxy-oxo-triisopropyl- 1435

—, Acetoxy-oxo-trimethyl- 1398

—, Äthoxycarbonyloxy-oxo- 1281

—, Äthoxy-cyclopentyl-isopropyliden- vgl. 1536

—, Äthoxy-hydroxyimino- 1271

—, Äthoxy-oxo- 1256, 1258, 1268, 1270, 1279

—, Äthoxy-oxo-cyclohexyl- 1542

—, Äthoxy-oxo-cyclopentyl- 1535

—, Äthoxy-oxo-methyl- 1362, 1364

—, Äthoxy-semicarbazono- 1257, 1262, 1268

—, Äthoxy-semicarbazono-methyl- 1363

—, Benzylloxy-oxo- 1260

—, Brom-äthoxy-oxo- 1265, 1266

—, Brom-hydroxy-oxo- 1265, 1288, 1289

—, Brom-methoxy-oxo- 1265, 1272

—, Brom-methoxy-oxo-äthyl- 1382

—, [Butyloxy-äthoxy]-oxo- 1260

—, Butyloxy-hydroxyimino- 1261

—, Butyloxy-oxo- 1259

—, Butyloxy-oxo-dimethyl- 1385

—, Butyloxy-oxo-methyl- 1360, 1363

—, Butyloxy-semicarbazono-methyl- 1363

Bibenzyl, [Carboxy-äthylmercapto]-oxo- 1291

—, Carboxymethylmercapto-hydroxyimino- 1291

—, Carboxymethylmercapto-oxo- 1291

—, Carboxymethylmercapto-oxo-methyl- 1366

—, Carboxymethylmercapto-semicarbazono- 1291

—, Chloracetoxy-chloracetyl-diäthyl- 1427

—, Chlor-äthoxy-oxo- 1262

—, Chlor-brom-methoxy-oxo- 1266, 1272

—, Chlor-hydroxy-oxo- 1257, 1262 1286, 1287

—, Chlor-hydroxy-oxo-methyl- 1364

—, Chlor-methoxy-hydroxyimino- 1263, 1264, 1271, 1272

—, Chlor-methoxy-oxo- 1257, 1262, 1263, 1271

—, Chlor-methoxy-oxo-methyl- 1364

—, [Chlor-methoxy-phenylmercapto]-oxo- 1290

—, Chlorsulfinyloxy-oxo- 1281

—, [Cyan-äthoxy]-[cyan-äthoxyimino]- 1286

—, Decyloxy-oxo- 1260

—, [Diäthylamino-äthoxy]-oxo- 1261

—, Dibrom-acetoxy-oxo-tetramethyl- 1411

—, Dibrom-hydroxy-oxo- 1266

—, Dibrom-hydroxy-oxo-äthynyl- 1560

—, Dibrom-hydroxy-oxo-hexaäthyl- 1437

—, Dibrom-hydroxy-oxo-hexamethyl- 1429

—, Dibrom-hydroxy-oxo-tetramethyl- 1411

—, Dichlor-hydroxy-oxo- 1264, 1287, 1288

—, Dichlor-methoxy-oxo- 1264

—, Dimethylsulfonio-oxo- 1290

—, Dinitro-methoxy-hydroxyimino- 1267

—, Dinitro-methoxy-oxo- 1267

—, Formyloxy-oxo- 1281

—, Heptyloxy-oxo- 1259

—, Hexyloxy-oxo- 1259

—, Hydroperoxy-oxo-heptamethyl- 1430

—, Hydroperoxy-oxo-methyl-triisopropyl- 1436

—, Hydroperoxy-oxo-octamethyl- 1433

—, Hydroperoxy-oxo-tetramethyl- 1409

—, Hydroxy-acetoxyimino- 1284

—, Hydroxy-acetoxyimino-methyl- 1359

—, Hydroxy-acetyl- 1384

—, Hydroxy-acetyl-diäthyl- 1426

—, Hydroxy-butaryl- 1409

—, Hydroxy-diäthoxy- 1282

—, Hydroxy-dimethoxy- 1282

—, Hydroxy-hydrazono- 1286

—, Hydroxy-hydroxyimino- 1268, 1270, 1282

—, Hydroxy-hydroxyimino-cyclohexyl- 1543

—, Hydroxy-hydroxyimino-methyl- 1359

—, Hydroxy-hydroxyimino-trimethyl- 1396

Bibenzyl, Hydroxy-isovaleryl- 1425

- , Hydroxy-oxo- 1256, 1257, 1269, 1272
- , Hydroxy-oxo-allyl- 1503
- , Hydroxy-oxo-äthyl- 1383
- , Hydroxy-oxo-brommethyl- 1359
- , Hydroxy-oxo-butyl- 1408
- , Hydroxy-oxo-*tert*-butyl- 1409
- , Hydroxy-oxo-cyclohexyl- 1543
- , Hydroxy-oxo-diisopropyl- 1427
- , Hydroxy-oxo-dimethyl- 1385, 1386, 1387
- , Hydroxy-oxo-diphenyl- 1731
- , Hydroxy-oxo-hexaäthyl- 1436
- , Hydroxy-oxo-hexaisopropyl- 1443
- , Hydroxy-oxo-hexamethyl- 1428
- , Hydroxy-oxo-methyl- 1357, 1358, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366
- , Hydroxy-oxo-methyl-triisopropyl- 1436
- , Hydroxy-oxo-octamethyl- 1433, 1434
- , Hydroxy-oxo-pentamethyl- 1424, 1425
- , Hydroxy-oxo-tetramethyl- 1409, 1410
- , Hydroxy-oxo-triisopropyl- 1435
- , Hydroxy-oxo-trimethyl- 1396, 1397
- , Hydroxy-propionyl- 1396
- , Hydroxy-propionyloxyimino- 1284
- , Isobutyloxy-hydroxyimino- 1261
- , Isobutyloxy-oxo- 1259
- , Isobutyloxy-oxo-methyl- 1360
- , Isopentyloxy-hydroxyimino- 1262
- , Isopentyloxy-oxo- 1259
- , Isopentyloxy-oxo-dimethyl- 1387
- , Isopentyloxy-oxo-methyl- 1363
- , Isopentyloxy-semicarbazono-dimethyl- 1387
- , Isopropoxyloxy-hydroxyimino- 1261
- , Isopropoxyloxy-oxo- 1259
- , Mercapto-oxo- 1289
- , Methoxy-acetyl-diäthyl- 1426
- , Methoxy-chloracetyl-diäthyl- 1427
- , Methoxy-cyclopentyl-isopropyliden- vgl. 1535
- , Methoxy-hydroxyimino- 1261, 1269, 1270
- , Methoxy-hydroxyimino-dimethyl- 1384
- , Methoxy-imino-dimethyl- 1384
- , Methoxy-oxo- 1256, 1257, 1258, 1267, 1269, 1279
- , Methoxy-oxo-cyclohexyl- 1542
- , Methoxy-oxo-cyclopentyl- 1535
- , Methoxy-oxo-dimethyl- 1384, 1385, 1386
- , Methoxy-oxo-methyl- 1357, 1360, 1362, 1363, 1364
- , Methoxy-oxo-methyl-äthyl- 1396
- , Methoxy-semicarbazono- 1256, 1257, 1262, 1268
- , Methoxy-semicarbazono-dimethyl- 1384
- , Methoxy-semicarbazono-methyl- 1358, 1360, 1363
- , Methylmercapto-oxo- 1267

Bibenzyl, Nitro-acetoxy-oxo 1289

- , Nitro-hydroxy-oxo- 1268
- , Nitro-hydroxy-oxo-methyl- 1361
- , Nitro-methoxy-hydroxyimino-methyl- 1361
- , Nitro-methoxy-oxo- 1266
- , Nitro-methoxy-oxo-äthyl- 1382
- , Nitro-methoxy-oxo-methyl- 1361
- , Octyloxy-oxo- 1260
- , Oxo-hydroxymethyl- 1359, 1362
- , Oxo-hydroxymethylen- E III 7 3849
- , Oxo-methoxymethyl- 1360
- , Oxo-methoxymethylen- 1481
- , Oxo-[methylmercapto-äthyl]- 1383
- , Pentyloxy-oxo- 1259
- , [Phenoxy-äthoxy]-oxo- 1260
- , Phenoxy-oxo- 1260, 1280
- , Phenylmercapto-oxo- 1290
- , Propyloxy-hydroxyimino- 1261
- , Propyloxy-oxo- 1258, 1270
- , Propyloxy-oxo-dimethyl- 1385
- , Propyloxy-oxo-methyl- 1360
- , Propyloxy-semicarbazono-dimethyl- 1385
- , Sulfomerapto-oxo- 1291
- , Thiocyanato-oxo- 1290
- , *p*-Tolylmercapto-oxo- 1290
- , Trichlor-methoxy-oxo- 1264
- , Trinitro-methoxy-oxo- 1267

Bicyclo[2.2.1]heptan, Hydroxy-dimethyl-[hydroxyimino-phenäthyl]- 1050

- , Hydroxy-dimethyl-phenacyl- 1050
- , Hydroxyimino-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1165
- , Hydroxy-oxo-trimethyl-naphthyl- 1544
- , Hydroxy-oxo-trimethyl-phenyl- 1047
- , Oxo-dimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1044
- , Oxo-trimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1048
- , Oxo-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1164
- , Thioxo-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1165

Bicyclo[3.1.1]heptan, Hydroxy-oxo-trimethyl-benzyl- 1050

- , Hydroxy-trimethyl-benzyliden- 1163

Bicyclo[2.2.1]hepten, Acetoxy-dimethyl-diphenyl-benzoyl- 1724

- , Hydroxy-dimethyl-diphenyl-benzoyl- 1724

- , Oxo-hydroxymethyl-tetraphenyl- 1752

Bicyclo[3.2.1]octan, Oxo-[methoxy-benzyliden]- 1159**Bicyclo[3.2.1]octanon, [Methoxy-benzyliden]-** 1159

- [1.9']Bifluorenyl, Hydroxy-oxo- 1742

- [1.9']Bifluorenylon, Hydroxy- 1742

- [2.2']Biindanyl, Dibrom-dioxo-diäthyl-diphenyl- vgl. 1506

- [2.2']Biindanyl, Dibrom-dioxo-dimethyl-diphenyl- vgl. 1496
- [2.2']Biindenyl, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1758
- [2.2']Biidenylon, Hydroxy-triphenyl- 1758
- [1.2']Binaphthyl, Hydroxy-dimethoxy- vgl. 828
- [2.2']Binaphthyl, Hydroxy-dimethoxy- vgl. 828
- Biphenyl**, Acetoxy-benzoyl- 1647, 1648
- , Benzyloxy-acetyl- 1302, 1303
 - , Brom-methoxy-acetyl- 1304
 - , Chlor-benzyloxy-acetyl- 1303
 - , Chlor-methoxy-acetyl- 1304
 - , Glykoloxy- 1304
 - , Hydroxy-acetyl- 1302, 1303
 - , [Hydroxy-äthoxy]-isovaleryl- 1403
 - , Hydroxy-benzoyl- 1646, 1648
 - , Hydroxy-butyryl- 1390
 - , Hydroxy-formyl- 1253, 1254
 - , Hydroxy-hexanoyl- 1412
 - , [Hydroxy-isopropyl]-acetyl- 1403
 - , Hydroxy-isovaleryl- 1402
 - , Hydroxy-propionyl- 1370, 1371
 - , Hydroxy-[semicarbazono-äthyl]- 1303
 - , Hydroxy-stearoyl- 1441
 - , Hydroxy-valeryl- 1402
 - , Mercaptoacetyl- 1331
 - , Methoxy-acetyl- 1303, 1304
 - , Methoxyacetyl- 1302
 - , Methoxy-benzoyl- 1646, 1647, 1648
 - , Methoxy-benzyl-[tetramethyl-benzoyl]- 1735
 - , Methoxy-formyl- 124
 - , Methoxy-propionyl- 1370, 1371
 - , Methoxy-stearoyl- 1441
 - , Methoxy-valeryl- 1402
 - , Nitro-methyl-acetoxyacetyl- 1372
 - , Propionyloxy-propionyl- 1371
- Biphenyl-carbaldehyd**, Hydroxy- 1253, 1254
- , Methoxy- 1254
- Bis-** s. a. *Di-*
- Bornanon**, Hydroxy-naphthyl- 1544
- , Hydroxy-phenyl- 1047
 - , [Hydroxy-phenyl]- 1048
- Borneol**, Benzoyl- 1050
- Borsäure**, Diacetyl-, [oxo-benz[de]anthracenylester] 1638
- α -Boswellinaldehyd**, Acetyl- 1103
- β -Boswellinaldehyd**, Acetyl- 1096
- Brassidinsäure**-[phenyl-phenacylester] 1315
- Breinonol-A** 1093
- , Acetyl- 1094
- Breinonol-B** 1093
- , Acetyl- 1093
- Butan**, Acetoxyimino-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1668
- , Brom-hydroxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1424
 - , Brom-nitro-oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1668, 1669
 - , Hydroperoxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1432
 - , Hydroxy-hydroxyimino-naphthyl- 1154
 - , Hydroxyimino-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1668
 - , Hydroxy-oxo-bis-[trichlor-phenyl]- 1377
 - , Hydroxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1432
 - , Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1409
 - , Hydroxy-oxo-diphenyl- 1375, 1376, 1383
 - , Hydroxy-oxo-diphenyl-[phenyl-anthryl]- 1757
 - , Hydroxy-oxo-naphthyl- 1153
 - , Hydroxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1423
 - , Hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1733, 1734
 - , Hydroxy-oxo-triphenyl- 1670
 - , Hydroxy-semicarbazono-diphenyl- 1375
 - , Nitro-oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1376
 - , Nitro-oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1376
 - , Oxo-cyclohexyl-[hydroxy-naphthyl]- 1429
 - , Oxo-cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 884
 - , Oxo-cyclopentenyl-[methoxy-phenyl]- 1043
 - , Oxo-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 882
 - , Oxo-dimethyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1405
 - , Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1667
 - , Oxo-[methyl-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 885
 - , Oxo-phenyl-[hydroxy-dimethyl-phenyl]- 1411
 - , Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1387
 - , Oxo-triphenyl-[methoxy-phenyl]- 1733
 - , Semicarbazono-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1668
 - , Semicarbazono-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1388
 - , *p*-Tolylsulfon-oxo-diphenyl- 1388
 - , *p*-Tolylsulfon-oxo-triphenyl- 1669
- Butanal** s. *Butyraldehyd*
- Butanon**, [Acetoxy-naphthyl]- 1152
- , [Äthoxy-naphthyl]- 1153
 - , Äthoxy-phenyl- vgl. 816
 - , Äthyl-phenyl-[methoxy-benzyl]- 1424
 - , Brom-hydroxy-phenyl-mesityl- 1424
 - , Brom-hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1424

Butanon, Brom-nitro-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1668, 1669

- , [Brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1382
- , Cyclohexyl-[hydroxy-naphthyl]- 1429
- , Cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 884
- , Cyclohexyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1429
- , Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 1043
- , Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 882
- , Dimethyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1536
- , Dimethyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1405
- , Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1667
- , Diphenyl-[methoxy-phenyl]-, [acetyl-oxim] 1668
- , Diphenyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1668
- , Diphenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazone 1668
- , Hydroperoxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1432
- , Hydroperoxy-dimesityl- 1432
- , [Hydroxy-benzyl-phenyl]- 1398
- , [Hydroxy-bibenzyl]- 1409
- , [Hydroxy-biphenyl]- 1390
- , Hydroxy-bis-[trichlor-phenyl]- 1377
- , Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1432
- , [Hydroxy-dihydro-phenanthryl]- 1519
- , Hydroxy-dimesityl- 1432
- , Hydroxy-dimethyl-diphenyl- 1409
- , Hydroxy-diphenyl- 1375, 1376, 1383
- , Hydroxy-diphenyl-, semicarbazone 1375
- , Hydroxy-diphenyl-[phenyl-anthryl]- 1757
- , Hydroxy-naphthyl- 1153
- , Hydroxy-naphthyl-, oxim 1154
- , [Hydroxy-naphthyl]- 1151, 1152, 1153
- , [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1152, 1153
- , [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazone 1152, 1153
- , [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]- 885
- , [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-, semicarbazone 885
- , Hydroxy-phenyl-mesityl- 1423
- , Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1423
- , [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]- 879
- , [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 879
- , Hydroxy-tetraphenyl- 1733, 1734
- , Hydroxy-triphenyl- 1670
- , [Methoxy-benzyl-phenyl]- 1398
- , [Methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1519
- , [Methoxy-naphthyl]- 1152, 1153
- , [Methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1396
- , [Methyl-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 885
- , Methyl-[(hydroxy-äthoxy)-biphenyl]- 1403

Butanon, Methyl-[(hydroxy-benzhydryl)-naphthyl]- 1723

- , Methyl-[hydroxy-benzyl-phenyl]- 1412
- , Methyl-[hydroxy-bibenzyl]- 1425
- , Methyl-[hydroxy-biphenyl]- 1402
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1158
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]-, oxim 1158
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]-, semicarbazone 1158
- , Methylmercapto-diphenyl- 1383
- , Methyl-[methoxy-benzyl-phenyl]- 1412
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1158
- , Nitro-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1376
- , Nitro-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1376
- , [Nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1382
- , Phenyl-[hydroxy-dimethyl-phenyl]- 1411
- , Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1387
- , Phenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazone 1388
- , *p*-Tolylsulfon-diphenyl- 1388
- , *p*-Tolylsulfon-triphenyl- 1669
- , Trihydroxy-tetraphenyl- vgl. 1274
- , Triphenyl-[methoxy-phenyl]- 1733
- Buten**, Acetoxy-oxo-phenyl- 816, 817
- , Äthoxy-oxo-phenyl- 815, 816
- , Äthoxy-oxo-*p*-tolyl- 839
- , Chlor-methoxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1547
- , Hydroxy-hydrazono-tetraphenyl- 1740
- , Hydroxy-hydroxyimino-tetraphenyl- 1739
- , Hydroxyimino-äthyl-[methoxy-phenyl]- 850
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 813
- , Hydroxyimino-propyl-[hydroxy-phenyl]- 862
- , Hydroxyimino-propyl-[methoxy-phenyl]- 863
- , Hydroxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- E III 7 3922
- , Hydroxy-oxo-diphenyl- 1488
- , Hydroxy-oxo-phenyl- 815, 816, 817
- , Hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1739
- , Hydroxy-oxo-*p*-tolyl- E III 7 3512
- , Hydroxy-semicarbazono-tetraphenyl- 1740
- , Methoxycarbonyloxy-oxo-phenyl- 816
- , Methoxycarbonyloxy-semicarbazono-phenyl- 817
- , Methoxy-hydroxyimino-bis-[trimethyl-phenyl]- 1547
- , Methoxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1546
- , Methoxy-oxo-phenyl- 815, 816
- , [Methoxy-phenyl]-formyl- 836, 837
- , Methyl-cyclopentyl-phenyl-[äthoxy-phenyl]- vgl. 1535

Buten, Methyl-cyclopentyl-phenyl-
[methoxy-phenyl]- vgl. 1535
—, Oxo-[acetoxy-phenyl]- 813
—, Oxo-[äthoxy-phenyl]- 811
—, Oxo-äthyl-[hydroxy-phenyl]- 850
—, Oxo-äthyl-[methoxy-phenyl]- 850
—, Oxo-[brom-hydroxy-phenyl]- 811, 812
—, Oxo-[butyloxy-phenyl]- 811
—, Oxo-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 814
—, Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1696
—, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 810, 812, 815
—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 812
—, Oxo-methyl-[hydroxy-phenyl]- 835
—, Oxo-methyl-[methoxy-methyl-phenyl]-
852
—, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 834,
835, 836, 837
—, Oxo-[nitro-methoxy-phenyl]- 814
—, Oxo-propyl-[hydroxy-phenyl]- 862
—, Oxo-propyl-[methoxy-phenyl]- 862
—, Oxo-[propyloxy-phenyl]- 811
—, Semicarbazono-äthyl-[methoxy-
phenyl]- 851
—, Semicarbazono-[hydroxy-phenyl]- 814
—, Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 814
—, Semicarbazono-methyl-[hydroxy-
phenyl]- 836
—, Semicarbazono-methyl-[methoxy-
phenyl]- 835, 836
—, Thiosemicarbazono-äthyl-[methoxy-
phenyl]- 851
—, Thiosemicarbazono-methyl-[hydroxy-
phenyl]- 836
—, Thiosemicarbazono-methyl-[methoxy-
phenyl]- 835
Butendiol, Diphenyl-[phenyl-anthryl]-
vgl. 1757
Butendisäure, Dimethyl-, methylester-
[phenyl-phenacyl-ester] 1321
Butendisäure-bis-[phenyl-phenacyl-ester]
1321
Butenol, *p*-Tolylsulfon-diphenyl- 1388
Butenon, Acetoxy-phenyl- 816, 817
—, [Acetoxy-phenyl]- 813
—, Äthoxy-phenyl- 815, 816
—, [Äthoxy-phenyl]- 811
—, Äthoxy-*p*-tolyl- 839
—, Äthyl-[hydroxy-phenyl]- 850
—, Äthyl-[methoxy-phenyl]- 850
—, Äthyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 850
—, Äthyl-[methoxy-phenyl]-,
semicarbazon 851
—, Äthyl-[methoxy-phenyl]-,
thiosemicarbazon 851
—, [Brom-hydroxy-phenyl]- 811, 812
—, [Butyloxy-phenyl]- 811
—, Chlor-methoxy-bis-[trimethyl-
phenyl]- 1547

Butenon, Chlor-methoxy-dimesityl- 1547
—, [Dibrom-hydroxy-phenyl]- 814
—, Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1696
—, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]-
E III 7 3922
—, Hydroxy-dimesityl- E III 7 3922
—, Hydroxy-diphenyl- 1488
—, Hydroxy-diphenyl-, semicarbazon
vgl. 1488
—, [Hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]- 875
—, [Hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]-,
semicarbazon 875
—, [Hydroxy-methyl-phenyl]- 837, 838, 839
—, [Hydroxy-methyl-phenyl]-,
semicarbazon 838
—, [Hydroxy-naphthyl]- 1333
—, Hydroxy-phenyl- E III 7 3497,
8 815, 816
—, [Hydroxy-phenyl]- 810, 812, 815
—, [Hydroxy-phenyl]-, semicarbazon 814
—, Hydroxy-tetraphenyl- 1739
—, Hydroxy-tetraphenyl-, hydrazon 1740
—, Hydroxy-tetraphenyl-, oxim 1739
—, Hydroxy-tetraphenyl-, semicarbazon 1740
—, Hydroxy-*p*-tolyl- E III 7 3513
—, Methoxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1546
—, Methoxy-bis-[trimethyl-phenyl]-,
oxim 1547
—, Methoxycarbonyloxy-phenyl- 816
—, Methoxycarbonyloxy-phenyl-,
semicarbazon 817
—, Methoxy-dimesityl- 1546
—, Methoxy-dimesityl-, oxim 1547
—, [Methoxy-naphthyl]- 1332
—, Methoxy-phenyl- 815, 816
—, [Methoxy-phenyl]- 812
—, [Methoxy-phenyl]-, oxim 813
—, [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 814
—, Methyl-[hydroxy-phenyl]- 835
—, Methyl-[hydroxy-phenyl]-,
semicarbazon 836
—, Methyl-[hydroxy-phenyl]-,
thiosemicarbazon 836
—, Methyl-[methoxy-methyl-phenyl]- 852
—, Methyl-[methoxy-phenyl]- 834, 835,
836, 837
—, Methyl-[methoxy-phenyl]-,
semicarbazon 835, 836
—, Methyl-[methoxy-phenyl]-,
thiosemicarbazon 835
—, [Nitro-methoxy-phenyl]- 814
—, Propyl-[hydroxy-phenyl]- 862
—, Propyl-[hydroxy-phenyl]-, oxim 862
—, Propyl-[methoxy-phenyl]- 862
—, Propyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 863
—, [Propyloxy-phenyl]- 811
Butensäure, Äthoxy-methyl-, [phenyl-
phenacyl-ester] 1326

- Butensäure**, Hydroxy-methyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1326
 —, Methoxy-, [phenyl-phenacyl-ester] 1325
 —, Methoxy-methyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1326
Butin, Hydroxy-oxo-bis-[brom-phenyl]- 1560
Butinon, Hydroxy-bis-[brom-phenyl]- 1560
Buttersäure, Äthyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1307
 —, Brom-, [phenyl-phenacyl-ester] 1305
 —, Dihydroxy-, [phenyl-phenacyl-ester] 1327
 —, Dimethyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1308
 —, Fluor-, [phenyl-phenacyl-ester] 1305
 —, Hydroxy-, [phenyl-phenacyl-ester] 1324
 —, Hydroxy-methoxy-, [phenyl-phenacyl-ester] 1327
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]-methylmercapto- 1112
 —, Methoxy-, [oxo-androstenylester] 907
 —, Methoxy-, [phenyl-phenacyl-ester] 1324
 —, Methyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1306
 —, Methyl-äthyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1309, 1310
 —, Methylmercapto-, [oxo-androstenylester] 907
 —, Trimethyl-, [phenyl-phenacyl-ester] 1310
Buttersäure-[phenyl-phenacyl-ester] 1305
Butyraldehyd, [Methoxy-benzyliden]- 836, 837
Butyrophenon, Brom-nitro-methoxy-diphenyl- 1668
 —, Hydroxy-benzyl- 1398
 —, Hydroxy-phenäthyl- 1409
 —, Hydroxy-phenyl- 1390
 —, Methoxy-benzyl- 1398
 —, Methoxy-cyclohexyl- 884
 —, Methoxy-cyclopentenyl- 1043
 —, Methoxy-cyclopentyl- 882
 —, Methoxy-[methyl-cyclopentyl]- 885

C

- Camphanon**, Oxy-phenyl- 1047
Campher, Hydroxy-naphthyl- 1544
 —, Hydroxy-phenyl- 1047
 —, [Hydroxy-phenyl]- 1048
 —, [Methoxy-benzyliden]- 1164
 —, [Methoxy-benzyliden]-, oxim 1165
Campospermonol 984
 —, Methyl- 984
Campospermonol-methyläther 984
Caprinsäure s. *Decansäure*

- Capronsäure** s. *Hexansäure*
Caprylsäure s. *Octansäure*
Carbamidsäure, Diäthyl-, [oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 1191
 —, Diäthyl-, [oxo-östratrienylester] 1191
 —, [Hydroxy-methyl-phenyl-pentinylden]-di-, diäthylester 1028
 —, Propyl-, [oxo-androstenylester] 902
Carbamidsäure-[oxo-androstenylester] 902, 926
 — [oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 902, 926
Carbinol, Benzyl-benzoyl- 1347
Carvacrol, Benzoyl- 1400
Cerin 1020
 —, Acetyl- 1021
 —, Methyl- 1020
 —, Methyl-, oxim 1021
Cerin-oxim 1021
Cetelaidinsäure-[phenyl-phenacyl-ester] 1316
Cetoleinsäure-[phenyl-phenacyl-ester] 1316
Cetstearolsäure-[phenyl-phenacyl-ester] 1317
Chalkon, Acetoxy- 1480
 —, Acetoxy-trimethyl- 1517
 —, Äthoxy- 1473, 1477
 —, Allyloxy-trimethyl- 1516
 —, Benzyloxy-methyl- 1491
 —, Brom-acetoxy-hexamethyl- 1545
 —, Brom-acetoxy-trimethyl- 1514, 1517
 —, Brom-äthoxy- 1478, 1479
 —, Brom-äthoxy-methyl- 1490
 —, Brom-benzyloxy- 1459
 —, Brom-benzyloxy-methyl- 1490, 1493
 —, Brom-hydroxy- 1458, 1459, 1470
 —, Brom-hydroxy-methyl- 1489
 —, Brom-jod-hydroxy- 1462
 —, Brom-methoxy- 1458, 1459, 1463, 1466, 1474, 1475, 1480
 —, Brom-methoxy-, oxim 1475
 —, Brom-methoxy-methyl- 1489, 1493
 —, Brom-methoxy-trimethyl- 1516
 —, Brom-nitro-hydroxy- 1470
 —, Brom-nitro-methoxy- 1467
 —, Butyloxy- 1473
 —, Chlor-äthoxy- 1478
 —, Chlor-benzyloxy-methyl- 1492
 —, Chlor-brom-benzyloxy- 1460
 —, Chlor-brom-hydroxy- 1459
 —, Chlor-brom-methoxy-methyl- 1493
 —, Chlor-dibrom-hydroxy- 1461, 1462, 1467
 —, Chlor-hydroxy- 1457, 1469, 1470
 —, Chlor-methoxy- 1465, 1478

Chalkon, Chlor-methoxy-methyl- 1492

- , Chlor-propyloxy- 1478
- , [Diäthoxy-äthoxy]- 1477
- , Dibrom-acetoxy- 1461
- , Dibrom-äthoxy-methyl- 1490
- , Dibrom-benzyloxy- 1460
- , Dibrom-benzyloxy-methyl- 1490
- , Dibrom-hydroxy- 1460, 1466, 1470
- , Dibrom-hydroxy-methyl- 1490, 1493
- , Dibrom-methoxy- 1461
- , Dibrom-methoxy-methyl- 1491, 1494
- , Dichlor-hydroxy- 1458
- , Dichlor-methoxy- 1474
- , Dichlor-methoxy-methyl- 1492
- , Dinitro-hydroxy- 1462
- , Hydroxy- E III 7 3834, 3838, 8 1456, 1463, 1464, 1468, 1471
- , Hydroxy-, [amino-äthylimin] 1469
- , Hydroxy-hexamethyl- E III 7 3918
- , Hydroxy-methyl- E III 7 3866, 8 1489
- , Hydroxy-methyl-isopropyl- 1534
- , Hydroxy-tetramethyl- E III 7 3907
- , Hydroxy-trimethyl- E III 7 3890, 3892, 3896
- , Isopropyloxy- 1473
- , Methoxy- 1456, 1463, 1464, 1468, 1471, 1472, 1476, 1480
- , Methoxy-, [acetyl-oxim] 1474
- , Methoxy-, oxim 1457, 1463, 1469, 1471, 1473
- , Methoxycarbonyloxy- 1477
- , Methoxy-dimethyl- 1503
- , Methoxy-isopropyl- 1511, 1512
- , Methoxy-methyl- 1488, 1491, 1494
- , Methoxy-methyl-isopropyl- 1534
- , Methoxy-phenyl- 1691
- , Methoxy-tetramethyl-, imin 1533
- , Methoxy-trimethyl- 1512, 1513, 1515, 1516
- , Methoxy-trimethyl-, imin 1513
- , Nitro-hydroxy- 1462
- , Nitro-methoxy- 1467, 1476
- , Nitro-methoxy-trimethyl- 1514, 1517
- , [Nitro-phenylmercapto]- 1476
- , Phenylsulfon- 1479
- , Propyloxy- 1473
- , *p*-Tolylsulfon- 1480
- , Tribrom-hydroxy- 1462
- , Trichlor-hydroxy- 1458
- , Triphenylmethoxy-trimethyl- 1517
- , Trityloxy-trimethyl- 1517

Chalkon-dibromid, Brom-methoxy- 1345

- , Methoxy- 1346

Chloroschwefligsäure-[oxo-diphenyl]-äthylester] 1281

- Choladienon**, Acetoxy-diphenyl- 1711, 1713
- , Brom-acetoxy-diphenyl- 1712

Choladienon, Hydroxy-diphenyl- 1712**Cholanon**, Acetoxy-phenyl- 1442

- , Brom-acetoxy-phenyl- 1443
- , Hydroxy-phenyl- 1441
- , Hydroxy-phenyl-, semicarbazon 1442
- , Jod-acetoxy-phenyl- 1443

Cholenal, Acetoxy- 983

- , Formyloxy- 983
- , Hydroxy- 983

Cholenon, Acetoxy- 982

- , Acetoxy-, semicarbazon 982
- , Acetoxy-chlormethyl- 986
- , Acetoxy-diphenyl- 1703
- , Acetoxy-methyl- 985
- , Acetoxy-methyl-, oxim 985
- , Acetoxy-methyl-, semicarbazon 986
- , Acetoxy-phenyl- 1555
- , Brom-acetoxy-diphenyl- vgl. 1702
- , Formyloxy-phenyl- 1555
- , Hydroxy- 981
- , Hydroxy-diphenyl- 1702, 1703
- , Hydroxy-methyl- 985
- , Hydroxy-methyl-, oxim 985
- , Hydroxy-methyl-, semicarbazon 986
- , Hydroxy-phenyl- 1554

Cholestadienon, Acetoxy- 1079, 1080, 1081, 1082

- , Acetoxy-äthyl- 1085, 1086
- , Acetoxy-äthyl-, semicarbazon 1086
- , Acetoxy-methyl- 1083, 1084, 1085
- , Äthoxy- 1081
- , Äthoxy-methyl- 1083
- , Benzyloxy- 1082
- , Hydroxy-äthyl- 1085
- , Hydroxy-methyl- 1084
- , Methoxy- 1080

Cholestanon, [Hydroxy-benzyl]- 1445**Cholestatrienon**, Acetoxy-äthyl- 1218

- , Acetoxy-methyl- 1217
- , Methoxy- 1214

Cholesten, [Hydroxyimino-diphenyl]-äthoxy]- 1285

- , [Oxo-diphenyl-äthoxy]- 1280
- , [Semicarbazono-diphenyl-äthoxy]- 1286

Cholestenal, Acetoxy-trimethyl- 1015

- , Acetoxy-trimethyl-, oxim 1015

Cholestenon, Acetoxy- 991, 993, 994, 996, 998, 1000, 1004, 1005, 1006

- , Acetoxy-, oxim 1002, 1005
- , Acetoxy-, semicarbazon 1002
- , Acetoxy-äthyl- 1009, 1010
- , Acetoxy-äthyl-, oxim 1011
- , Acetoxy-äthyl-, semicarbazon 1010
- , Acetoxy-methyl- 1007, 1008
- , Acetoxy-methyl-, semicarbazon 1008
- , Acetoxy-trimethyl- 1014
- , Äthoxy- 994
- , Äthylmercapto- 1002

Cholestenon, Äthylmercapto-, oxim 1003

- , Äthylsulfon- 1003
- , Brom-acetoxy- 997
- , Brom-äthoxy- 995, 996
- , Brom-hydroxy- 997
- , Brom-methoxy- 995
- , Hydroxy- 992, 993, 996, 998, 1003, 1004, 1006
- , Hydroxy-, oxim 1002
- , Hydroxy-, semicarbazon 992, 995, 1005
- , Hydroxy-methyl- 1008
- , Hydroxy-trimethyl- 1014
- , Methoxy- 996, 999
- , Triphenylmethoxy- 999
- , Trityloxy- 999

Cholesterin, Desyl- 1280

- , [Hydroxyimino-diphenyl-äthyl]- 1285
- , [Oxo-diphenyl-äthyl]- 1280
- , [Semicarbazono-diphenyl-äthyl]- 1286

Chroman, Hydroxy-diphenyl- 1661

- , Hydroxy-methyl-triphenyl-
 p-tolyl- 1754
- , Hydroxy-phenyl- 1342
- , Hydroxy-triphenyl- 1731

Chromanol, Diphenyl- 1661

- , Methyl-triphenyl-*p*-tolyl- 1754
- , Phenyl- 1342
- , Tetrabrom-phenyl- 1344
- , Triphenyl- 1731

Chromen, Hydroxy-diphenyl- 1689

- , Hydroxy-methyl-diphenyl-*p*-tolyl- 1740

Chromenol, Diphenyl- 1689

- , Methyl- 810
- , Methyl-diphenyl-*p*-tolyl- 1740
- , Phenäthyl- 1502
- , Phenyl- 1456
- , [Phenyl-propyl]- 1510
- , Styryl- 1570
- , *p*-Tolyl- 1489

Chrysen, Acetoxy-acetyl- 1689

- , Acetoxy-oxo-dimethyl-hexadecahydro- 936
- , Acetoxy-oxo-methyl-dodecahydro- 1202
- , Acetoxy-oxo-trimethyl-hexadecahydro- 944
- , Brom-acetoxy-oxo-trimethyl-hexadecahydro- 945
- , Formyloxy-oxo-methyl-hexadecahydro- 889
- , Formyloxy-semicarbazono-methyl-hexadecahydro- 890
- , Hydroxy-hydroxyimino-hexahydro- 1583
- , Hydroxy-hydroxyimino-methyl-dodecahydro- 1203
- , Hydroxy-hydroxyimino-trimethyl-hexadecahydro- 945

Chrysen, Hydroxy-oxo-dimethyl-hexadecahydro- 935, 936

- , Hydroxy-oxo-hexahydro- 1583
- , Hydroxy-oxo-methyl-dodecahydro- 1201
- , Hydroxy-oxo-methyl-hexadecahydro- 889
- , Hydroxy-oxo-methyl-octahydro- 1536, 1537
- , Hydroxy-oxo-octahydro- 1519
- , Hydroxy-oxo-trimethyl-hexadecahydro- 944, 945
- , Hydroxy-semicarbazono-methyl-hexadecahydro- 890
- , Methoxy-hydroxyimino-hexahydro- 1583
- , Methoxy-oxo-decahydro- 1414
- , Methoxy-oxo-hexahydro- 1583
- , Methoxy-oxo-methyl-dodecahydro- 1202
- , Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1593
- , Methoxy-oxo-methyl-octahydro- 1537, 1538
- , Methoxy-oxo-octahydro- 1520
- , Methoxy-semicarbazono-methyl-hexahydro- 1593
- , Methoxy-semicarbazono-methyl-octahydro- 1537

Chrysenon, Hydroxy-hexahydro- 1519

- , Hydroxy-methyl-hexahydro- 1536, 1537
- , Hydroxy-tetrahydro- 1583
- , Hydroxy-tetrahydro-, oxim 1583
- , Methoxy-hexahydro- 1520
- , Methoxy-methyl-hexahydro- 1537, 1538
- , Methoxy-methyl-tetrahydro- 1593
- , Methoxy-methyl-tetrahydro-, semicarbazon 1593
- , Methoxy-octahydro- 1414
- , Methoxy-tetrahydro- 1583
- , Methoxy-tetrahydro-, oxim 1583

Cinnamalaceton s. *Aceton*,
*Cinnamal-***Citrat**, Tris-[phenyl-phenacyl]- 1330 **α -Citaurin** 1601 **β -Citaurin** 1599 **α -Citaurin-oxim** 1601 **β -Citaurin-oxim** 1600 **β -Citaurin-semicarbazon** 1600**Citronellsäure**-[phenyl-phenacylester] 1314**Citronensäure**-tris-[phenyl-phenacylester] 1330**Crotonophenon**, Acetoxy- 816

- , Äthoxy- 816
- , Äthoxy-methyl- 839
- , Hydroxy- 815, 816
- , Hydroxy-methyl- 838, 839
- , Methoxy- 816
- , Methoxycarbonyloxy- 816
- , Methoxycarbonyloxy-, semicarbazon 817
- , Methoxy-dimethyl- 852
- , Methoxy-methyl- 837

Crotonsäure, Äthoxy-methyl-, [phenyl-phenacylester] 1326
 —, Hydroxy-methyl-, [phenyl-phenacylester] 1326
 —, Methoxy-, [phenyl-phenacylester] 1325
 —, Methoxy-methyl-, [phenyl-phenacylester] 1326
p-Cumaraldehyd 801
p-Cuminoin 1427
Cupron 1283
3.5-Cyclo-androstanon, Acetoxy- 933, 935
 —, Hydroxy- 933, 934
 —, Hydroxy-, oxim 935
 —, Hydroxy-, semicarbazon 935
 —, Methoxy- 934
Cyclobutanetrol, Tetraphenyl- vgl. 1274
3.5-Cyclo-cholestanol, Methoxy- vgl. 1007
3.5-Cyclo-cholestanon, Methoxy- 1006
3.5-Cyclo-cyclopenta[a]phenanthren, Acetoxy-oxo-dimethyl-hexadecahydro- 933, 935
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-hexadecahydro- 935
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-hexadecahydro- 933, 934
 —, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-hexadecahydro- 935
 —, Methoxy-dimethyl-acetyl-hexadecahydro- 968
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-dimethyl-hexyl]-hexadecahydro- 1006
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]-hexadecahydro- 977
 —, Methoxy-dimethyl-[semicarbazono-isopropyl]-hexadecahydro- 977
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-hexadecahydro- 934
3.5-Cyclo-23.24-dinor-cholanal, Methoxy- 977
 —, Methoxy-, semicarbazon 977
21.24-Cyclo-euphadienon, Acetoxy- 1222
 —, Hydroxy- 1222
21.24-Cyclo-euphenon, Acetoxy- 1090
 —, Hydroxy- 1090
3.5-Cyclo-gonan, Hydroxy-oxo-dimethyl- 933, 934
 —, Methoxy-dimethyl-acetyl- 968
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-dimethyl-hexyl]- 1006
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]- 977
Cycloheptan, Oxo-[methoxy-phenyl]- 865
 —, Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 865
Cyclohepta[de]naphthalin, Methoxy-oxo-tetrahydro- 1339

Cyclohepta[de]naphthalin, Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 1339
Cyclohepta[de]naphthalinon, Methoxy-dihydro- 1339
 —, Methoxy-dihydro-, semicarbazon 1339
Cycloheptanon, [Methoxy-phenyl]- 865
 —, [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 865
Cyclohepta[a]phenanthren, Hydroxy-oxo-methyl-dodecahydro- 1205
Cyclohexadien, Acetoxy-oxo-phenyl- 1122
 —, Hydroxy-oxo-[dimethyl-butenyliden]- 851
 —, Hydroxy-oxo-phenyl- 1121
 —, Hydroxy-oxo-tetramethyl-phenyl- 1161
 —, Methoxy-benzyl-[tetramethyl-benzoyl]- 1626
 —, Methoxy-benzyl-[trimethyl-benzoyl]- 1625
 —, Methoxy-oxo-benzhydryliden- 1646
 —, Oxo-methyl-[hydroxy-benzhydryl]-benzhydryliden- 1754
Cyclohexadienon, Acetoxy-phenyl- 1122
 —, Brom-methyl-[brom-hydroxy-methyl-benzhydryliden]- 1666
 —, Brom-methyl-isopropyl-[brom-hydroxy-methyl-isopropyl-benzhydryliden]- 1681
 —, Dibrom-[dibrom-äthoxy-benzhydryliden]- 1645
 —, Dibrom-[dibrom-hydroxy-benzhydryliden]- 1645
 —, Dimethyl-[hydroxy-dimethyl-benzyliden]- 1402
 —, [Hydroxy-benzhydryliden]- 1644
 —, Hydroxy-[dimethyl-butenyliden]- 851
 —, Hydroxy-phenyl- 1121
 —, Hydroxy-tetramethyl-phenyl- 1161
 —, Methoxy-benzhydryliden- 1646
 —, [Methoxy-benzhydryliden]- 1645
 —, Methyl-[hydroxy-benzhydryl]-benzhydryliden- 1754
 —, Methyl-[hydroxy-methyl-benzhydryliden]- 1665, 1666
 —, Methyl-isopropyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-benzhydryliden]- 1681
 —, [Nitro-hydroxy-benzhydryliden]- 1646
Cyclohexadien-sulfonsäure, Hydroxy-[hydroxy-benzhydryliden]- vgl. 1645
 —, Hydroxy-methoxy-benzhydryliden- vgl. 1646
Cyclohexan, Acetoxy-oxo-dibenzyliden- 1622
 —, Hydroperoxy-oxo-äthyl-diphenyl- 1543
 —, Hydroperoxy-oxo-methyl-benzhydryl-benzyliden- 1711
 —, Hydroxyimino-methyl-[methoxy-phenyl]- 867

Cyclohexan, [Hydroxy-phenyl]-acetyl- 877

- , [Hydroxy-phenyl]-butyryl- 885
- , [Hydroxy-phenyl]-propionyl- 881
- , [Methoxy-phenyl]-formyl- 866
- , Methyl-[hydroxy-phenyl]-propionyl- 885
- , Oxo-[äthoxy-äthyl]-phenyl- 876
- , Oxo-benzyliden-[methoxy-benzyliden]- 1622
- , Oxo-hydroxy-phenyl- 854
- , Oxo-[methoxy-benzyliden]-[methyl-benzyliden]- 1623
- , Oxo-methyl-benzyliden-[methoxy-benzyliden]- 1624
- , Oxo-methyl-isopropyliden-[methoxy-benzyliden]- 1162
- , Oxo-methyl-isopropyl-[methoxy-benzyl]- 888
- , Oxo-methyl-[methoxy-benzyliden]-[methyl-benzyliden]- 1624
- , Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 867
- , Semicarbazono-[äthoxy-äthyl]-phenyl- 876
- , [Semicarbazono-äthyl]-[hydroxy-phenyl]- 877
- , [Semicarbazono-butyl]-[hydroxy-phenyl]- 885
- , Semicarbazonomethyl-[methoxy-phenyl]- 866
- , Semicarbazono-methyl-[methoxy-phenyl]- 867
- , [Semicarbazono-propyl]-[hydroxy-phenyl]- 881

Cyclohexan-carbaldehyd, [Methoxy-phenyl]- 866

- , [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 866

Cyclohexanon, Acetoxy-dibenzyliden- 1622

- , [Äthoxy-äthyl]-phenyl- 876
- , [Äthoxy-äthyl]-phenyl-, semicarbazon 876
- , [Äthyl-(hydroxy-phenyl)-butyl]- 888
- , [Äthyl-(methoxy-phenyl)-butyl]- 888
- , [Äthyl-(methoxy-phenyl)-butyl]-, semicarbazon 889
- , Benzyliden-[methoxy-benzyliden]- 1622
- , [Dinitro-hydroxy-benzyliden]- 1033
- , Hydroperoxy-äthyl-diphenyl- 1543
- , Hydroperoxy-methyl-benzhydryl-benzyliden- 1711
- , Hydroxy-phenyl- 854
- , [Hydroxy-phenyl]- vgl. 853
- , [Methoxy-benzyliden]- 1033
- , [Methoxy-benzyliden]-, oxim 1034
- , [Methoxy-benzyliden]-[methyl-benzyliden]- 1623
- , [Methoxy-methyl-phenyl]- 866
- , [Methoxy-methyl-phenyl]-, semicarbazon 866

Cyclohexanon, [Methoxy-phenyl]- 853

- , [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 853
- , Methyl-benzyliden-[methoxy-benzyliden]- 1624
- , Methyl-[hydroxy-benzyliden]- 1038
- , Methyl-isopropyliden-[methoxy-benzyliden]- 1162
- , Methyl-isopropyl-[methoxy-benzyl]- 888
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]- 1037
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]-, oxim 1037
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]-, semicarbazon 1037
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]-[methyl-benzyliden]- 1624
- , Methyl-[methoxy-phenyl]- 867
- , Methyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 867
- , Methyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 867

Cyclohexen, Acetoxy-dimethyl-phenyl-benzoyl- 1595, 1596

- , Äthoxy-oxo-phenyl- 1030
- , Äthylmercapto-oxo-phenyl- 1030
- , Benzylloxy-oxo-phenyl- 1030
- , Butylloxy-oxo-phenyl- 1030
- , Chlor-oxo-[methoxy-phenyl]- 1029
- , Hydroxy-dimethyl-phenyl-benzoyl- 1595
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Hydroxyimino-methyl-[methoxy-phenyl]- 1035
- , Hydroxy-methyl-triphenyl-benzoyl- 1746
- , Hydroxy-methyl-tri-*p*-tolyl-*p*-toluoyl- 1747
- , Hydroxy-oxo-phenyl- E III 7 3613
- , Hydroxy-phenyl-di-*p*-tolyl-benzoyl- 1746
- , Hydroxy-triphenyl-benzoyl- 1745
- , Hydroxy-triphenyl-*p*-toluoyl- 1745
- , Isopropylloxy-oxo-phenyl- 1030
- , Methoxy-oxo-phenyl- 1029
- , Methyl-äthyl-[methoxy-phenyl]-propionyl- 1052
- , Oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1710
- , Oxo-[hydroxy-phenyl]- 1029
- , Oxo-[methoxy-phenyl]- 1029
- , Oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 1034, 1035
- , Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1580
- , Propylloxy-oxo-phenyl- 1030
- , Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 1029

Cyclohexenon, Äthoxy-phenyl- 1030

- , [Äthyl-(hydroxy-phenyl)-butyl]- 1051

Cyclohexanon, Äthylmercapto-phenyl- 1030

- , Benziloxy-phenyl- 1030
- , [Brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Butyloxy-phenyl- 1030
- , Chlor-[methoxy-phenyl]- 1029
- , [Chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1710
- , Hydroxy-phenyl- E III 7 3613
- , [Hydroxy-phenyl]- 1029
- , Isopropoxy-phenyl- 1030
- , Methoxy-phenyl- 1029
- , [Methoxy-phenyl]- 1029
- , [Methoxy-phenyl]-, semicarbazone 1029
- , [Methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1587
- , [Methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-, oxim 1587
- , Methyl-[methoxy-phenyl]- 1034, 1035
- , Methyl-[methoxy-phenyl]-, azin 1034
- , Methyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1035
- , Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1580
- , Propyloxy-phenyl- 1030

21.24-Cyclo-lanostadienon, Acetoxy- 1222

- , Hydroxy- 1222

21.24-Cyclo-lanostenon, Acetoxy- 1090

- , Hydroxy- 1090
- Cycloocten**, Acetoxy-oxo-diphenyl- 1594
- , Hydroxy-oxo-diphenyl- vgl. 1594
- Cyclooctenon**, Acetoxy-diphenyl- 1594
- , Hydroxy-diphenyl- vgl. 1594

Cyclopent[*a*]acenaphthylen, Hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- 1742**Cyclopent[*a*]acenaphthyleneon**, Hydroxy-diphenyl-dihydro- 1742**Cyclopenta[*a*]chrysen**, Acetoxy-hexamethyl-acetyl-eicosahydro- 1013

- , Acetoxy-hexamethyl-[formyl-vinyl]-eicosahydro- 1107
- , Acetoxy-hexamethyl-[oxo-isopropyl]-eicosahydro- 1022
- , Acetoxy-hexamethyl-[semicarbazonomethyl-vinyl]-eicosahydro- 1107
- , Acetoxy-oxo-heptamethyl-methylen-octadecahydro- 1221
- , Acetoxy-pentamethyl-isopropenyl-formyl-eicosahydro- 1106
- , Acetoxy-pentamethyl-semicarbazonomethyl-isopropenyl-eicosahydro- 1106
- , Hydroxy-hexamethyl-acetyl-eicosahydro- 1012
- , Hydroxy-hexamethyl-[formohydroximoyl-vinyl]-eicosahydro- 1107

Cyclopenta[*a*]chrysen, Hydroxy-hexamethyl-[formyl-vinyl]-eicosahydro- 1106

- , Hydroxy-hexamethyl-[hydroxyimino-isopropyl]-eicosahydro- 1023
- , Hydroxy-hexamethyl-[oxo-isopropyl]-eicosahydro- 1022
- , Hydroxy-pentamethyl-isopropenyl-formyl-eicosahydro- 1105
- , Oxo-pentamethyl-hydroxymethyl-isopropenyl-eicosahydro- 1105
- , Oxo-pentamethyl-nitryloxymethyl-isopropyl-eicosahydro- 1021

Cyclopentadien, Oxo-triphenyl-[methoxy-phenyl]- 1748, 1749**Cyclopentadienon**, Triphenyl-[methoxy-phenyl]- 1748, 1749**Cyclopentan**, Hydroxy-oxo-naphthyl- 1372

- , Oxo-methyl-[hydroxy-benzyl]- 869
- , Oxo-methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1390
- , Oxo-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1390
- , Semicarbazono-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1391
- , Trimethyl-[hydroxy-benzhydryl]-benzoyl- 1701

Cyclopenta[*a*]naphthalin, Acetoxy-oxo-dihydro- 1255

- , Hydroxy-oxo-dihydro- 1254
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-hexahydro- 1046
- , Hydroxy-oxo-methyl-hexahydro- 1042
- , Methoxy-oxo-benzyliden-dihydro- 1688
- , Methoxy-oxo-dihydro- 1254, 1255
- , Methoxy-oxo-dimethyl-hexahydro- 1047
- , Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1043
- , Methoxy-oxo-tetrahydro- vgl. 1150
- , Methoxy-semicarbazono-dihydro- 1255
- , Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 1150
- , Oxo-methyl-[methoxy-benzyliden]-dihydro- 1694

Cyclopenta[*a*]naphthalinon, Acetoxy-dihydro- 1255

- , Hydroxy-dihydro- 1254
- , Hydroxy-dimethyl-hexahydro- 1046
- , Hydroxy-methyl-hexahydro- 1042
- , Methoxy-benzyliden-dihydro- 1688
- , Methoxy-dihydro- 1254, 1255
- , Methoxy-dihydro-, semicarbazone 1255
- , Methoxy-dimethyl-hexahydro- 1047
- , Methoxy-methyl-hexahydro- 1043
- , Methoxy-tetrahydro-, semicarbazone 1150
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]-dihydro- 1694

Cyclopentanon, [Hydroxy-benzyl]- 854

- , [Hydroxy-benzyl]-, oxim 854
- , Hydroxy-naphthyl- 1372
- , [Hydroxy-naphthyl]- 1372
- , [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazone 1372
- , [Hydroxy-phenäthyl]- 867
- , [Hydroxy-phenyl]- 839

Cyclopentanon, [(Hydroxy-phenyl)-propyl]-

- 878
- , [Methoxy-benzyl]- 854
- , [Methoxy-benzyl]-, oxim 854
- , [Methoxy-benzyl]-, semicarbazon 854
- , [Methoxy-phenäthyl]- 868
- , [Methoxy-phenäthyl]-, oxim 868
- , [Methoxy-phenäthyl]-, semicarbazon 868
- , [Methoxy-phenyl]- 839, 840
- , [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 839, 840
- , [(Methoxy-phenyl)-propyl]- 878
- , [(Methoxy-phenyl)-propyl]-, semicarbazon 878, 879
- , Methyl-[chlor-methoxy-naphthyl]- 1518
- , Methyl-[hydroxy-benzyl]- 869
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1390
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1390
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1391

Cyclopenta[α]phenanthren,

- Acetoxyacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 904
- , Acetoxy-acetylhydrazono-dimethyl-tetradecahydro- 928
- , Acetoxy-diacetylhydrazono-dimethyl-tetradecahydro- 928
- , Acetoxy-diäthylmercapto-dimethyl-tetradecahydro- 930
- , Acetoxy-dibenzylmercapto-dimethyl-tetradecahydro- 930
- , Acetoxy-dimethyl-acetohydroximoyl-dodecahydro- 1071
- , Acetoxy-dimethyl-acetohydroximoyl-tetradecahydro- 957, 965
- , Acetoxy-dimethyl-acetonyliden-tetradecahydro- 1076
- , Acetoxy-dimethyl-acetonyl-tetradecahydro- 970
- , Acetoxy-dimethyl-acetyl-decahydro- 1209
- , Acetoxy-dimethyl-acetyl-dodecahydro- 1065, 1070, 1072
- , Acetoxy-dimethyl-[acetylhydrazono-äthyl]-tetradecahydro- 958
- , Acetoxy-dimethyl-acetyl-tetradecahydro- 953, 961, 964
- , Acetoxy-dimethyl-bromacetyl-tetradecahydro- 966
- , Acetoxy-dimethyl-[brom-oxo-methyl-phenyl-butyl]-hexadecahydro- 1443
- , Acetoxy-dimethyl-*tert*-butyl-acetyl-tetradecahydro- 987
- , Acetoxy-dimethyl-butyryl-tetradecahydro- 978
- , Acetoxy-dimethyl-[chlor-acetonyl]-tetradecahydro- 970

- Cyclopenta[α]phenanthren, Acetoxy-**
- dimethyl-chloracetyl-tetradecahydro- 959
- , Acetoxy-dimethyl-[chlor-oxo-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 990
- , Acetoxy-dimethyl-[chlor-oxo-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 986
- , Acetoxy-dimethyl-cinnamoyl-hexadecahydro- 1552
- , Acetoxy-dimethyl-cinnamoyl-tetradecahydro- 1598
- , Acetoxy-dimethyl-[diacetylhydrazono-äthyl]-tetradecahydro- 959
- , Acetoxy-dimethyl-[diacetylhydrazono-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 989
- , Acetoxy-dimethyl-formyl-tetradecahydro- 943
- , Acetoxy-dimethyl-[hydroxyimino-dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1005
- , Acetoxy-dimethyl-[hydroxyimino-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 989
- , Acetoxy-dimethyl-[hydroxyimino-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 985
- , Acetoxy-dimethyl-isopropyl-acetyl-tetradecahydro- 984
- , Acetoxy-dimethyl-jodacetyl-tetradecahydro- 960
- , Acetoxy-dimethyl-[jod-oxo-methyl-phenyl-butyl]-hexadecahydro- 1443
- , Acetoxy-dimethyl-[methyl-hexanoyl]-tetradecahydro- 991
- , Acetoxy-dimethyl-[methyl-valeryl]-tetradecahydro- 986
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-äthyliden]-tetradecahydro- 1071
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1004
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]-tetradecahydro- 972
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-butyl]-tetradecahydro- 982, 983
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 987, 988
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 985
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]-hexadecahydro- 1439
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]-tetradecahydro- 1553
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]-hexadecahydro- 1442
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]-tetradecahydro- 1555

- Cyclopenta[α]phenanthren**, Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-heptenyl]-tetradecahydro- 1602
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-propyl]-hexadecahydro- 1440
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-propyl]-tetradecahydro- 979
- , Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-(trimethyl-phenyl)-äthyl]-tetradecahydro- 1556
- , Acetoxy-dimethyl-[phenyl-propionyl]-tetradecahydro- 1551
- , Acetoxy-dimethyl-propionyl-tetradecahydro- 970
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazono-äthyliden]-tetradecahydro- 1072
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazono-äthyl]-tetradecahydro- 959, 966
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazono-isopropyl]-tetradecahydro- 973
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazonomethyl-butyl]-tetradecahydro- 982
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazonomethyl-hexyl]-tetradecahydro- 988, 990
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazonomethyl-pentyl]-tetradecahydro- 986
- , Acetoxy-dimethyl-[semicarbazonomethyl-propyl]-tetradecahydro- 980
- , Acetoxy-hydroxyimino-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-hexadecahydro- 1011
- , Acetoxy-hydroxyimino-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1002
- , Acetoxy-hydroxyimino-dimethyl-tetradecahydro- 891, 913, 914, 927
- , Acetoxy-methyl-acetyl-decahydro- 1206
- , Acetoxy-methyl-[oxo-methyl-propyl]-decahydro- 1211
- , Acetoxy-oxo-decahydro- vgl. 1166
- , Acetoxy-oxo-dihydro- 1615
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-äthiny]-tetradecahydro- 1207
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-äthyliden-hexadecahydro- 967
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-benzyliden-hexadecahydro- 1549
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-benzyliden-tetradecahydro- 1597, 1598
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-benzyl-tetradecahydro- 1548
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[brom-äthyliden]-hexadecahydro- 967
- Cyclopenta[α]phenanthren**, Acetoxy-oxo-dimethyl-[brommethyl-diphenyl-butadienyl]-hexadecahydro- 1712
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-sec-butyliden-tetradecahydro- 1079
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-dodecahydro- 1218
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-hexadecahydro- 1010
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-tetradecahydro- 1085, 1086
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexyl]-tetradecahydro- 1009, 1010
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1079, 1080, 1081, 1082
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 991, 993, 994, 996, 998, 1000, 1005, 1006
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1054, 1055, 1056, 1057, 1058
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-isopropyliden-tetradecahydro- 1076
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butadienyl]-hexadecahydro- 1711, 1713
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butenyl]-hexadecahydro- 1702, 1703
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-methylen-tetradecahydro- 1064
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 890, 895, 912, 913, 921, 932, 933
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexenyl]-dodecahydro- 1217
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexenyl]-tetradecahydro- 1084
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1083, 1085
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1007, 1008
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-vinyl-hexadecahydro- 968
- , Acetoxy-oxo-dimethyl-vinyl-tetradecahydro- 1068, 1073
- , Acetoxy-oxo-hexahydro- 1510
- , Acetoxy-oxo-methyl-decahydro- 1186, 1199
- , Acetoxy-oxo-methyl-dihydro- 1620
- , Acetoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1527
- , Acetoxy-oxo-methyl-octahydro- 1414, 1417, 1420

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Acetoxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1584

—, Acetoxy-oxo-pentamethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1014

—, Acetoxy-oxo-trimethyl-tetradecahydro- 938, 940

—, Acetoxy-pentamethyl-[methyl-formohydroximoyl-hexyl]-tetradecahydro- 1015

—, Acetoxy-pentamethyl-[methyl-formyl-hexyl]-tetradecahydro- 1015

—, Acetoxy-pentamethyl-[oxo-isopropyl-cyclopentyl]-tetradecahydro- 1090

—, Acetoxy-pentamethyl-[oxo-isopropyliden-cyclopentyl]-tetradecahydro- 1222

—, [Acetoxy-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 906

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-tetradecahydro- 1086

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexyl]-tetradecahydro- 1010

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1002

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-dodecahydro- 1054

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-tetradecahydro- 910, 929

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1008

—, Acetoxy-semicarbazono-dimethyl-vinyl-tetradecahydro- 1069

—, Acetoxy-semicarbazono-methyl-decahydro- 1196

—, Acetoxy-semicarbazono-trimethyl-tetradecahydro- 939, 941

—, Acetoxy-trimethyl-acetohydroximoyl-tetradecahydro- 975

—, Acetoxy-trimethyl-acetyl-dodecahydro- 1077

—, Acetoxy-trimethyl-acetyl-tetradecahydro- 974, 976

—, Acetoxy-trimethyl-bromacetyl-tetradecahydro- 977

—, Acetoxy-trimethyl-chloracetyl-tetradecahydro- 977

—, Acetoxy-trimethyl-[semicarbazono-äthyl]-dodecahydro- 1077

—, Äthoxyacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 903

—, Äthoxycarbonyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1190

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Äthoxy-oxo-dimethyl-benzyliden-dodecahydro- 1626

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-decahydro- 1204

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1081

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 994

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1055

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 891

—, Äthoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1083

—, Äthoxy-oxo-methyl-decahydro- 1184

—, Äthoxy-oxo-octahydro- 1404

—, [Äthoxy-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 906

—, Äthylmercaptoacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 904

—, Äthylmercapto-hydroxyimino-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1003

—, Äthylmercapto-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1002

—, [Äthylmercapto-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 906

—, Äthylsulfon-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1003

—, Allyoxy-oxo-methyl-decahydro- 1184

—, Benzylmercaptoacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 905

—, Benzylmercapto-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1056

—, Benzylloxy-dimethyl-acetyl-dodecahydro- 1065

—, Benzylloxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]-tetradecahydro- 971

—, Benzylloxy-dimethyl-[semicarbazono-isopropyl]-tetradecahydro- 973

—, Benzylloxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1082

—, Benzylloxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1056

—, Benzylloxy-oxo-methyl-decahydro- 1184

—, Benzylloxy-oxo-methyl-hexahydro- 1527

—, Brom-acetoxy-dimethyl-jodacetyl-tetradecahydro- 961

—, Brom-acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 997

—, Brom-acetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 910, 911, 929

—, Brom-acetoxy-oxo-methyl-decahydro- 1196

—, Brom-äthoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 995

—, Brom-hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 997

Cyclopenta[α]phenanthren, Brom-methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 995

—, [Brom-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 898

—, Butenoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 899

—, Butyloxyacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 903

—, Butyryloxy-dimethyl-acetyl-dodecahydro- 1066

—, Butyryloxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1054

—, Butyryloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 898

—, Butyryloxy-oxo-methyl-decahydro- 1187

—, Carbamoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 902, 926

—, Chloracetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 897

—, Chlorcarbonyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 902, 925

—, Chlorcarbonyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1190

—, Chlor-methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1530

—, Cinnamyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1185

—, Cyclohexyloxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1056

—, Decanoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 899

—, Decanoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1189

—, Diäthoxyphosphinyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 909

—, [Diäthylamino-äthoxy]-oxo-methyl-decahydro- 1192

—, Dibrom-acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]-hexadecahydro- 1440

—, Dichloracetoxy-hydroxyimino-dimethyl-tetradecahydro- 927

—, Dichloracetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 924

—, Dimethoxyphosphinyloxy-hydroxyimino-dimethyl-tetradecahydro- 909

—, Dimethoxyphosphinyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 909

—, Dimethyl-acetoxyacetyl-tetradecahydro- 946

—, [Dimethylamino-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 908

—, [Dimethyl-butyryloxy]-oxo-methyl-decahydro- 1188

—, Dinitro-hydroxy-oxo-methyl-decahydro- 1198

—, Formyloxy-dimethyl-[oxo-methyl-butyl]-tetradecahydro- 983

Cyclopenta[α]phenanthren, Formyloxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]-tetradecahydro- 1555

—, Formyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 895, 921

—, Heptanoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1188

—, Hexanoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1188

—, [Hydroxy-äthylmercapto]-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1057

—, Hydroxy-bis-carboxymethylmercapto-dimethyl-tetradecahydro- 930

—, Hydroxy-carboxymethoxyimino-methyl-decahydro- 1194

—, Hydroxy-dibenzylmercapto-dimethyl-tetradecahydro- 930

—, Hydroxy-dimethyl-acetimidoyl-tetradecahydro- 956

—, Hydroxy-dimethyl-acetohydroximoyl-dodecahydro- 1071

—, Hydroxy-dimethyl-acetohydroximoyl-tetradecahydro- 957

—, Hydroxy-dimethyl-acetonyliden-tetradecahydro- 1075

—, Hydroxy-dimethyl-acetonyl-tetradecahydro- 970

—, Hydroxy-dimethyl-acetyl-decahydro- 1208

—, Hydroxy-dimethyl-acetyl-dodecahydro- 1065, 1069

—, Hydroxy-dimethyl-acetyl-tetradecahydro- 946, 949, 961, 962

—, Hydroxy-dimethyl-bromacetyl-tetradecahydro- 960, 966

—, Hydroxy-dimethyl-*tert*-butyl-acetyl-tetradecahydro- 987

—, Hydroxy-dimethyl-butyryl-tetradecahydro- 978

—, Hydroxy-dimethyl-[chlor-acetonyl]-tetradecahydro- 970

—, Hydroxy-dimethyl-chloracetyl-tetradecahydro- 959

—, Hydroxy-dimethyl-cinnamoyl-hexadecahydro- 1551

—, Hydroxy-dimethyl-cinnamoyl-tetradecahydro- 1598

—, Hydroxy-dimethyl-[diäthoxy-isopropyl]-tetradecahydro- 972

—, Hydroxy-dimethyl-dimethoxymethyl-tetradecahydro- 943

—, Hydroxy-dimethyl-formyl-tetradecahydro- 943

—, Hydroxy-dimethyl-[hydroxyimino-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 989

Cyclopenta[α]phenanthren, Hydroxy-dimethyl-[hydroxyimino-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 985
 —, Hydroxy-dimethyl-isopropyl-acetyl-tetradecahydro- 984
 —, Hydroxy-dimethyl-jodacetyl-tetradecahydro- 960
 —, Hydroxy-dimethyl-[methyl-hexanoyl]-tetradecahydro- 990
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-äthyliden]-tetradecahydro- 1071
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1003, 1004
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-butyl]-tetradecahydro- 981, 983
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-hexyl]-tetradecahydro- 987, 988
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 985
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]-hexadecahydro- 1439
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]-tetradecahydro- 1553
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]-hexadecahydro- 1441
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]-tetradecahydro- 1554
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-heptenyl]-tetradecahydro- 1601
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-propyl]-hexadecahydro- 1440
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-propyl]-tetradecahydro- 979
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-(trimethyl-phenyl)-äthyl]-tetradecahydro- 1555
 —, Hydroxy-dimethyl-[phenyl-propionyl]-tetradecahydro- 1550
 —, Hydroxy-dimethyl-propionyl-tetradecahydro- 969
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-äthyl]-tetradecahydro- 958, 966
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1005
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-isopropyl]-tetradecahydro- 972
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-methyl-pentyl]-tetradecahydro- 986
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-methyl-phenyl-butyl]-hexadecahydro- 1442
 —, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-methyl-phenyl-heptenyl]-tetradecahydro- 1602
 —, Hydroxy-dimethyl-semicarbazonomethyl-tetradecahydro- 944

Cyclopenta[α]phenanthren, Hydroxy-dimethyl-[semicarbazono-phenyl-allyl]-tetradecahydro- 1599
 —, Hydroxy-hydrazono-dimethyl-tetradecahydro- 927
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dihydro- 1615
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-äthynyl-tetradecahydro- 1208
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-allyl-tetradecahydro- 1075
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1002
 —, Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-tetradecahydro- 909, 927
 —, Hydroxy-hydroxyimino-methyl-decahydro- 1193, 1200
 —, Hydroxy-hydroxyimino-methyl-hexahydro- 1530
 —, Hydroxy-hydroxyimino-methyl-octahydro- 1417
 —, [Hydroxyimino-diphenyl-äthoxy]-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1285
 —, Hydroxy-methyl-acetyl-decahydro- 1205
 —, Hydroxy-methyl-acetyl-octahydro- 1430
 —, Hydroxy-methyl-acetyl-tetradecahydro- 937
 —, Hydroxy-methyl-[oxo-methyl-propyl]-decahydro- 1211
 —, Hydroxy-methyl-[semicarbazono-äthyl]-decahydro- 1206
 —, Hydroxy-oxo-äthyl-hexahydro- 1538, 1539
 —, Hydroxy-oxo-butyl-hexahydro- 1545
 —, Hydroxy-oxo-decahydro- 1165, 1166
 —, Hydroxy-oxo-dihydro- 1614
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthynyl-dodecahydro- 1431
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthynyl-tetradecahydro- 1206
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthyliden-hexadecahydro- 967
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthyl-tetradecahydro- 946, 948
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-allyl-tetradecahydro- 1074
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-benzyliden-hexadecahydro- 1549
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-benzyliden-tetradecahydro- 1597
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-benzyl-tetradecahydro- 1548, 1549
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-sec-butyliden-tetradecahydro- 1078
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-decahydro- 1203

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]-tetradecahydro- 1085

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1079, 1080, 1081

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 991, 992, 993, 996, 998, 1006

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1053, 1055, 1057, 1058

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-hexahydro- 1540

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-isopropyliden-tetradecahydro- 1076

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butadienyl]-hexadecahydro- 1712

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butenyl]-hexadecahydro- 1702, 1703

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[nitro-benzyliden]-hexadecahydro- 1549

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[nitro-benzyliden]-tetradecahydro- 1598

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 890, 891, 911, 912, 913, 914, 931, 932

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexenyl]-tetradecahydro- 1084

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-dodecahydro- vgl. 1083

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1008

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-vinyl-hexadecahydro- 968

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-vinyl-tetradecahydro- 1067

—, Hydroxy-oxo-hexahydro- 1509

—, Hydroxy-oxo-methyl-allyl-decahydro- 1431

—, Hydroxy-oxo-methyl-decahydro- 1168, 1169, 1198, 1199, 1200

—, Hydroxy-oxo-methyl-dihydro- 1619

—, Hydroxy-oxo-methyl-hexahydro- 1520, 1521, 1531

—, Hydroxy-oxo-methyl-octahydro- 1414, 1415, 1417, 1418, 1420, 1422

—, Hydroxy-oxo-methyl-tetradecahydro- 889

—, Hydroxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1583, 1584

—, Hydroxy-oxo-octahydro- 1403

—, Hydroxy-oxo-pentamethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1014

—, Hydroxy-oxo-propyl-hexahydro- 1544

—, Hydroxy-oxo-tetrahydro- 1579

—, Hydroxy-oxo-trimethyl-dodecahydro- 1065

—, Hydroxy-oxo-trimethyl-tetradecahydro- 937, 939

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Hydroxy-pentamethyl-[oxo-isopropyl-cyclopentyl]-tetradecahydro- 1090

—, Hydroxy-pentamethyl-[oxo-isopropyliden-cyclopentyl]-tetradecahydro- 1222

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-äthynyl-tetradecahydro- 1208

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-äthyl-tetradecahydro- 947, 949

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 992, 995

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-tetradecahydro- 910, 928

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-vinyl-tetradecahydro- 1068

—, Hydroxy-semicarbazono-methyl-decahydro- 1194

—, Hydroxy-semicarbazono-methyl-hexahydro- 1530

—, Hydroxy-semicarbazono-methyl-octahydro- 1417

—, Hydroxy-semicarbazono-trimethyl-tetradecahydro- 941

—, Hydroxy-trimethyl-acetohydroximoyl-tetradecahydro- 975

—, Hydroxy-trimethyl-acetyl-dodecahydro- 1077

—, Hydroxy-trimethyl-acetyl-tetradecahydro- 973, 976

—, Hydroxy-trimethyl-chloracetyl-tetradecahydro- 976

—, Hydroxy-trimethyl-[semicarbazono-äthyl]-tetradecahydro- 975

—, Isobutyryloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 898

—, Isobutyryloxy-oxo-methyl-decahydro- 1187

—, Isopropylmercaptoacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 905

—, Isopropoxyacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 903

—, [Isopropoxy-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 906

—, Isovaleryloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 899

—, Lauroyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1189

—, Methoxyacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 903

—, [Methoxy-butyryloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 907

—, Methoxycarbonyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1189

—, Methoxy-dimethyl-acetyl-tetradecahydro- 953

Cyclopenta[α]phenanthren, Methoxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]-tetradecahydro- 971
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-methyl-propyl]-tetradecahydro- 979
 —, Methoxy-dimethyl-[semicarbazono-äthyl]-tetradecahydro- 958
 —, Methoxy-dimethyl-[semicarbazono-isopropyl]-tetradecahydro- 973
 —, Methoxy-dimethyl-[semicarbazono-methyl-propyl]-tetradecahydro- 980
 —, Methoxy-hydroxyimino-methyl-decahydro- 1194
 —, Methoxy-hydroxyimino-methyl-octahydro- vgl. 1423
 —, Methoxy-hydroxyimino-methyl-tetrahydro- 1584
 —, Methoxymethoxy-oxo-methyl-decahydro- 1185
 —, Methoxy-oxo-äthyl-hexahydro- 1539, 1540
 —, Methoxy-oxo-benzyliden-dihydro- 1726
 —, Methoxy-oxo-butyl-hexahydro- 1546
 —, Methoxy-oxo-decahydro- 1165, 1166
 —, Methoxy-oxo-dihydro- 1614
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-decahydro- 1203, 1204
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-decahydro- 1214
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-dodecahydro- 1080
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 996, 999
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 920
 —, Methoxy-oxo-hexahydro- 1509, 1510
 —, Methoxy-oxo-isopropyl-octahydro- 1430
 —, Methoxy-oxo-methyl-decahydro- 1167, 1168, 1181, 1200, 1201
 —, Methoxy-oxo-methyl-dihydro- 1620
 —, Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1520, 1525, 1531, 1532
 —, Methoxy-oxo-methyl-[nitro-benzyliden]-decahydro- 1678
 —, Methoxy-oxo-methyl-octahydro- 1416, 1418, 1419, 1421, 1423
 —, Methoxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1584, 1585, 1586
 —, Methoxy-oxo-octahydro- 1403, 1404
 —, Methoxy-oxo-propyl-hexahydro- 1545
 —, Methoxy-oxo-tetrahydro- 1579
 —, [Methoxy-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 906
 —, Methoxy-semicarbazono-dimethyl-tetradecahydro- 928
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-decahydro- 1167, 1195

Cyclopenta[α]phenanthren, Methoxy-semicarbazono-methyl-hexahydro- 1530
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-octahydro- 1420
 —, Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 1579
 —, Methylmercaptoacetoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 904
 —, [Methylmercapto-butyryloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 907
 —, [Methylmercapto-propionyloxy]-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 905, 907
 —, [Nitro-benzyloxy]-oxo-methyl-decahydro- 1185
 —, [Nitro-benzyloxy]-semicarbazono-methyl-decahydro- 1195
 —, Nitro-hydroxy-oxo-methyl-decahydro- 1196, 1197
 —, Nitro-methoxy-oxo-methyl-decahydro- 1197, 1198
 —, Nitro-[nitro-benzyloxy]-oxo-methyl-decahydro- 1197
 —, [Nitro-phenoxy]-oxo-methyl-decahydro- 1184
 —, Octanoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1188
 —, Oxo-dimethyl-[acetoxy-äthyl]-dodecahydro- 1074
 —, Oxo-dimethyl-[acetoxy-äthyliden]-tetradecahydro- 1067
 —, Oxo-dimethyl-[acetoxy-äthyl]-tetradecahydro- 948
 —, Oxo-dimethyl-acetoxymethyl-tetradecahydro- 942
 —, Oxo-dimethyl-[acetoxy-vinyl]-dodecahydro- 1208
 —, Oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-[hydroxy-benzyl]-hexadecahydro- 1445
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyl]-dodecahydro- 1073
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyliden]-tetradecahydro- 1066
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyl]-tetradecahydro- 947
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-isopropyl]-tetradecahydro- 971
 —, Oxo-dimethyl-hydroxymethyl-tetradecahydro- 942
 —, [Oxo-diphenyl-äthoxy]-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1280
 —, Oxo-hydroxymethylen-hexahydro- E III 7 4171
 —, Oxo-isopropylloxymethylen-hexahydro- 1586
 —, Oxo-pentamethyl-[hydroxy-dimethyl-hexenyl]-hexadecahydro- 1013

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Palmitoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 899
 —, Palmitoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1189
 —, Phenylmercaptoacetoxo-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 905
 —, Phosphonoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 908
 —, Phosphonoxy-oxo-methyl-decahydro- 1193
 —, Pivaloyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1188
 —, Propionyloxy-dimethyl-acetyl-dodecahydro- 1066
 —, Propionyloxy-dimethyl-acetyl-tetradecahydro- 956
 —, Propionyloxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1054, 1058
 —, Propionyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 897, 912
 —, Propionyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1187
 —, Propionyloxy-oxo-trimethyl-tetradecahydro- 938, 941
 —, Propionyloxy-semicarbazono-trimethyl-tetradecahydro- 942
 —, Propylcarbamoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 902
 —, Propylmercaptoacetoxo-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 904
 —, Propyloxyacetoxo-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 903
 —, Semicarbazono-dimethyl-acetoxymethyl-tetradecahydro- 942
 —, Semicarbazono-dimethyl-[hydroxy-äthyl]-dodecahydro- 1074
 —, [Semicarbazono-diphenyl-äthoxy]-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 1286
 —, Stearoyloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 899
 —, Stearoyloxy-oxo-methyl-decahydro- 1189
 —, Sulfooxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 908, 926
 —, Sulfooxy-oxo-methyl-decahydro- 1192
 —, Sulfooxy-oxo-methyl-hexahydro- 1530
 —, Sulfooxy-oxo-methyl-octahydro- 1417
 —, Sulfooxy-semicarbazono-methyl-decahydro- 1196
 —, Triäthoxy-dimethyl-dodecahydro- 1056
 —, Triphenylmethoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-tetradecahydro- 999
 —, Triphenylmethoxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 920
 —, Valeryloxy-oxo-dimethyl-dodecahydro- 1054

Cyclopenta[*a*]phenanthren, Valeryloxy-oxo-dimethyl-tetradecahydro- 898
 —, Valeryloxy-oxo-methyl-decahydro- 1187
Cyclopenta[*I*]phenanthren, Acetoxy-oxo-diphenyl-dihydro- 1750, 1751
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- 1749, 1750
 —, Methoxy-oxo-diphenyl- 1753
 —, Nitro-hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- 1750
Cyclopenta[*a*]phenanthrenon, Acetoxy-dihydro- 1615
 —, Acetoxy-methyl-dihydro- 1620
 —, Acetoxy-methyl-tetrahydro- 1584
 —, Äthoxy-octahydro- 1404
 —, Hydroxy-äthyl-hexahydro- 1539
 —, Hydroxy-butyl-hexahydro- 1545
 —, Hydroxy-decahydro- 1165, 1166
 —, Hydroxy-dihydro- 1614
 —, Hydroxy-dihydro-, oxim 1615
 —, Hydroxy-methyl-decahydro- 1200
 —, Hydroxy-methyl-dihydro- 1619
 —, Hydroxymethylen-hexahydro- E III 7 4171
 —, Hydroxy-methyl-hexahydro- 1521
 —, Hydroxy-methyl-octahydro- 1422
 —, Hydroxy-methyl-tetrahydro- 1583, 1584
 —, Hydroxy-octahydro- 1403
 —, Hydroxy-propyl-hexahydro- 1544
 —, Hydroxy-tetrahydro- 1579
 —, Isopropylloxymethylen-hexahydro- 1586
 —, Methoxy-äthyl-hexahydro- 1540
 —, Methoxy-benzyliden-dihydro- 1727
 —, Methoxy-butyl-hexahydro- 1546
 —, Methoxy-decahydro- 1165
 —, Methoxy-dihydro- 1614
 —, Methoxy-isopropyl-octahydro- 1430
 —, Methoxy-methyl-decahydro- 1167, 1200
 —, Methoxy-methyl-dihydro- 1620
 —, Methoxy-methyl-hexahydro- 1532
 —, Methoxy-methyl-octahydro- 1423
 —, Methoxy-methyl-tetrahydro- 1584, 1585, 1586
 —, Methoxy-methyl-tetrahydro-, oxim 1584
 —, Methoxy-octahydro- 1403, 1404
 —, Methoxy-propyl-hexahydro- 1545
 —, Methoxy-tetrahydro- 1579
 —, Methoxy-tetrahydro-, semicarbazono 1579
Cyclopenta[*I*]phenanthrenon, Acetoxy-diphenyl-dihydro- 1750, 1751
 —, Hydroxy-diphenyl-dihydro- 1749, 1750
 —, Methoxy-diphenyl- 1753
 —, Nitro-hydroxy-diphenyl-dihydro- 1750
Cyclopenten, Acetoxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1588, 1589, 1591
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl- 1573, 1575
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1718
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl-isopropyliden- 1623

Cyclopenten, Äthoxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1588, 1589

- , Äthoxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1719, 1720
- , Brom-acetoxy-oxo-diphenyl- 1576
- , Brom-hydroxy-oxo-diphenyl- 1575
- , Chlor-acetoxy-oxo-diphenyl- 1575
- , Chlor-acetoxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1720
- , Chlor-hydroxy-oxo-diphenyl- 1575
- , Chlor-hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1744
- , Chlor-methoxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1719
- , Hydroxy-dimethoxy-triphenyl- 1709
- , Hydroxy-hydroxyimino-dimethyl-diphenyl- 1591
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 1026
- , Hydroxy-oxo-allyl-phenyl- 1150
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1587, 1590, 1591
- , Hydroxy-oxo-diphenyl- 1573, 1576
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1718, 1720
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-isopropyliden- 1622
- , Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1580
- , Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl-benzyliden- 1721
- , Hydroxy-oxo-pentyl-diphenyl- 1596
- , Hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1744, 1745
- , Hydroxy-oxo-trimethyl-diphenyl- 1594
- , Hydroxy-oxo-triphenyl- 1709
- , Hydroxy-oxo-triphenyl-benzyliden- 1751
- , Hydroxy-semicarbazono-allyl-phenyl- 1150
- , Methoxy-hydroxyimino-diphenyl- 1575
- , Methoxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1588, 1589
- , Methoxy-oxo-diphenyl- 1574, 1576
- , Methoxy-oxo-diphenyl-benzyliden- 1718, 1719, 1720
- , Oxo-[acetoxy-phenyl]- 1026
- , Oxo-diphenyl-[methoxy-benzyliden]- 1720
- , Oxo-[hydroxy-phenyl]- 1025
- , Oxo-[methoxy-phenyl]- 1026
- , Oxo-methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1495
- , Oxo-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1495
- , Semicarbazono-[hydroxy-naphthyl]- 1482
- , Semicarbazono-[methoxy-naphthyl]- 1482
- , Semicarbazono-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1495

Cyclopentenol, Dimethoxy-triphenyl- 1709**Cyclopentenon, Acetoxy-dimethyl-diphenyl-** 1588, 1589, 1591

- , Acetoxy-dimethyl-diphenyl-, oxim vgl. 1589

Cyclopentenon, Acetoxy-diphenyl- 1573, 1575

- , Acetoxy-diphenyl-benzyliden- 1718
- , Acetoxy-diphenyl-isopropyliden- 1623
- , [Acetoxy-phenyl]- 1026
- , Äthoxy-dimethyl-diphenyl- 1588, 1589
- , Äthoxy-diphenyl-benzyliden- 1719, 1720
- , Brom-acetoxy-diphenyl- 1576
- , Brom-hydroxy-diphenyl- 1575
- , Chlor-acetoxy-diphenyl- 1575
- , Chlor-acetoxy-diphenyl-benzyliden- 1720
- , Chlor-hydroxy-diphenyl- 1575
- , Chlor-hydroxy-tetraphenyl- 1744
- , Chlor-methoxy-diphenyl-benzyliden- 1719
- , Dibrom-methoxy-diphenyl- vgl. 1574
- , Diphenyl-[methoxy-benzyliden]- 1720
- , Hydroxy-allyl-phenyl- 1150
- , Hydroxy-allyl-phenyl-, semicarbazon 1150
- , Hydroxy-dimethyl-diphenyl- 1587, 1590, 1591
- , Hydroxy-dimethyl-diphenyl-, oxim 1591
- , Hydroxy-diphenyl- 1573, 1576
- , Hydroxy-diphenyl-benzyliden- 1718, 1720
- , Hydroxy-diphenyl-isopropyliden- 1622
- , Hydroxy-methyl-diphenyl- 1580
- , Hydroxy-methyl-diphenyl-benzyliden- 1721
- , [Hydroxy-naphthyl]- 1481
- , [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1482
- , Hydroxy-pentyl-diphenyl- 1596
- , [Hydroxy-phenyl]- 1025
- , Hydroxy-tetraphenyl- 1744, 1745
- , Hydroxy-trimethyl-diphenyl- 1594
- , Hydroxy-triphenyl- 1709
- , Hydroxy-triphenyl-, dimethylacetal 1709
- , Hydroxy-triphenyl-benzyliden- 1751
- , Methoxy-dimethyl-diphenyl- 1588, 1589
- , Methoxy-diphenyl- 1574, 1576
- , Methoxy-diphenyl-, oxim 1575
- , Methoxy-diphenyl-benzyliden- 1718, 1719, 1720
- , [Methoxy-naphthyl]- 1482
- , [Methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1482
- , [Methoxy-phenyl]- 1026
- , [Methoxy-phenyl]-, oxim 1026
- , Methyl-[brom-methoxy-naphthyl]- 1496
- , Methyl-[chlor-methoxy-naphthyl]- 1495
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1495
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1495
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1495

3.5-Cyclo-pregnanal, Methoxy-methyl- 977

3.5-Cyclo-pregnanal, Methoxy-methyl-, semicarbazon 977

3.5-Cyclo-pregnanon, Methoxy- 968

Cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-a]-phenanthren, Acetoxy-dimethyl-acetyl-hexadecahydro- 1078

—, Hydroxy-dimethyl-acetyl-hexadecahydro- 1078

Cyclopropa[16.17]cyclopenta[a]-phenanthren s. *Cyclopropa[3.4]-cyclopenta[1.2-a]phenanthren*

Cyclopropa[b]naphthalin, Hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- vgl. 1725

21.24-Cyclo-tirucalladienon, Acetoxy- 1222

—, Hydroxy- 1222

21.24-Cyclo-tirucallenon, Acetoxy- 1090

—, Hydroxy- 1090

13.27-Cyclo-ursenon, Acetoxy- 1226

—, Hydroxy- 1226

D

Dammarenon, Hydroxy- 1013

Decalin, Oxo-[hydroxy-benzyl]- 1049

Decansäure, Hydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1325

—, Oxo-, [phenyl-phenacylester] 1330

Dehydroabietinal, Methoxy- 1063

Dehydroandrosteron 914, 920

—, Brom-, acetat 929

Dehydroepiandrosteron 914

Dehydroisoandrosteron 914

—, Methylen-, acetat 1064

Dehydro-methyl-naphthol 1026

Desoxoglycyrhethinaldehyd, Acetyl- 1101

Desoxybenzoin, Acetoxy- 1260, 1281

—, Acetoxy-hexaisopropyl- 1444

—, Acetoxy-hexamethyl- 1429

—, Acetoxy-methyl- vgl. 1366

—, Acetoxy-octamethyl- 1434

—, Acetoxy-tetramethyl- 1410

—, Acetoxy-triisopropyl- 1435

—, Acetoxy-trimethyl- 1398

—, Äthoxy- 1256, 1258, 1268, 1270, 1279

—, Äthoxy-, oxim 1271

—, Äthoxy-, semicarbazon 1257, 1262, 1268

—, Äthoxycarbonyloxy- 1281

—, Äthoxy-cyclohexyl- 1542

—, Äthoxy-cyclopentyl- 1535

—, Äthoxy-methyl- 1362, 1364

—, Äthoxy-methyl-, semicarbazon 1363

—, Benzylloxy- 1260

—, Brom-äthoxy- 1265, 1266

—, Brom-hydroxy- 1265

Desoxybenzoin, Brom-methoxy- 1265, 1272

—, Brom-methoxy-äthyl- 1382

—, Butyloxy- 1259

—, Butyloxy-, oxim 1261

—, [Butyloxy-äthoxy]- 1260

—, Butyloxy-dimethyl- 1385

—, Butyloxy-methyl- 1360, 1363

—, Butyloxy-methyl-, semicarbazon 1363

—, Chlor-äthoxy- 1262

—, Chlor-brom-methoxy- 1266, 1272

—, Chlor-hydroxy- 1257, 1262

—, Chlor-hydroxy-methyl- 1364

—, Chlor-methoxy- 1257, 1262, 1263, 1264, 1271

—, Chlor-methoxy-, oxim 1263, 1264, 1271, 1272

—, Chlor-methoxy-methyl- 1364

—, [Chlor-methoxy-phenylmercapto]- 1290

—, Chlorsulfinyloxy- 1281

—, Cholesteryloxy- 1280

—, Cholesteryloxy-, oxim 1285

—, Cholesteryloxy-, semicarbazon 1286

—, [Cyan-äthoxy]-, [(cyan-äthyl)-oxim] 1286

—, Decyloxy- 1260

—, [Diäthylamino-äthoxy]- 1261

—, Dibrom-acetoxy-tetramethyl- 1411

—, Dibrom-hydroxy- 1266

—, Dichlor-hydroxy- 1264

—, Dichlor-methoxy- 1264

—, Dinitro-methoxy- 1267

—, Dinitro-methoxy-, oxim 1267

—, Formyloxy- 1281

—, Heptyloxy- 1259

—, Hexyloxy- 1259

—, Hydroxy- 1256, 1257, 1269

—, Hydroxy-, oxim 1268, 1270

—, Hydroxy-cyclohexyl- 1543

—, Hydroxy-cyclohexyl-, oxim 1543

—, Hydroxy-dimethyl- 1385

—, [Hydroxyimino-diphenyl-äthoxy]- 1285

—, Hydroxy-methyl- 1357, 1362, 1363, 1364, 1366

—, Hydroxymethyl- 1359, 1362

—, Hydroxymethylen- E III 7 3849

—, Isobutyloxy- 1259

—, Isobutyloxy-, oxim 1261

—, Isobutyloxy-methyl- 1360

—, Isopentyloxy- 1259

—, Isopentyloxy-, oxim 1262

—, Isopentyloxy-dimethyl- 1387

—, Isopentyloxy-dimethyl-, semicarbazon 1387

—, Isopentyloxy-methyl- 1363

—, Isopropyloxy- 1259

—, Isopropyloxy-, oxim 1261

—, Mercapto- 1289

Desoxybenzoin, Methoxy- 1256, 1257,
1258, 1267, 1269, 1279
—, Methoxy-, oxim 1261, 1269, 1270
—, Methoxy-, semicarbazon 1256, 1257,
1262, 1268
—, Methoxy-cyclohexyl- 1542
—, Methoxy-cyclopentyl- 1535
—, Methoxy-dimethyl- 1384, 1385, 1386
—, Methoxy-dimethyl-, imin 1384
—, Methoxy-dimethyl-, oxim 1384
—, Methoxy-dimethyl-, semicarbazon 1384
—, Methoxy-methyl- 1357, 1360, 1362,
1363, 1364
—, Methoxy-methyl-, semicarbazon 1358,
1360, 1363
—, Methoxymethyl- 1360
—, Methoxy-methyl-äthyl- 1396
—, Methoxymethylen- 1481
—, Methylmercapto- 1267
—, [Methylmercapto-äthyl]- 1383
—, Nitro-acetoxy- 1289
—, Nitro-hydroxy- 1268
—, Nitro-hydroxy-methyl- 1361
—, Nitro-methoxy- 1266
—, Nitro-methoxy-äthyl- 1382
—, Nitro-methoxy-methyl- 1361
—, Nitro-methoxy-methyl-, oxim 1361
—, Octyloxy- 1260
—, Pentyloxy- 1259
—, Phenoxy- 1260, 1280
—, [Phenoxy-äthoxy]- 1260
—, Phenylmercapto- 1290
—, Propyloxy- 1258, 127
—, Propyloxy-, oxim 1261
—, Propyloxy-dimethyl- 1385
—, Propyloxy-dimethyl-, semicarbazon 1385
—, Propyloxy-methyl- 1360
—, Sulfomerapto- 1291
—, Thiocyanato- 1290
—, *p*-Tolylmercapto- 1290
—, Trichlor-methoxy- 1264
—, Trinitro-methoxy- 1267
Desylrhodanid 1290
Di- s. a. *Bis-*
Dibenzo[*a,e*]cycloocten, Acetoxy-oxo-
dihydro- 1562
—, Brom-acetoxy-oxo-dihydro- 1562
—, Hydroxy-oxo-dihydro- vgl. 1562
—, Hydroxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1507
Dibenzo[*a,e*]cyclooctenon, Acetoxy-
1562
—, Brom-acetoxy- 1562
—, Hydroxy- vgl. 1562
—, Hydroxy-methyl-dihydro- 1507
Dibenzo[*a,g*]fluoren, Acetoxy-oxo-
1714, 1715
—, Hydroxy-oxo- 1714
—, Methoxy-oxo- 1715

Dibenzo[*b,g*]fluoren, Methoxy-oxo-
1714
Dibenzo[*a,g*]fluorenon, Acetoxy-
1714, 1715
—, Hydroxy- 1714
—, Methoxy- 1715
Dibenzo[*b,g*]fluorenon, Methoxy-
1714
Dibenzylidenaceton, Methoxy- 1571
Diglycin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-
1111
D-Dihomo-östratrienon, Acetoxy-
vgl. 1205
—, Hydroxy- 1205
—, Hydroxy-, oxim vgl. 1205
D-Dihomo-östron vgl. 1205
Dihydro- β -elemolaldehyd, Acetyl-
1015
21.24-Dinor-choladienon, Acetoxy-
1076
—, Acetoxy-phenyl- 1598
—, Hydroxy- 1074, 1075
—, Hydroxy-, oxim 1075
—, Hydroxy-phenyl- 1598
—, Hydroxy-phenyl-, semicarbazon 1599
23.24-Dinor-cholanon, Acetoxy-phenyl-
1439
—, Dibrom-acetoxy-phenyl- 1440
—, Hydroxy-phenyl- 1439
19.24-Dinor-cholatrienon, Acetoxy-
1211
—, Hydroxy- 1211
23.24-Dinor-cholenal, Acetoxy- 972
—, Acetoxy-, semicarbazon 973
—, Benzylloxy- 971
—, Benzylloxy-, semicarbazon 973
—, Hydroxy-, semicarbazon 972
—, Methoxy- 971
—, Methoxy-, semicarbazon 973
23.24-Dinor-cholenol, Acetoxy-phenyl-
vgl. 1554
—, Diäthoxy- 972
21.24-Dinor-cholenon, Acetoxy- 970
—, Acetoxy-phenyl- 1551, 1552
—, Chlor-acetoxy- 970
—, Chlor-hydroxy- 970
—, Hydroxy- 969, 970
—, Hydroxy-phenyl- 1550, 1551
23.24-Dinor-cholenon, Acetoxy-phenyl-
1553
—, Acetoxy-[trimethyl-phenyl]- 1556
—, Hydroxy- 971
—, Hydroxy-phenyl- 1553
—, Hydroxy-[trimethyl-phenyl]- 1555
26.27-Dinor-cholestenon, Chlor-
acetoxy- 986
—, Hydroxy- 985
Dioxyöstrin 1171

Diphenyläther, Bis-[nitro-benzoyl]-
1248
Diphenylselenid, Bis-[nitro-benzoyl]-
1252, 1253
Diphenylsulfid, Bis-[nitro-benzoyl]-
1252
Dipterocarpol 1013
Diselenid, Bis-[brom-oxo-
benz[de]anthracenyl]- 1636
—, Bis-[chlor-oxo-benz[de]
anthracenyl]- 1635
—, Bis-[oxo-benz[de]anthracenyl]-
1634
Disulfid, Bis-[oxo-benz[de]
anthracenyl]- 1632
—, Bis-[oxo-diphenyl-propyl]- 1354
—, Bis-[oxo-triphenyl-äthyl]- 1658
—, Dibenzanthronyl- 1632
—, [Nitro-benzoyl-phenyl]-
diäthylthiocarbamoyl- 1235
Ditellurid, Bis-[oxo-
benz[de]anthracenyl]- 1636
Docosansäure-[phenyl-phenacylester]
1313
Docosensäure-[phenyl-phenacylester]
1315, 1316
Docosinsäure-[phenyl-phenacylester]
1317
Dodecadiindisäure-bis-[phenyl-
phenacylester] 1322
Dodecanon, [Brom-hydroxy-naphthyl]-
1210, 1211
—, [Hydroxy-äthyl-naphthyl]- 1212
—, [Hydroxy-naphthyl]- 1209, 1210
—, [Hydroxy-naphthyl]-, [nitro-
phenylhydrazon] vgl. 1209, 1210
—, [Methoxy-naphthyl]- 1209, 1210, 1211
—, [Nitro-hydroxy-naphthyl]- vgl. 1210
Dodecansäure s. Laurinsäure
Dodecendisäure-bis-[phenyl-
phenacylester] 1321
Dodecensäure-[phenyl-phenacylester]
1314
Dodecindisäure-bis-[phenyl-
phenacylester] 1322
Doisynolaldehyd 1052
—, Methyl-bisdehydro- 1412
Duroin 1434
Dypnopinakon 1746

E

β -Eläostearinsäure-[phenyl-
phenacylester] 1318
Elaidinsäure-[phenyl-phenacylester]
1315

β -Elemolaldehyd, Acetyl-dihydro-
1015
Epiallopregnenolon 963
Epidehydroandrosteron 920
9.10-Epidioxy-anthracen, Hydroxy-
äthyl-dihydro- 1497
—, Hydroxy-benzyl-dihydro- 1694
—, Hydroxy-butenyl-dihydro- 1582
—, Hydroxy-[methyl-butenyl]-dihydro-
1591
—, Hydroxy-methyl-dihydro- 1485
—, Hydroxy-phenyl-dihydro- 1686
—, Hydroxy-propenyl-dihydro- 1577
—, Hydroxy-propyl-dihydro- 1508
—, Hydroxy-vinyl-dihydro- 1562
9.10-Epidioxy-anthracenol, Äthyl- 1497
—, Benzyl- 1694
—, Butenyl- 1582
—, Methyl- 1485
—, [Methyl-butenyl]- 1591
—, Phenyl- 1686
—, Propenyl- 1577
—, Propyl- 1508
—, Vinyl- 1562
5.11-Epoxy-dibenzo[a,e]cycloocten,
Hydroxy-methyl-tetrahydro- 1507
5.11-Epoxy-dibenzo[a,e]cyclooctenol,
Methyl-dihydro- 1507
Equilenin 1522
—, Acetyl- 1528
—, Benzyl- 1527
—, Carboxymethyl- 1528
—, Methyl- 1526, 1540
—, Methyl-, semicarbazon 1530
—, Sulfo- 1530
Equilenin-oxim 1530
Equileninrot vgl. 1524
Equilenin-semicarbazon 1530
Equilenon, Hydroxy- 1531
—, Hydroxy-äthyl- 1544
—, Hydroxy-methyl- 1538, 1539
—, Hydroxy-propyl- 1545
—, Hydroxy-tetrahydro- 1200
—, Methoxy-äthyl- 1545
—, Methoxy-methyl- 1539, 1540
—, Methoxy-propyl- 1546
—, Methoxy-tetrahydro- 1200
Equilin 1415
—, Acetyl- 1417
—, Methyl- 1416
—, Sulfo- 1417
Equilin-A 1418
Equilin-oxim 1417
— semicarbazon 1417
Ergostadienon, Acetoxy- 1083, 1084,
1085
—, Äthoxy- 1083
—, Hydroxy- 1084

Ergostatrienon, Acetoxy- 1217, 1218
Ergostenon, Acetoxy- 1007, 1008
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1008
 —, Hydroxy- 1008
Erucasäure-[phenyl-phenacylester] 1315
Essigsäure, Acetoxy-, [oxo-androstenylester] 904
 —, [Acetyl-naphthyl-] 1123, 1132
 —, Äthoxy-, [oxo-androstenylester] 903
 —, [Äthoxy-äthoxy]-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, Äthylmercapto-, [oxo-androstenylester] 904
 —, [Benzoyl-phenoxy]-, [hydroxy-äthylamid] 1240
 —, [Benzoyl-phenoxy]-, methylester 1240
 —, Benzylmercapto-, [oxo-androstenylester] 905
 —, [Bis-phenoxy-sulfonyl-phenyl-vinyl-]oxy-, äthylester 801
 —, [Brom-acetyl-naphthyl-]oxy- 1134
 —, Butyl-oxo-, [oxo-androstenylester] 903
 —, Chlor-, [phenyl-phenacylester] 1305
 —, [Chlor-acetyl-naphthyl-]oxy- 1134
 —, [Dichlor-phenoxy]-, [methoxy-methyl-cinnamylidenhydrazid] 814
 —, [Dichlor-phenoxy]-, {methyl-(methoxy-phenyl)-allyliden-hydrazid} 814
 —, [Hydroxy-androstenyliden-dimercapto]-di- 930
 —, [Hydroxyimino-diphenyl-äthylmercapto]- 1291
 —, [Hydroxyimino-indanyloxy]-, äthylester 809
 —, [Hydroxyimino-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]- 1194
 —, [Hydroxyimino-methyl-indanyloxy]-, äthylester 831
 —, [Hydroxyimino-östratrienyloxy]- 1194
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1111
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]-, äthylester 1111
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]-, butylester 1111
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino-acetamino]- 1111
 —, [Hydroxy-östratrienylidenaminooxy]- 1194
 —, Isopropylmercapto-, [oxo-androstenylester] 905
 —, Isopropyl-oxo-, [oxo-androstenylester] 903
 —, [Lauroyl-naphthyl-]oxy- vgl. 1209
 —, Menthyl-oxo-, [oxo-östrapentaenylester] 1529

Essigsäure, Menthyl-oxo-, [oxo-östratrienylester] 1191
 —, Methoxy-, [oxo-androstenylester] 903
 —, [Methoxy-äthoxy]-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, [Methyl-benzoyl-phenylmercapto]- 1294
 —, [Methyl-isopropyl-cyclohexyloxy]-, [oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 1191
 —, [Methyl-isopropyl-cyclohexyloxy]-, [oxo-methyl-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 1529
 —, Methylmercapto-, [oxo-androstenylester] 904
 —, [Methyl-(oxo-methyl-cyclohexyl-phenoxy)- 877
 —, [Oxo-androstenyloxy]- 926
 —, [Oxo-androstenyloxy]-, methylester 926
 —, [Oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]- 926
 —, [Oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]-, methylester 926
 —, [Oxo-diphenyl-äthylmercapto]- 1291
 —, [Oxo-diphenyl-naphthyl-äthylmercapto]- 1721
 —, [Oxo-diphenyl-pentenylmercapto]- 1503
 —, [Oxo-diphenyl-propylmercapto]- 1354
 —, [Oxo-indanyloxy]- 809
 —, [Oxo-indanyloxy]-, äthylester 809
 —, [Oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]- 1191
 —, [Oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]-, methylester 1191
 —, [Oxo-methyl-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]- 1528
 —, [Oxo-methyl-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]-, äthylester 1529
 —, [Oxo-methyl-hexahydro-cyclopenta[a]phenanthrenyloxy]-, methylester 1529
 —, [Oxo-methyl-indanyloxy]- 830
 —, [Oxo-methyl-indanyloxy]-, äthylester 830
 —, [Oxo-östrapentaenyloxy]- 1528
 —, [Oxo-östrapentaenyloxy]-, äthylester 1529
 —, [Oxo-östrapentaenyloxy]-, methylester 1529
 —, [Oxo-östratrienyloxy]- 1191

Essigsäure, [Oxo-östratrienyloxy]-, methylester 1191
 —, [Oxo-phenyl-*p*-tolyl-äthylmercapto]- 1366
 —, [Oxo-triphenyl-äthylmercapto]- 1657
 —, [Palmitoyl-naphthyloxy]- vgl. 1212
 —, Phenylmercapto-, [oxo-androstenylester] 905
 —, Propylmercapto-, [oxo-androstenylester] 904
 —, Propyloxy-, [oxo-androstenylester] 903
 —, [Semicarbazono-diphenyl-äthylmercapto]- 1291
 —, [Stearoyl-naphthyloxy]- vgl. 1215
 —, [Tribromacetyl-naphthyloxy]- 1124
 —, [Trichloracetyl-naphthyloxy]- 1124
Essigsäure-desylester 1281
 — [diäthylmercapto-androstenylester] 930
 — [dibenzylmercapto-androstenylester] 930
 — [phenyl-phenacylester] 1304
Euphenon, Acetoxy- 1015

F

Fluoren, Acetoxy-oxo- 1446
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl- 1487, 1488
 —, Allyloxy-oxo- 1446
 —, Chlor-methoxy-oxo- 1447
 —, Hydroxy-acetyl- 1487
 —, Hydroxy-oxo- 1446, 1447
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 1487
 —, Hydroxy-[oxo-dimethyl-butyl]- 1536
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 1455
 —, Hydroxy-oxo-propyl- 1501
 —, Methoxy-hydroxyimino- 1447
 —, Methoxy-oxo- 1446, 1447
 —, Methoxy-oxo-dimethyl- 1487, 1488
 —, Methoxy-oxo-methyl- 1455
 —, Methoxy-oxo-methyl-isopropyl- 1509
 —, Oxo-[hydroxy-benzhydryl]- 1738
 —, Oxo-methylsulfonmethyl- 1454
Fluorenon, Acetoxy- 1446
 —, Acetoxy-dimethyl- 1487, 1488
 —, Allyloxy- 1446
 —, Chlor-methoxy- 1447
 —, Hydroxy- 1446, 1447
 —, Hydroxy-allyl- vgl. 1446
 —, [Hydroxy-benzhydryl]- 1738
 —, Hydroxy-dimethyl- 1487
 —, [Hydroxy-fluorenyl]- 1742
 —, Hydroxy-methyl- 1455
 —, Hydroxy-propyl- 1501
 —, Methoxy- 1446, 1447
 —, Methoxy-, oxim 1447
 —, Methoxy-dimethyl- 1487, 1488
 —, Methoxy-methyl- 1455
 —, Methoxy-methyl-isopropyl- 1509

Fluorenon, Methylsulfonmethyl- 1454
Folliculin 1171
Folliculosteron vgl. 1199;
 Acetyl-Derivat vgl. 1199;
 Benzoyl-Derivat vgl. 1199
Folliculosteron-oxim vgl. 1199
 — semicarbazon vgl. 1199
Follikelhormon 1171
α-Follikelhormon 1171
β-Follikelhormon 1171
Friedelandiol vgl. 1020 Anm. 2
Friedelanon, Acetoxy- 1021
 —, Hydroxy- 1020
 —, Hydroxy-, oxim 1021
 —, Methoxy- 1020
 —, Methoxy-, oxim 1021
Friedelenon, Acetoxy- 1104
D-Friedo-oleanadienon, Acetoxy- 1225
 —, Hydroxy- 1225
D:A-Friedo-oleananon, Acetoxy- 1021
 —, Hydroxy- 1020
 —, Hydroxy-, oxim 1021
 —, Methoxy- 1020
 —, Methoxy-, oxim 1021
D:A-Friedo-oleanenon, Acetoxy- 1104
D-Friedo-ursadienon, Acetoxy- 1223
 —, Hydroxy- 1222
D-Friedo-ursanon, Acetoxy- vgl. 1223
Fuchson, Dibrom-hydroxy-dimethyl- 1666
 —, Dibrom-hydroxy-dimethyl-diisopropyl- 1681
 —, Hydroxy- 1644
 —, Hydroxy-dimethyl- 1665, 1666
 —, Hydroxy-dimethyl-diisopropyl- 1681
 —, Methoxy- 1645, 1646
 —, Nitro-hydroxy- 1646
 —, Tetrabrom-äthoxy- 1645
 —, Tetrabrom-hydroxy- 1645
Furan, Brom-hydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1511
 —, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]-tetrahydro- 1432
 —, Hydroxy-dimethyl-*tert*-butyl-phenyl-dihydro- 883
 —, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1511
 —, Hydroxy-dimethyl-phenyl-*p*-tolyl-dihydro- 1532
 —, Hydroxy-diphenyl-[phenyl-anthryl]-tetrahydro- 1757
 —, Hydroxy-methyl-äthyl-diphenyl-tetrahydro- 1425

- Furan**, Hydroxy-methyl-triphenyl-dihydro- 1698
 —, Hydroxy-tetraphenyl-benzhydryl-tetrahydro- 1759
 —, Hydroxy-tetraphenyl-dihydro- 1739
 —, Hydroxy-tetraphenyl-tetrahydro- 1734
 —, Oxy-triphenyl-benzyliden-dihydro- vgl. 1744
 —, Tribrom-hydroxy-dimethyl-diphenyl-tetrahydro- 1405
Furanium, Dimethyl-*tert*-butyl-phenyl- vgl. 883
 —, Dimethyl-phenyl-*p*-tolyl- vgl. 1533
Furanol, Bis-[trimethyl-phenyl]-tetrahydro- 1432
 —, Brom-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1511
 —, Dimethyl-tetrahydro- 1432
 —, Dimethyl-*tert*-butyl-phenyl-dihydro- 883
 —, Dimethyl-diphenyl-dihydro- 1511
 —, Dimethyl-phenyl-*p*-tolyl-dihydro- 1532
 —, Diphenyl-[phenyl-anthryl]-tetrahydro- 1757
 —, Methyl-äthyl-diphenyl-tetrahydro- 1425
 —, Methyl-triphenyl-dihydro- 1698
 —, Phenyl-tribenzyl-tetrahydro- 1735
 —, Phenyl-[trimethyl-phenyl]-benzhydryl-tetrahydro- 1736
 —, Tetraphenyl-benzhydryl-tetrahydro- 1759
 —, Tetraphenyl-dihydro- 1739
 —, Tetraphenyl-tetrahydro- 1734
 —, Tribrom-dimethyl-diphenyl-tetrahydro- 1405
 —, Triphenyl-benzyliden-dihydro- vgl. 1744

G

- Galaktarsäure**-bis-[phenyl-phenacylester] 1330
Geraniumsäure-[phenyl-phenacylester] 1316
Glutaminsäure, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112
Glutarat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1319
Glutarsäure, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1112
 —, Methyl-, bis-[phenyl-phenacylester] 1319
Glutarsäure-bis-[oxo-androstenylester] 900
 — bis-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 900
 — bis-[phenyl-phenacylester] 1319
Glycin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1111
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-, äthylester 1111

- Glycin**, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-butylester 1111
 —, {[(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-glycyl}- 1111
Glykolaldehyd, Diphenyl- 1292
 —, Phenyl-*p*-tolyl- 1367
Glykolsäure, [Acetyl-naphthyl]- 1123, 1132
 —, [Äthoxy-äthyl]-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, [Brom-acetyl-naphthyl]- 1134
 —, [Chlor-acetyl-naphthyl]- 1134
 —, [Methoxy-äthyl]-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, [Methyl-(oxo-methyl-cyclohexyl)-phenyl]- 877
 —, [Oxo-androstenyl]- 926
 —, [Oxo-indanyl]- 809
 —, [Oxo-methyl-indanyl]- 830
 —, [Oxo-östrapentaenyl]- 1528
 —, [Tribromacetyl-naphthyl]- 1124
 —, [Trichloracetyl-naphthyl]- 1124
Gonadien, Acetoxy-dimethyl-acetyl- 1065, 1072
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]- 1218
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1079, 1080, 1081, 1082
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexenyl]- 1217
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]- 1083, 1085
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl- 1055
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl-benzyliden- 1626
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1081
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]- 1083
 —, Benzyloxy-dimethyl-acetyl- 1065
 —, Benzyloxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1082
 —, Butyryloxy-dimethyl-acetyl- 1066
 —, Hydroxy-dimethyl-acetyl- 1069
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 1053, 1055, 1057, 1058
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthynyl- 1431
 —, Hydroxy-oxo-trimethyl- 1065
 —, Hydroxy-trimethyl-acetyl- 1077
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1080
 —, Oxo-dimethyl-[acetoxy-vinyl]- 1208
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyl]- 1073
 —, Propionyloxy-dimethyl-acetyl- 1066
Gonahexaen, Methoxy-oxo-methyl- 1585
Gonan, Acetoxy-oxo-dimethyl-[brommethyl-diphenyl-butadienyl]- 1712
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]- 1010

- Gonan**, Acetoxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butadienyl]- 1711
 —, Äthylmercapto-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1002
 —, Dibrom-acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]- 1440
 —, Hydroxy-dimethyl-cinnamoyl- 1551
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]- 1439
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]- 1441
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-propyl]- 1440
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthyliden- 967
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-benzyliden- 1549
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butadienyl]- 1712
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[methyl-diphenyl-butenyl]- 1702, 1703
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-vinyl- 968
 —, Oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]-[hydroxy-benzyl]- 1445
 —, Oxo-pentamethyl-[hydroxy-dimethyl-hexenyl]- 1013
- Gonapentaen**, Acetoxy-oxo- 1510
 —, Chlor-methoxy-oxo-methyl- 1530
 —, Hydroxy-oxo- 1509
 —, Hydroxy-oxo-äthyl- 1538
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 1540
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 1520, 1521, 1531
 —, Methoxy-oxo- 1509
- Gonapentaenon**, Acetoxy- 1510
 —, Hydroxy- 1509
 —, Methoxy- 1509
- Gonatetraen**, Hydroxy-methyl-acetyl- 1430
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 1414, 1415, 1417, 1418, 1420
 —, Methoxy-oxo-methyl- 1421
- Gonatrien**, Äthoxy-oxo-dimethyl- 1204
 —, Brom-acetoxy-oxo-methyl- 1196
 —, Dinitro-hydroxy-oxo-methyl- 1198
 —, Hydroxy-dimethyl-acetyl- 1208
 —, Hydroxy-methyl-acetyl- 1205
 —, Hydroxy-methyl-[oxo-methyl-propyl]- 1211
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 1203
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 1168, 1169, 1198, 1199
 —, Hydroxy-oxo-methyl-allyl- 1431
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1214
 —, Methoxy-oxo-methyl- 1201
 —, Methoxy-oxo-methyl-[nitro-benzyliden]- 1678
 —, Nitro-hydroxy-oxo-methyl- 1196, 1197
- Gonatrienon**, Methoxy-methyl- 1201
- Gonen**, Acetoxy-dimethyl-acetyl- 961
 —, Acetoxy-dimethyl-[methyl-valeryl]- 986
 —, Acetoxy-dimethyl-[oxo-methyl-butyl]- 983
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl- 912, 913
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]- 1086
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexyl]- 1009, 1010
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 991, 993, 998, 1005
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-methylen- 1064
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]- 1007
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-vinyl- 1073
 —, Acetoxy-oxo-trimethyl- 938
 —, Acetoxy-pentamethyl-[methyl-formyl-hexyl]- 1015
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl- 891
 —, Äthylsulfon-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 1003
 —, Brom-acetoxy-dimethyl-jodacetyl- 961
 —, Brom-acetoxy-oxo-dimethyl- 910, 911, 929
 —, Brom-acetoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 997
 —, Brom-äthoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 995
 —, Brom-hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 997
 —, Brom-methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 995
 —, Dimethyl-acetoxyacetyl- 946
 —, Hydroxy-dimethyl-acetonyl- 970
 —, Hydroxy-dimethyl-acetonyliden- 1075
 —, Hydroxy-dimethyl-acetyl- 946, 949, 961, 962
 —, Hydroxy-dimethyl-*tert*-butyl-acetyl- 987
 —, Hydroxy-dimethyl-butyryl- 978
 —, Hydroxy-dimethyl-cinnamoyl- 1598
 —, Hydroxy-dimethyl-formyl- 943
 —, Hydroxy-dimethyl-isopropyl-acetyl- 984
 —, Hydroxy-dimethyl-[methyl-hexanoyl]- 990
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-äthyliden]- 1071
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-dimethyl-hexyl]- 1003, 1004
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-butyl]- 981, 983
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-hexyl]- 987, 988
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-pentyl]- 985
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-äthyl]- 1553
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-butyl]- 1554

- Gonen**, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-phenyl-heptenyl]- 1601
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-propyl]- 979
 —, Hydroxy-dimethyl-[oxo-methyl-(trimethyl-phenyl)-äthyl]- 1555
 —, Hydroxy-dimethyl-[phenyl-propionyl]- 1550
 —, Hydroxy-dimethyl-propionyl- 969
 —, Hydroxy-methyl-acetyl- 937
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 890, 891, 911, 912, 913, 914, 931, 932
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthyl- 1206
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-äthyl- 946, 948
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-allyl- 1074
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-benzyl- 1548, 1549
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-sec-butyliden- 1078
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-äthyl-hexenyl]- 1085
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 992, 993, 996, 998, 1006
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-isopropyliden- 1076
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexenyl]- 1084
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-[trimethyl-hexyl]- 1008
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-vinyl- 1067
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 889
 —, Hydroxy-oxo-pentamethyl-[dimethyl-hexyl]- 1014
 —, Hydroxy-oxo-trimethyl- 937, 939
 —, Hydroxy-pentamethyl-[oxo-isopropyl-cyclopentyl]- 1090
 —, Hydroxy-pentamethyl-[oxo-isopropyliden-cyclopentyl]- 1222
 —, Hydroxy-trimethyl-acetyl- 973, 976
 —, Hydroxy-trimethyl-chloracetyl- 976
 —, Methoxy-dimethyl-[oxo-isopropyl]- 971
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-[dimethyl-hexyl]- 996
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyl]- 947
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-äthyliden]- 1066
 —, Oxo-dimethyl-[hydroxy-isopropyl]- 971
 —, Oxo-dimethyl-hydroxymethyl- 942

H

Heptadecansäure-[phenyl-phenacylester] 1312

- Heptadecaotaen**, Hydroxyimino-tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]- 1600, 1601
 —, Oxo-tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]- 1599, 1601

Heptadecaotaen, Semicarbazono-tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]- 1600

Heptadecaotaenal, Tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]- 1599, 1601

- , Tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]-, oxim 1600, 1601
 —, Tetramethyl-[hydroxy-trimethyl-cyclohexenyl]-, semicarbazon 1600

Heptan, Hydroxy-oxo-dimethyl-neopentyl-diphenyl- 1438

- , Hydroxy-oxo-diphenyl- 1425
 —, Hydroxy-oxo-trimethyl-neopentyl-diphenyl- 1439

Heptanal, Salicyliden- 873

Heptan-dicarbonssäure, Dihydroxy-methyl-, bis-[phenyl-phenacylester] 1329

Heptanon, Hydroxy-dimethyl-neopentyl-diphenyl- 1438

- , Hydroxy-diphenyl- 1425
 —, [Hydroxy-naphthyl]- 1162
 —, Hydroxy-trimethyl-neopentyl-diphenyl- 1439

—, [Methoxy-naphthyl]- 1163

Heptansäure, Chlor-, [phenyl-phenacylester] 1308

Heptansäure-[phenyl-phenacylester] 1308

Hepten, Hydroxy-oxo-methyl-phenyl- 874

- , Hydroxy-oxo-trimethyl-phenyl- 883
 —, [Hydroxy-phenyl]-formyl- 873
 —, Hydroxy-semicarbazono-trimethyl-phenyl- 884
 —, [Methoxy-phenyl]-formyl- 873
 —, Oxo-methyl-[hydroxy-phenyl]- 874
 —, Semicarbazonomethyl-[methoxy-phenyl]- 874

Hepten-dicarbonssäure, Dihydroxy-methyl-, bis-[phenyl-phenacylester] 1329

Heptenin, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1620

Hepteninon, Hydroxy-diphenyl- 1620

Heptenon, Hydroxy-methyl-phenyl- 874

—, Hydroxy-trimethyl-phenyl- 883

—, Hydroxy-trimethyl-phenyl-, semicarbazon 884

—, Methyl-[hydroxy-phenyl]- 874

Heptensäure, Oxo-, [phenyl-phenacylester] 1331

Heterobetulinaldehyd, Acetyl- 1091

Hexadecanon, [Brom-hydroxy-naphthyl]- 1212, 1214

—, [Hydroxy-äthyl-naphthyl]- 1217

—, [Hydroxy-naphthyl]- 1212, 1213

—, [Hydroxy-naphthyl]-, [nitro-phenylhydrazon] vgl. 1212

—, [Methoxy-naphthyl]- 1212, 1213, 1214

—, [Nitro-hydroxy-naphthyl]- 1213, 1214

Hexadecansäure s. *Palmitinsäure*

Hexadecensäure, Hydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1327

Hexadien, Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1032, 1033

—, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 1028

—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 1028

—, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 1032

—, Semicarbazono-methyl-[methoxy-phenyl]- 1032

Hexadienon, [Hydroxy-methyl-phenyl]- 1032, 1033

—, [Hydroxy-phenyl]- 1028

—, [Methoxy-phenyl]- 1028

—, Methyl-[methoxy-phenyl]- 1032

—, Methyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1032

Hexan, [Chloracetoxy-phenyl]-[chloracetyl-phenyl]- 1427

—, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1408

—, Hydroxy-oxo-triphenyl-benzyl- 1735

—, [Hydroxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1426

—, [Methoxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1426

—, [Methoxy-phenyl]-[chloracetyl-phenyl]- 1427

—, [Oxo-cyclohexenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1051

—, [Oxo-cyclohexyl]-[hydroxy-phenyl]- 888

—, [Oxo-cyclohexyl]-[methoxy-phenyl]- 888

—, [Semicarbazono-cyclohexyl]-[methoxy-phenyl]- 889

Hexanon, [Äthoxy-tetrahydro-naphthyl]- 886

—, [Äthoxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 887

—, [Hydroxy-benzyliden]- 862

—, [Hydroxy-benzyliden]-, oxim 862

—, [Hydroxy-biphenyl]- 1412

—, Hydroxy-diphenyl- 1408

—, [Hydroxy-naphthyl]- 1161

—, [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1161

—, [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1161

—, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]- 886, 887

—, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 886, 887

—, Hydroxy-triphenyl-benzyl- 1735

—, [Methoxy-benzyliden]- 862

—, [Methoxy-benzyliden]-, oxim 863

Hexansäure, Äthyl-, [phenyl-phenacylester] 1310

—, Bis-[hydroxy-naphthyl-methylenamino]- 1114

—, Methyl-, [phenyl-phenacylester] 1308, 1309

Hexansäure-[phenyl-phenacylester] 1307

Hexen, Acetoxy-oxo-phenyl- 847

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl- 874

Hexen, Hydroxy-oxo-phenyl- E III 7 3520

—, [Hydroxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1541

—, Hydroxy-semicarbazono-phenyl- 847

—, Methoxy-oxo-phenyl- 848

—, [Methoxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1542

—, Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1700

—, Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]- 863, 864

—, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 847

—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 846

—, Oxo-methyl-[hydroxy-phenyl]- 861

—, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 861

—, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1510

—, Phenyl-[glykoly-phenyl]- 1542

—, Semicarbazono-[hydroxy-phenyl]- 847

—, Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 846

—, Semicarbazono-methyl-[methoxy-phenyl]- 862

Hexenon, Acetoxy-phenyl- 847

—, Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1700

—, Hydroxy-dimethyl-phenyl- 874

phenylhydrazon) vgl. 863, 864

—, [Hydroxy-methyl-phenyl]-, [dinitro-phenylhydrazon] vgl. 863, 864

—, Hydroxy-phenyl- E III 7 3520

—, Hydroxy-phenyl-, semicarbazon 847

—, [Hydroxy-phenyl]- 847

—, [Hydroxy-phenyl]-, semicarbazon 847

—, Methoxy-phenyl- 848

—, [Methoxy-phenyl]- 846

—, [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 846

—, Methyl-[hydroxy-phenyl]- 861

—, Methyl-[methoxy-phenyl]- 861

—, Methyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 862

—, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1510

Hexensäure, Diacetoxy-, [phenyl-phenacylester] 1329

—, Dihydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1328

—, Hydroxy-äthyl-, [phenyl-phenacylester] 1326

—, Hydroxy-methyl-, [phenyl-phenacylester] 1326

Hinokion 1059

—, Acetyl- 1060

—, Methyl- 1059

—, Methyl-, semicarbazon 1060

Hinokion-semicarbazon 1060

D-Homo-androstadienon vgl. 942

—, Äthoxy- vgl. 935, 945

D-Homo-androstenon, Acetoxy- 936

—, Acetoxy-methyl- 944

—, Brom-acetoxy-methyl- 945

—, Hydroxy- 935, 936

—, Hydroxy-methyl- 944

—, Hydroxy-methyl-, oxim 945

D-Homo-equilenin 1537

D-Homo-equilenon, Hydroxy- 1537
 —, Methoxy- 1538
D-Homo-isoequilenin 1536
D-Homo-iso-östron vgl. 1201
D-Homo-18-nor-androstenon,
 Formyloxy- 889
 —, Formyloxy-, semicarbazon 890
 —, Hydroxy- 889
 —, Hydroxy-, semicarbazon 890
D-Homo-östrapentaenon, Hydroxy-
 1536
 —, Methoxy- 1537
 —, Methoxy-, semicarbazon 1537
D-Homo-östratrienon, Acetoxy- 1202
 —, Hydroxy- 1201
 —, Hydroxy-, oxim 1203
 —, Methoxy- 1202
D-Homo-östron 1201
D-Homo-testosteron 935
Hydrazin, Bis-[(äthoxy-tetrahydro-
 naphthyl)-methylen]- 844
 —, Bis-[(brom-hydroxy-naphthyl)-
 methylen]- 1117
 —, Bis-[hydroxy-benzhydryliden]- 1232
 —, Bis-[(hydroxy-dimethyl-
 tetradecahydro-
 cyclopenta[*a*]phenanthrenyl)-
 äthyliden]- 957
 —, Bis-[hydroxy-(hydroxy-naphthyl)-
 methyl]- 1116
 —, Bis-[hydroxy-lupenyliden]- 1105
 —, Bis-[hydroxy-(methoxy-naphthyl)-
 methyl]- 1116
 —, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylen]-
 1114, 1117
 —, Bis-[hydroxy-pregnenyliden]- 957
 —, Bis-[methoxy-cinnamyliden]- 803
 —, Bis-[methoxy-dihydro-naphthyliden]-
 824
 —, Bis-[(methoxy-naphthyl)-methylen]- 1114
 —, Bis-[(methoxy-tetrahydro-naphthyl)-
 methylen]- 842, 843
 —, Bis-[methylmercapto-benzhydryliden]-
 1251
 —, Bis-[methyl-(methoxy-phenyl)-
 cyclohexenyliden]- 1034
 —, Bis-[pentamethyl-hydroxymethyl-
 isopropenyl-eicosahydro-
 cyclopenta[*a*]chrysenyliden]-
 1105
 —, [(Brom-hydroxy-naphthyl)-methylen]-
 oxamoyl- 1117
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-oxamoyl-
 1117
 —, [Methyl-(methoxy-phenyl)-allyliden]-
 [(dichlor-phenoxy)-acetyl]- 814
Hydrinden s. *Indan*
Hydrindon s. *Indanon*

Hydroxydammarenon-I 1013
Hydroxydammarenon-II 1013
Hydroxylamin, Äthyl-[benzoyl-phenyl]-
 1229
 —, Benzyl-[methoxy-benzhydryliden]-
 1231, 1236, 1241
 —, Benzyl-[methoxy-methyl-
 benzhydryliden]- 1301
 —, [Hydroxy-benzhydryliden]-acetyl- 1230
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]-acetyl-
 1116

I

Indan, Acetoxy-acetyl- 845
 —, Acetoxy-hydroxyimino- 807
 —, Acetoxy-oxo- 807, 808, 810
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl- 845
 —, Acetoxy-oxo-trimethyl- 861
 —, Acetoxy-semicarbazono- 807
 —, Äthoxycarbonylmethoxy-hydroxyimino-
 809
 —, Äthoxycarbonylmethoxy-hydroxyimino-
 methyl- 831
 —, Äthoxycarbonylmethoxy-oxo- 809
 —, Äthoxycarbonylmethoxy-oxo-methyl- 830
 —, Äthoxy-oxo-dimethyl-phenyl- 1507
 —, Äthoxy-oxo-diphenyl- 1694
 —, Brom-äthoxy-oxo-äthyl-phenyl- 1506
 —, Brom-äthoxy-oxo-methyl-phenyl- 1496
 —, Brom-hydroxy-acetyl- 845
 —, Brom-hydroxy-oxo- 810
 —, Brom-hydroxy-oxo-äthyl-phenyl- 1506
 —, Brom-methoxy-oxo- 808, 810
 —, Carboxymethoxy-oxo- 809
 —, Carboxymethoxy-oxo-methyl- 830
 —, Chlor-acetoxy-oxo-äthyl-phenyl- 1506
 —, Chlor-acetoxy-oxo-diphenyl- 1693
 —, Chlor-äthoxy-oxo-äthyl-phenyl- 1505
 —, Chlor-äthoxy-oxo-diphenyl- 1693
 —, Chlor-benzoyloxy-oxo-diphenyl- 1693
 —, Chlor-hydroxy-oxo-äthyl-phenyl- 1505
 —, Chlor-hydroxy-oxo-diphenyl- 1692
 —, Chlor-methoxy-oxo-äthyl-phenyl- 1505
 —, Chlor-methoxy-oxo-diphenyl- 1693
 —, Hydroxy-acetyl- 844, 845
 —, Hydroxy-acetylimino-methyl- 829
 —, Hydroxy-hydroxyimino-pentamethyl- 880
 —, Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 1483
 —, Hydroxy-oxo- 807, 808, 809
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 845
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl- 1507
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1693
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 830
 —, Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1698
 —, Hydroxy-oxo-pentamethyl- 880
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-benzyl- 1697
 —, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1739

Indan, Hydroxy-semicarbazono- 808

- , Isopropoxyloxy-oxo-diphenyl- 1692
- , Methoxy-hydroxyimino- 808
- , Methoxy-hydroxyimino-methyl-isopropyl- 873
- , Methoxy-oxo- 808, 809, 810
- , Methoxy-oxo-dimethyl- 846
- , Methoxy-oxo-dimethyl-phenyl- 1507
- , Methoxy-oxo-diphenyl- 1694
- , Methoxy-oxo-methyl- 830, 831
- , Methoxy-oxo-methyl-äthyl- 860, 861
- , Methoxy-oxo-methyl-isopropyl- 873
- , Methoxy-oxo-phenyl- 1482
- , Methoxy-semicarbazono- 808
- , Methoxy-semicarbazono-methyl- 830
- , Oxo-diphenyl-[äthoxy-benzyliden]- 1743
- , Oxo-diphenyl-[methoxy-benzyliden]- 1742, 1743
- , Oxo-[methoxy-benzyliden]- 1561
- , Oxo-[methoxy-phenyl]- 1483
- , Oxo-methyl-[methoxy-benzyliden]- 1577
- , Oxo-phenyl-[methoxy-benzyliden]- 1706

Indanon, Acetamino-methyl- vgl. 829 Anm.

- , Acetoxy- 807, 808, 810
- , Acetoxy-, oxim 807
- , Acetoxy-, semicarbazono 807
- , Acetoxy-dimethyl- 845
- , Acetoxy-trimethyl- 861
- , Äthoxy-dimethyl-phenyl- 1507
- , Äthoxy-diphenyl- 1694
- , Brom-äthoxy-äthyl-phenyl- 1506
- , Brom-äthoxy-methyl-phenyl- 1496
- , Brom-hydroxy- 810
- , Brom-hydroxy-äthyl-phenyl- 1506
- , Brom-methoxy- 808, 810
- , Chlor-acetoxy-äthyl-phenyl- 1506
- , Chlor-acetoxy-diphenyl- 1693
- , Chlor-äthoxy-äthyl-phenyl- 1505
- , Chlor-äthoxy-diphenyl- 1693
- , Chlor-benzyloxy-diphenyl- 1693
- , Chlor-hydroxy-äthyl-phenyl- 1505
- , Chlor-hydroxy-diphenyl- 1692
- , Chlor-methoxy-äthyl-phenyl- 1505
- , Chlor-methoxy-diphenyl- 1693
- , Diphenyl-[äthoxy-benzyliden]- 1743
- , Diphenyl-[methoxy-benzyliden]- 1742, 1743
- , Hydroxy- 807, 808, 809
- , Hydroxy-, semicarbazono 808
- , Hydroxy-dimethyl- 845
- , Hydroxy-dimethyl-phenyl- 1507
- , Hydroxy-diphenyl- 1693
- , Hydroxy-methyl- 830
- , Hydroxy-methyl-, acetylamin 829
- , Hydroxy-methyl-diphenyl- 1698
- , Hydroxy-pentamethyl- 880
- , Hydroxy-pentamethyl-, oxim 880
- , Hydroxy-phenyl-benzyl- 1697

Indanon, Hydroxy-triphenyl- 1739

- , Isopropoxyloxy-diphenyl- 1692
- , Methoxy- 808, 809, 810
- , Methoxy-, oxim 808
- , Methoxy-, semicarbazono 808
- , [Methoxy-benzyliden]- 1561
- , Methoxy-dimethyl- 846
- , Methoxy-dimethyl-phenyl- 1507
- , Methoxy-diphenyl- 1694
- , Methoxy-methyl- 830, 831
- , Methoxy-methyl-, semicarbazono 830
- , Methoxy-methyl-äthyl- 860, 861
- , Methoxy-methyl-isopropyl- 873
- , Methoxy-methyl-isopropyl-, oxim 873
- , Methoxy-phenyl- 1482, 1483
- , Methoxy-phenyl-, oxim vgl. 1483
- , [Methoxy-phenyl]- 1483
- , [Methoxy-phenyl]-, oxim 1483
- , Methyl-[methoxy-benzyliden]- 1577
- , Phenyl-[methoxy-benzyliden]- 1706

Inden, Dihydroxy- 807

- , Dihydroxy-dimethyl- 845
- , Hydroxy-oxo-methyl- E III 7 3601
- , Hydroxy-oxo-phenyl- 1557, 1558
- , Methoxy-hydroxyimino-phenyl- 1558
- , Methoxy-oxo-diphenyl- 1704
- , Methoxy-oxo-phenyl- 1557, 1558
- , [Nitro-benzyloxy]-oxo-methyl- 1025
- , Oxo-äthyl-[methoxy-phenyl]- 1577
- , Oxo-isopropyl-[methoxy-phenyl]- 1581
- , Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1704
- , Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1704

Indendiol 807

- , Dimethyl- 845
- , Methyl- vgl. 830

Indenon, Äthyl-[methoxy-phenyl]- 1577

- , Hydroxy-methyl- E III 7 3601
- , Hydroxy-phenyl- 1557, 1558
- , Isopropyl-[methoxy-phenyl]- 1581
- , Methoxy-diphenyl- 1704
- , Methoxy-phenyl- 1557, 1558
- , Methoxy-phenyl-, oxim 1558
- , [Nitro-benzyloxy]-methyl- 1025
- , Phenyl-[hydroxy-diphenyl-indenyl]- 1758
- , Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1704
- , Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1704

Indeno[1.2- α]phenanthren, Acetoxy- 1714

- , Hydroxy-oxo- 1714

Indeno[2.1- α]phenanthren, Hydroxy- 1548**Indeno[1.2- α]phenanthrenon, Acetoxy-** 1714

- , Hydroxy- 1714

Indeno[2.1- α]phenanthrenon, Hydroxy- 1548**Iso- α -amyradienonol** 1222

Iso- α -amyradienonol, Acetyl- 1223
Iso- α -amyradienonol-II 1226
 —, Acetyl- 1226
Iso- β -amyradienonol 1225
 —, Acetyl- 1225
Iso- α -amyrenonol 1092
 —, Acetyl- 1092
Iso- α -amyrenonol-II 1092
Iso- β -amyrenonol 1097, 1100
 —, Acetyl- 1097
Iso-anhydroacetonbenzil 1719
Isobuttersäure, Hydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1324
 —, Isopropyloxy-, [phenyl-phenacylester] 1324
Isobuttersäure-[methyl-(methoxy-naphthyl)-propylidenamid] 1155
 — [phenyl-phenacylester] 1306
Isocaprinsäure-[phenyl-phenacylester] 1307
Isochroman, Hydroxy-hexaphenyl- 1763
Isochromanol, Hexaphenyl- 1763
Isoduroin 1433
Isoequilenin 1521
 —, Acetyl- 1527
 —, Methyl- 1525, 1540
Isoequilin 1414, 1415
 —, Acetyl- 1414
Iso-D-homo-testosteron 936
Iso-iso-östron 1169, 1171
Isoleucin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112
Isomirpinsäure 1061
Iso-östron 1170, 1171
 —, Dehydro- 1418, 1419
Isoursadienol, Oxo- 1222
Isovaleriansäure, Äthoxy-, [phenyl-phenacylester] 1325
 —, Dihydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1328
 —, Hydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1324
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1112
 —, Methoxy-, [phenyl-phenacylester] 1325
Isovaleriansäure-[phenyl-phenacylester] 1306
Isovalerophenon, [Hydroxy-äthoxy]-phenyl- 1403
 —, Hydroxy-benzyl- 1412
 —, Hydroxy-phenäthyl- 1425
 —, Hydroxy-phenyl- 1402
 —, Methoxy-benzyl- 1412

K

Keten, Hydroxy-phenyl- E III 7 3443
Ketoferruginol 1061
Ketohydroxyöstrin 1171
Ketolupeol 1106

Keton, [Acetoxy-dimethyl-phenyl-cyclohexenyl]-phenyl- 1595, 1596
 —, Acetoxymethyl-indanyl- 844
 —, Acetoxymethyl-naphthyl- 1140
 —, Acetoxymethyl-phenanthryl- 1565, 1567, 1569
 —, [(Acetoxy-naphthyl)-methyl]-phenyl- 1616
 —, [Äthoxy-naphthyl]-phenanthryl- 1737
 —, Äthyl-[methoxy-styryl]- 831, 832
 —, Äthyl-[oxy-styryl]- 831
 —, Benzyl-[acetoxymethyl-naphthyl]- 1617
 —, Benzyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1616, 1618
 —, Benzyl-[hydroxy-naphthyl]- 1615, 1616, 1617, 1618
 —, Benzyl-[methoxy-naphthyl]- 1615, 1616, 1618
 —, Benzyl-[methoxy-naphthyl]-, imin 1616
 —, Benzyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1618
 —, Biphenyl-[methoxy-biphenyl]- 1728
 —, Brommethyl-[acetoxymethyl-dihydro-phenanthryl]- 1501
 —, Brommethyl-[acetoxymethyl-phenanthryl]- 1567
 —, Brommethyl-[acetoxymethyl-tetrahydro-phenanthryl]- 1394
 —, Brommethyl-[benzyloxy-naphthyl]- 1127
 —, Brommethyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1127, 1135
 —, Brommethyl-[brom-methoxy-naphthyl]- 1139
 —, Brommethyl-[chlor-methoxy-naphthyl]- 1139
 —, Brommethyl-[chlor-methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1394
 —, Brommethyl-[hydroxy-naphthyl]- 1134
 —, Brommethyl-[methoxy-naphthyl]- 1124, 1129
 —, Brommethyl-[methoxy-phenanthryl]- 1568
 —, Brommethyl-[methoxy-tetrahydro-naphthyl]- 856
 —, Brommethyl-[methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1394
 —, Chlormethyl-[acetoxymethyl-naphthyl]- 1127, 1136, 1139
 —, Chlormethyl-[hydroxy-naphthyl]- 1136, 1139, 1141
 —, Chlormethyl-[methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1500
 —, Chlormethyl-[methoxy-naphthyl]- 1123, 1129
 —, Chlormethyl-[methoxy-octahydro-phenanthryl]- 1048
 —, Chlormethyl-[methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1393
 —, Cyclohexenyl-[methoxy-benzyl]- 1036

Keton, Cyclohexenyl-[methoxy-benzyl]-, semicarbazon 1036

- , Cyclohexyl-[äthoxy-phenyl]- 865
- , Cyclohexyl-[hydroxy-benzhydryl]- 1543
- , Cyclohexyl-[hydroxy-benzyl]- 876
- , Cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 865
- , Cyclohexylmethyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 876
- , Cyclopentyl-[äthoxy-phenyl]- 855
- , Cyclopentyl-[methoxy-benzyl]- 869
- , Cyclopentyl-[methoxy-benzyl]-, semicarbazon 869
- , Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 855
- , Cyclopentylmethyl-[hydroxy-phenyl]- 868
- , Cyclopentylmethyl-[methoxy-phenyl]- 868
- , Cyclopentylmethyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 868
- , Dibrommethyl-[benzyloxy-naphthyl]- 1128
- , Dibrommethyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1128, 1135
- , Dibrommethyl-[brom-methoxy-naphthyl]- 1140
- , [Dichlor-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1608
- , Fluorenymethyl-[methoxy-phenyl]- 1695
- , Fluorenymethyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1695
- , [Hydroperoxy-methyl-cyclohexadienyl]-[tetramethyl-phenyl]- 1166
- , [Hydroxy-benzyl]-naphthyl- 1618
- , [Hydroxy-benzyl]-naphthyl-, oxim 1618
- , [(Hydroxy-dimethyl-norbornyl)-methyl]-phenyl- 1050
- , [(Hydroxy-dimethyl-norbornyl)-methyl]-phenyl-, oxim 1050
- , [Hydroxy-dimethyl-phenyl-cyclohexenyl]-phenyl- 1595
- , [(Hydroxy-fluorenyl)-methyl]-phenyl- 1695
- , Hydroxymethyl-acenaphthenyl- 1339
- , Hydroxymethyl-naphthyl- 1129, 1140
- , [Hydroxy-(methyl-naphthyl)-methyl]-[methyl-naphthyl]- 1710
- , [Hydroxy-methyl-tri-*p*-tolyl-cyclohexenyl]-*p*-tolyl- 1747
- , [Hydroxy-methyl-triphenyl-cyclohexenyl]-phenyl- 1746
- , [Hydroxy-naphthyl-methyl]-naphthyl- 1707
- , [Hydroxy-naphthyl-methyl]-naphthyl-, oxim 1708
- , [Hydroxy-naphthyl-methyl]-phenyl- 1619

Keton, [Hydroxy-phenanthryl-methyl]-phenanthryl- 1754

- , [Hydroxy-phenyl-acenaphthenyl-methyl]-phenyl- 1731
- , [Hydroxy-(phenyl-cyclohexenyl)-methyl]-[phenyl-cyclohexenyl]- 1679
- , [Hydroxy-phenyl-di-*p*-tolyl-cyclohexenyl]-phenyl- 1746
- , [Hydroxy-phenyl]-naphthyl- 1614
- , [Hydroxy-phenyl-naphthyl-methyl]-phenyl-, oxim 1720
- , [Hydroxy-triphenyl-cyclohexenyl]-phenyl- 1745
- , [Hydroxy-triphenyl-cyclohexenyl]-*p*-tolyl- 1745
- , Isobutyl-[oxy-styryl]- 861
- , Jodmethyl-[acetoxo-naphthyl]- 1128
- , Jodmethyl-[hydroxy-naphthyl]- 1128
- , Jodmethyl-[methoxy-naphthyl]- 1128
- , [Jod-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1607
- , Mesityl-[hydroperoxy-methyl-dihydro-naphthyl]- 1596
- , Mesityl-[methoxy-naphthyl]- 1623
- , [Methoxy-benzyl-cyclohexadienyl]-mesityl- 1625
- , [Methoxy-benzyl-cyclohexadienyl]-[tetramethyl-phenyl]- 1626
- , [Methoxy-benzyl-cyclohexadienyl]-[trimethyl-phenyl]- 1625
- , Methoxymethyl-naphthyl- 1129
- , Methoxymethyl-naphthyl-, semicarbazon 1129
- , Methoxymethyl-phenanthryl- 1569
- , [Methoxy-naphthyl-methyl]-naphthyl- 1707
- , [Methoxy-phenyl]-acenaphthenyl- 1654
- , [Methoxy-phenyl]-benzhydryl- 1655, 1656
- , [Methoxy-phenyl]-biphenyl- 1647
- , [Methoxy-phenyl]-biphenyl-, oxim 1648
- , [Methoxy-phenyl]-[diphenyl-vinyl]- 1689
- , [Methoxy-phenyl]-[methyl-benzhydryl]- 1665
- , [Methoxy-phenyl]-naphthyl- 1609, 1613, 1614
- , [Methoxy-phenyl]-[tetrahydro-naphthyl]- 1504
- , Methyl-[acetoxo-acenaphthylenyl]- 1455
- , Methyl-[acetoxo-chrysenyl]- 1689
- , Methyl-[acetoxo-dihydro-phenanthryl]- 1500
- , Methyl-[acetoxo-indanyl]- 845
- , Methyl-[acetoxo-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1595
- , Methyl-[acetoxo-naphthyl]- 1126, 1131
- , Methyl-[acetoxo-naphthyl]-, semicarbazon 1133

Keton, Methyl-[acetoxy-phenanthryl]-

- 1564, 1565, 1566
- , Methyl-[acetoxy-phenanthryl]-, semicarbazon 1567
- , Methyl-[acetoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1393
- , Methyl-[äthoxy-naphthyl]- 1122, 1125
- , Methyl-[benzyloxy-naphthyl]- 1126
- , Methyl-[brom-hydroxy-indanyl]- 845
- , Methyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1127, 1134, 1137
- , Methyl-[brom-methoxy-naphthyl]- 1139
- , Methyl-[chlor-acetoxy-naphthyl]- 1133
- , Methyl-[chlor-hydroxy-naphthyl]- 1133
- , Methyl-[chlor-hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1134
- , Methyl-[chlor-methoxy-naphthyl]- 1133, 1138
- , Methyl-[chlor-methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1393
- , [Methyl-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 869
- , Methyl-[dibrom-methoxy-naphthyl]- 1139
- , Methyl-[hydroxy-acenaphthylenyl]- E III 7 3832
- , Methyl-[hydroxy-benzocyclooctenyl]- E III 7 3773
- , Methyl-[hydroxy-dihydro-phenanthryl]- 1499, 1501
- , Methyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1487
- , Methyl-[hydroxy-indanyl]- 844, 845
- , Methyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1594
- , Methyl-[hydroxy-methyl-naphthyl]- 1149
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1122, 1124, 1128, 1130, 1135, 1137
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]-, oxim 1126, 1136
- , Methyl-[hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1127, 1132
- , Methyl-[hydroxy-octahydro-phenanthryl]- 1048
- , Methyl-[hydroxy-phenanthryl]- 1564, 1565, 1566, 1568
- , Methyl-[hydroxy-phenanthryl]-, oxim 1564
- , Methyl-[(hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]- 877
- , Methyl-[(hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-, semicarbazon 877
- , Methyl-[hydroxy-propyl-naphthyl]- 1158
- , Methyl-[hydroxy-tetrahydro-naphthyl]- 855, 856
- , Methyl-[hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 855, 856

Keton, Methyl-[hydroxy-tetrahydro-phenanthryl]-

- 1392, 1393
- , [Methyl-indanyl]-[methoxy-naphthyl]- 1666, 1667
- , Methylmercaptomethyl-naphthyl- 1141
- , Methyl-[methoxy-acenaphthylenyl]- 1455
- , Methyl-[methoxy-dihydro-naphthyl]- 1031
- , Methyl-[methoxy-dihydro-naphthyl]-, semicarbazon 1031
- , Methyl-[methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1500, 1501
- , Methyl-[methoxy-dihydro-phenanthryl]-, oxim 1500
- , Methyl-[methoxy-dimethyl-anthryl]- 1582
- , Methyl-[methoxy-methyl-äthyl-tetrahydro-phenanthryl]- 1426
- , Methyl-[methoxy-methyl-isopropyl-phenanthryl]- 1594
- , Methyl-[methoxy-methyl-naphthyl]- 1149, 1150
- , Methyl-[methoxy-methyl-naphthyl]-, oxim 1150
- , Methyl-[methoxy-methyl-phenanthryl]- 1579
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1122, 1125, 1129, 1131, 1136, 1138
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]-, oxim 1126, 1136, 1138
- , Methyl-[methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1132, 1136
- , Methyl-[methoxy-phenanthryl]- 1563, 1564, 1565, 1566, 1568, 1569
- , Methyl-[methoxy-phenanthryl]-, oxim 1563, 1564
- , Methyl-[methoxy-phenanthryl]-, semicarbazon 1567, 1568
- , Methyl-[methoxy-tetrahydro-naphthyl]- 855
- , Methyl-[methoxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 856
- , Methyl-[methoxy-tetrahydro-phenanthryl]- 1392, 1393
- , Methyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1128, 1135, 1137
- , Methyl-[oxy-styryl]- 810, 812
- , Methyl-[palmitoyloxy-naphthyl]- 1123
- , Naphthyl-[hydroxy-benzhydryl]- 1721
- , Naphthyl-[hydroxy-naphthyl]- 1705
- , Naphthyl-[methoxy-naphthyl]- 1705
- , [Nitro-methoxy-phenyl]-naphthyl- 1609
- , [Nitro-phenylmercaptomethyl]-naphthyl- 1141
- , [Nitro-phenylsulfonmethyl]-naphthyl- 1141
- , [Oxy-isopropyl]-styryl- 849
- , Phenyl-[acetoxy-acenaphthylenyl]- 1685

Keton, Phenyl-[acetoxy-benzo[j]fluoranthenyl]- 1748
 —, Phenyl-[acetoxy-biphenyl]- 1647, 1648
 —, Phenyl-[acetoxy-dimethyl-diphenyl-norbornenyl]- 1724
 —, Phenyl-[acetoxy-naphthyl]- 1611
 —, Phenyl-[äthoxy-naphthyl]- 1608, 1613
 —, Phenyl-[brom-acetoxy-naphthyl]- 1606, 1611, 1612
 —, Phenyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1605, 1606, 1611
 —, Phenyl-[brom-nitro-acetoxy-naphthyl]- 1608
 —, Phenyl-[brom-nitro-hydroxy-naphthyl]- 1607
 —, Phenyl-[dibrom-acetoxy-naphthyl]- 1607, 1612
 —, Phenyl-[dibrom-hydroxy-naphthyl]- 1606, 1612
 —, Phenyl-[diphenyl-(hydroxy-benzhydryl)-benzhydryl]- 1763
 —, Phenyl-[hydroxy-acenaphthylenyl]- E III 7 4292
 —, Phenyl-[hydroxy-benzhydryl]- 1656
 —, Phenyl-[(hydroxy-benzhydryl)-naphthyl]- 1751
 —, Phenyl-[hydroxy-benzo[j]-fluoranthenyl]- 1748
 —, Phenyl-[hydroxy-biphenyl]- 1646, 1648
 —, Phenyl-[hydroxy-(chlor-phenyl)-benzhydryl]- 1729
 —, Phenyl-[hydroxy-dimethyl-benzhydryl]- 1671
 —, Phenyl-[hydroxy-dimethyl-diphenyl-norbornenyl]- 1724
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-benzhydryl]- 1664, 1665
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-benzhydryl]-, oxim 1664
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-benzhydryl]- 1676
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1604, 1608, 1610, 1612, 1613
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]-, hydrazon 1605
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]-, isopropylimin 1605
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]-, methylimin 1605
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]-, oxim 1611
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl-benzhydryl]- 1729
 —, Phenyl-[mercapto-benzhydryl]- 1657
 —, Phenyl-[methoxy-benzhydryl]- 1655, 1656
 —, Phenyl-[methoxy-biphenyl]- 1646, 1647, 1648

Keton, Phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1604, 1608, 1610, 1613
 —, Phenyl-[methoxy-naphthyl]-, imin 1605
 —, Phenyl-[nitro-acetoxy-naphthyl]- 1607, 1612
 —, Phenyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1607, 1612
 —, Phenyl-[phenoxy-benzhydryl]- 1656
 —, Phenyl-[phenoxy-naphthyl]- 1605
 —, Phenyl-[phenylmercapto-benzhydryl]- 1657
 —, Phenyl-[thiocyanato-benzhydryl]- 1657
 —, Styryl-[oxy-styryl]- 1570
 —, [Tetramethyl-phenyl]-[methoxy-benzyl-biphenyl]- 1735
 —, [Tetramethyl-phenyl]-[methoxy-biphenyl]- 1675
 —, Thiocyanatomethyl-naphthyl- 1141
 —, *o*-Tolyl-[hydroxy-benzhydryl]- 1665
 —, *p*-Tolyl-[hydroxy-naphthyl]- 1619
 —, Tribrommethyl-[methoxy-naphthyl]- 1124
 —, Trichlormethyl-[chlor-hydroxy-naphthyl]- 1134
 —, Trichlormethyl-[methoxy-naphthyl]- 1123
 —, [Trimethyl-(hydroxy-benzhydryl)-cyclopentyl]-phenyl- 1701
 —, [Trimethyl-phenyl]-[hydroperoxymethyl-dihydro-naphthyl]- 1596
 —, [Trimethyl-phenyl]-[hydroxy-benzhydryl]- 1674
 —, [Trimethyl-phenyl]-[methoxy-biphenyl]- 1672
 —, [Trimethyl-phenyl]-[methoxy-naphthyl]- 1623
 —, Triphenylmethyl-[(hydroxy-benzhydryl)-phenyl]- 1759

Ketoxyöstrin 1171

β-Ketoskimmol 1098

Ketoxim, Äthyl-[methoxy-styryl]- 833

Kohlensäure-äthylester[acetyl-naphthylester] 1132
 — äthylester-desylester 1281
 — äthylester-[formyl-naphthylester] 1116
 — äthylester-[oxo-androstenylester] 901
 — äthylester-[(oxo-dihydro-naphthyliden)-methylester] 1027
 — äthylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]-phenanthrenylester] 901
 — äthylester-[oxo-diphenyl-äthylester] 1281
 — äthylester-[oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 1190
 — äthylester-[oxo-östratrienylester] 1190
 — äthylester-[oxo-triphenyl-propenylester] 1691

Kohlensäure-benzylester-[oxo-androstenylester] 901, 925
 — benzylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]-phenanthrenylester] 901, 925
 — bis-[oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1190
 — bis-[oxo-östratrienylester] 1190
 — [diäthylamino-äthylester]-[oxo-androstenylester] 902
 — [diäthylamino-äthylester]-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 902
 — methylester-[oxo-androstenylester] 900, 925
 — methylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]-phenanthrenylester] 900, 925
 — methylester-[oxo-diphenyl-propenylester] 1477
 — methylester-[oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1189
 — methylester-[oxo-methyl-phenyl-propenylester] 816
 — methylester-[oxo-östratrienylester] 1189
 — [oxo-androstenylester]-chlorid 902, 925
 — [oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester]-chlorid 902, 925
 — [oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester]-chlorid 1190
 — [oxo-östratrienylester]-chlorid 1190
 — phenylester-[oxo-androstenylester] 901, 925
 — phenylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]-phenanthrenylester] 901, 925
 — propylester-[oxo-androstenylester] 901
 — propylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]-phenanthrenylester] 901
Korksäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1320
o-Kresolbenzein 1666
 —, *Dibrom*- 1666

L

Lanostenol, Acetoxy- vgl. 1014
Lanostenon, Acetoxy- 1014
 —, Hydroxy- 1014
Laurinsäure-[phenyl-phenacylester] 1311

Leucin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112
Lignocerin säure-[phenyl-phenacylester] vgl. 1313
Lindersäure-[phenyl-phenacylester] 1314
Linolelaidinsäure-[phenyl-phenacylester] 1317
Linolensäure-[phenyl-phenacylester] 1318
Linolsäure-[phenyl-phenacylester] 1317
Lumiequilin 1415
Lumiöstron 1180
 —, Acetyl- 1186
 —, Methyl- 1183, 1184
Lumiöstron-oxim 1194
 — semicarbazon 1195
Lupanal, Acetoxy- 1022
 —, Hydroxy- 1022
 —, Hydroxy-, oxim 1023
Lupanon, Nitryloxy- 1021
Lupenal, Acetoxy- 1106, 1107
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1106, 1107
 —, Hydroxy- 1105, 1106
 —, Hydroxy-, oxim 1107
Lupenolol 1106
Lupenon, Hydroxy- 1105
 —, Hydroxy-, azin 1105
Lysin, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1114

M

Maleinat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1321
Maleinsäure, Dimethyl-, methylester-[phenyl-phenacylester] 1321
Maleinsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1321
Malonat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1318
Malonsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1318
Manilaanol 1098
 —, Acetyl- 1098
Margarinsäure-[phenyl-phenacylester] 1312
Menformon 1171
Mesitoin 1428
Methan, Acetoxyimino-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1230
 —, Benzyl oxyimino-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1301
 —, Benzyl oxyimino-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1231, 1236, 1241
 —, [Brom-oxo-dihydro-naphthyl]-[acetoxy-naphthyl]- 1696
 —, [Brom-oxo-dihydro-naphthyl]-[methoxy-naphthyl]- 1696
 —, [Chlor-oxo-dihydro-naphthyl]-[methoxy-naphthyl]- 1696

Methan, [Dinitro-hydroxy-phenyl]-oxo-cyclohexyliden]- 1033

- , Diphenyl-[hydroxy-methoxy-sulfo-cyclohexadienyliden]-
vgl. 1646
- , Hydrazono-phenyl-[methoxy-phenyl]-
1242
- , Hydrazono-phenyl-[methylmercapto-phenyl]- 1251
- , [Hydroxy-dimethyl-phenyl]-[oxo-dimethyl-cyclohexadienyliden]-
1402
- , Hydroxyimino-[chlor-phenyl]-
[methoxy-phenyl]- 1237
- , [Hydroxyimino-cyclopentyl]-[hydroxy-phenyl]- 854
- , [Hydroxyimino-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 854
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]-
biphenyl- 1648
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]-
p-tolyl- 1301
- , Hydroxyimino-phenyl-[äthoxy-phenyl]-
1231, 1242
- , Hydroxyimino-phenyl-[äthylaminooxy-phenyl]- 1232
- , Hydroxyimino-phenyl-[benzyl-oxy-phenyl]- 1232, 1236, 1242
- , Hydroxyimino-phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1231
- , Hydroxyimino-phenyl-[heptyloxy-phenyl]- 1232
- , Hydroxyimino-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1241
- , Hydroxyimino-phenyl-[isobutyloxy-phenyl]- 1232
- , Hydroxyimino-phenyl-[isopropyloxy-phenyl]- 1231
- , Hydroxyimino-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1230, 1236, 1241
- , Hydroxyimino-phenyl-[phenoxy-phenyl]- 1242
- , Hydroxyimino-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1231
- , [Hydroxy-phenyl]-[oxo-methyl-cyclohexyliden]- 1038
- , Imino-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1301
- , Imino-phenyl-[methoxy-phenyl]-
1230, 1240
- , Isopropylimino-phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1605
- , [Methoxy-phenyl]-[hydroxyimino-cyclohexyliden]- 1034
- , [Methoxy-phenyl]-[hydroxyimino-methyl-cyclohexyliden]-
1037
- , [Methoxy-phenyl]-[oxo-cyclohexyliden]- 1033

Methan, [Methoxy-phenyl]-[oxo-methyl-cyclohexyliden]- 1037

- , [Methoxy-phenyl]-[semicarbazono-methyl-cyclohexyliden]- 1037
- , Methylimino-phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1605
- , [Nitro-phenyl]-[hydroxy-phenyl]-
[oxo-cyclohexadienyliden]- 1646
- , [Oxido-methyl-imino]-phenyl-
[hydroxy-methyl-phenyl]- 1295
- , Oxo-[äthoxy-naphthyl]-phenanthryl-
1737
- , Oxo-[äthoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1301
- , Oxo-biphenyl-yl-[methoxy-biphenyl]-
1728
- , Oxo-[brom-phenyl]-[äthoxy-phenyl]-
1246
- , Oxo-[brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]-
1246
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[äthoxy-phenyl]-
1245
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[(chlor-äthoxy)-phenyl]- 1244
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[chlor-hydroxy-phenyl]- 1234
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[chlor-methoxy-phenyl]- 1245
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1234
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1298
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]-
1237, 1244
- , Oxo-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]-
1237, 1244
- , Oxo-cyclohexyl-[äthoxy-phenyl]- 865
- , Oxo-cyclohexyl-[methoxy-phenyl]- 865
- , Oxo-cyclopentyl-[äthoxy-phenyl]- 855
- , [Oxo-cyclopentyl]-[hydroxy-phenyl]-
854
- , Oxo-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 855
- , [Oxo-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]-
854
- , Oxo-[dichlor-hydroxy-phenyl]-
[trimethyl-phenyl]- 1389
- , Oxo-[dichlor-phenyl]-[chlor-hydroxy-phenyl]- 1234
- , Oxo-[dichlor-phenyl]-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1299
- , Oxo-[dichlor-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1608
- , Oxo-[dichlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1245
- , [Oxo-dihydro-naphthyl]-[hydroxy-naphthyl]- vgl. 1696
- , Oxo-[fluor-phenyl]-[methoxy-phenyl]-
1243

Methan, Oxo-[hydroperoxy-methyl-cyclohexadienyl]-[tetramethyl-phenyl]- 1166
 —, **Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]-[dimethyl-phenyl]-** 1390
 —, **Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl-** 1369, 1370
 —, **Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]-[trimethyl-phenyl]-** 1401
 —, **Oxo-[hydroxy-phenyl]-naphthyl-** 1614
 —, **Oxo-[hydroxy-phenyl]-*o*-tolyl-** 1293
 —, **Oxo-[hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl-** 1301
 —, **Oxo-[jod-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]-** 1607
 —, **Oxo-[methoxy-methyl-phenyl]-[trimethyl-phenyl]-** 1401
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-acenaphthenyl-** 1654
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-biphenyl-** 1647
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-naphthyl-** 1609, 1613, 1614
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-[tetrahydro-naphthyl]-** 1504
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-[tetramethyl-phenyl]-** 1400, 1401
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-*m*-tolyl-** 1299
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-*o*-tolyl-** 1293
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-** 1301
 —, **Oxo-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]-** 1389
 —, **Oxo-[methyl-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]-** 869
 —, **Oxo-[methyl-indanyl]-[methoxy-naphthyl]-** 1666, 1667
 —, **Oxo-naphthyl-[hydroxy-naphthyl]-** 1705
 —, **Oxo-naphthyl-[methoxy-naphthyl]-** 1705
 —, **Oxo-[nitro-hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl-** 1368, 1370
 —, **Oxo-[nitro-methoxy-phenyl]-naphthyl-** 1609
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[butyloxy-phenyl]-** 1247
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[dinitro-äthoxy-phenyl]-** 1249, 1250
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[dinitro-hydroxy-phenyl]-** 1237
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[dinitro-methoxy-phenyl]-** 1249
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]-** 1247, 1248
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[nitro-äthoxy-phenyl]-** 1248, 1249
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[nitro-methoxy-phenyl]-** 1248, 1249
 —, **Oxo-[nitro-phenyl]-[phenoxy-phenyl]-** 1247, 1248

Methan, Oxo-[nitro-phenyl]-[phenylmercapto-phenyl]- 1252
 —, **Oxo-phenyl-[äthoxy-phenyl]-** 1228, 1238
 —, **Oxo-phenyl-[äthylaminooxy-phenyl]-** 1229
 —, **Oxo-phenyl-[benzyloxy-phenyl]-** 1228, 1236, 1239
 —, **Oxo-phenyl-[brom-hydroxy-phenyl]-** 1245
 —, **Oxo-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]-** 1246
 —, **Oxo-phenyl-[butyloxy-phenyl]-** 1228, 1239
 —, **Oxo-phenyl-[chlor-äthoxy-phenyl]-** 1244
 —, **Oxo-phenyl-[chlor-hydroxy-phenyl]-** 1233
 —, **Oxo-phenyl-[chlor-methoxy-phenyl]-** 1233, 1244
 —, **Oxo-phenyl-[dichlor-hydroxy-phenyl]-** 1233, 1245
 —, **Oxo-phenyl-[dimethylsulfonio-phenyl]-** 1250
 —, **Oxo-phenyl-[dinitro-methoxy-phenyl]-** 1234
 —, **Oxo-phenyl-[heptyloxy-phenyl]-** 1228, 1239
 —, **Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]-** 1227, 1235, 1237
 —, **Oxo-phenyl-[isobutyloxy-phenyl]-** 1228
 —, **Oxo-phenyl-[isopropyloxy-phenyl]-** 1228
 —, **Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]-** 1227, 1236, 1238
 —, **Oxo-phenyl-[methylmercapto-phenyl]-** 1250
 —, **Oxo-phenyl-[methylsulfon-phenyl]-** 1250
 —, **Oxo-phenyl-[nitro-methoxy-phenyl]-** 1247
 —, **Oxo-phenyl-[nitro-*p*-tolylmercapto-phenyl]-** 1234
 —, **Oxo-phenyl-[nitro-*p*-tolyl-*o*-phenyl]-** 1234, 1247
 —, **Oxo-phenyl-[nitro-*p*-tolylsulfon-phenyl]-** 1234
 —, **Oxo-phenyl-[pentyloxy-phenyl]-** 1239
 —, **Oxo-phenyl-[phenoxy-phenyl]-** 1239
 —, **Oxo-phenyl-[phenylsulfon-phenyl]-** 1251
 —, **Oxo-phenyl-[propyloxy-phenyl]-** 1228, 1239
 —, **Oxo-[tetramethyl-phenyl]-[methoxy-biphenyl]-** 1675
 —, **Oxo-*p*-tolyl-[hydroxy-naphthyl]-** 1619
 —, **Oxo-[tribrom-phenyl]-[methoxy-phenyl]-** 1246
 —, **Oxo-[trimethyl-phenyl]-[methoxy-biphenyl]-** 1672
 —, **Oxo-[trimethyl-phenyl]-[methoxy-naphthyl]-** 1623

Methan, Phenyl-[brom-hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]-[brom-oxo-methyl-isopropyl-cyclohexadienyliden]- 1681
 —, Phenyl-[brom-hydroxy-methyl-phenyl]-[brom-oxo-methyl-cyclohexadienyliden]- 1666
 —, Phenyl-[dibrom-äthoxy-phenyl]-[dibrom-oxo-cyclohexadienyliden]- 1645
 —, Phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]-[dibrom-oxo-cyclohexadienyliden]- 1645
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]-[oxo-methyl-isopropyl-cyclohexadienyliden]- 1681
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-[oxo-methyl-cyclohexadienyliden]- 1665, 1666
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]-[hydroxy-sulfo-cyclohexadienyliden]- vgl. 1645
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]-[oxo-cyclohexadienyliden]- 1644
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-[oxo-cyclohexadienyliden]- 1645
 —, [Semicarbazono-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 854
 —, Semicarbazono-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1232
 —, Semicarbazono-phenyl-[benzyloxy-phenyl]- 1233
 —, Semicarbazono-phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1232
 —, Semicarbazono-phenyl-[heptyloxy-phenyl]- 1233
 —, Semicarbazono-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1242
 —, Semicarbazono-phenyl-[isobutyloxy-phenyl]- 1233
 —, Semicarbazono-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1243
 —, Semicarbazono-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1232
5.9-Methano-benzocycloocten, Hydroxy-oxo-hexahydro- 1036
5.9-Methano-benzocyclooctenon, Hydroxy-tetrahydro- 1036
7.10-Methano-fluoranthren, Oxo-hydroxymethyl-diphenyl-tetrahydro- 1752
7.10-Methano-fluoranthrenon, Hydroxymethyl-diphenyl-tetrahydro- 1752
4.7-Methano-inden, Acetoxy-oxo-dimethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761

4.7-Methano-inden, Acetoxy-oxo-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Acetoxy-oxo-trimethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Hydroxy-oxo-dipentyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1762
 —, Hydroxy-oxo-methyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1755
 —, Hydroxy-oxo-pentamethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
 —, Hydroxy-oxo-pentaphenyl-tetrahydro- 1760
 —, Hydroxy-oxo-tetramethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761, 1762
 —, Hydroxy-oxo-tetraphenyl-naphthyl-tetrahydro- 1763
 —, Hydroxy-oxo-trimethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
4.7-Methano-indenon, Acetoxy-dimethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Acetoxy-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Acetoxy-trimethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
 —, Hydroxy-dimethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Hydroxy-dipentyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1762
 —, Hydroxy-methyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1755
 —, Hydroxy-pentamethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
 —, Hydroxy-pentaphenyl-tetrahydro- 1760
 —, Hydroxy-tetramethyl-pentaphenyl-tetrahydro- 1761
 —, Hydroxy-tetraphenyl-naphthyl-tetrahydro- 1763
 —, Hydroxy-trimethyl-tetraphenyl-tetrahydro- 1756
1.4-Methano-naphthalin, Hydroxy-oxo-tetramethyl-hexahydro- vgl. 882
6a.14a-Methano-picen, Acetoxy-oxo-heptamethyl-octadecahydro- 1226
 —, Hydroxy-oxo-heptamethyl-octadecahydro- 1226
16.17-Methano-pregnenon, Acetoxy- 1078
 —, Hydroxy- 1078
Methionin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112
Milchsäure, Methyl-, [phenyl-phenacylester] 1323
Milchsäure-[phenyl-phenacylester] 1323
Myristinsäure-[phenyl-phenacylester] 1311

N

Naphthacen, Dichlor-dihydroxy- 1640
 —, Dichlor-dioxo-tetrahydro- 1640
 —, Dichlor-hydroxy-oxo-dihydro- 1640
 —, Dihydroxy- 1639, 1640
 —, Dioxo-tetrahydro- 1640
 —, Hydroxy-oxo-dihydro- 1639, 1640
 —, Trichlor-dioxo-tetrahydro- 1641
 —, Trichlor-hydroxy-oxo-dihydro- 1641
Naphthacendiol 1639, 1640
 —, Dichlor- 1640
Naphthacendion, Dichlor-dihydro- 1640
 —, Dihydro- 1640
 —, Trichlor-dihydro- 1641
Naphthacenon, Dichlor-hydroxy- 1640
 —, Hydroxy- 1639, 1640
 —, Trichlor-hydroxy- 1641
Naphthaldehyd, Acetoxy- 1116, 1119, 1120
 —, Acetoxy-, oxim 1120
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1120
 —, Äthoxy- 1110
 —, Äthoxycarbonyloxy- 1116
 —, Äthoxy-tetrahydro- 843
 —, Äthoxy-tetrahydro-, azin 844
 —, Brom-hydroxy- 1117
 —, Brom-hydroxy-, azin 1117
 —, Brom-hydroxy-, oxamoylhydrazon 1117
 —, Brom-hydroxy-, semicarbazon 1118
 —, Brom-methoxy- 1121
 —, Chlor-hydroxy- 1114
 —, Chlor-hydroxy-, semicarbazon vgl. 1115
 —, Chlor-methoxy- 1121
 —, [Dinitro-phenoxy]- 1115
 —, Hydroxy- 1108, 1115, 1118, 1119, 1120
 —, Hydroxy-, [acetyl-oxim] 1116
 —, Hydroxy-, äthylimin 1111
 —, Hydroxy-, azin 1114, 1117
 —, Hydroxy-, [brom-äthylimin] 1111
 —, Hydroxy-, imin 1110
 —, Hydroxy-, methylimin 1110
 —, Hydroxy-, oxamoylhydrazon 1117
 —, Hydroxy-, oxim 1116, 1119, 1120
 —, Hydroxy-, semicarbazon 1117, 1120
 —, Hydroxy-tetrahydro- 843
 —, Hydroxy-tetrahydro-, oxim 843
 —, Methoxy- 1110, 1115, 1121
 —, Methoxy-, azin 1114
 —, Methoxy-, oxim 1114, 1116
 —, Methoxy-, semicarbazon 1114, 1121
 —, Methoxy-tetrahydro- 842, 843
 —, Methoxy-tetrahydro-, azin 842, 843
 —, Nitro-hydroxy- 1115
 —, Nitro-methoxy- 1115
Naphthalin, Acetoxy-acetonyl- 1144
 —, Acetoxy-acetyl- 1126, 1131

Naphthalin, Acetoxyacetyl- 1140
 —, Acetoxy-benzoyl- 1611
 —, Acetoxy-chloracetyl- 1127, 1136, 1139
 —, Acetoxy-formohydroximoyl- 1120
 —, Acetoxy-formyl- 1116, 1119, 1120
 —, Acetoxy-jodacetyl- 1128
 —, Acetoxy-oxo-benzhydryliden-dihydro- 1717
 —, Acetoxy-[oxo-butyl]- 1152
 —, Acetoxy-oxo-[chlor-benzyliden]-dihydro- 1610
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-phenyl-dihydro- 1581
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl-tetrahydro- 860
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl-octahydro- vgl. 1625
 —, Acetoxy-[oxo-isopropyl]- 1149
 —, Acetoxy-oxo-tetrahydro- 820, 823, 825, 827
 —, Acetoxy-oxo-triphenyl-octahydro- 1724
 —, Acetoxy-phenacyl- 1616
 —, Acetoxy-phenylacetyl- 1617
 —, Acetoxy-[phenyl-propionyl]- 1621
 —, Acetoxy-propionyl- 1143
 —, Acetoxy-[semicarbazono-äthyl]- 1133
 —, Acetoxy-semicarbazonomethyl- 1120
 —, Äthoxy-acetyl- 1122, 1125
 —, Äthoxy-benzoyl- 1608, 1613
 —, Äthoxy-butyryl- 1153
 —, Äthoxycarbonyloxy-acetyl- 1132
 —, Äthoxycarbonyloxy-formyl- 1116
 —, Äthoxy-cinnamoyl- 1649, 1650
 —, Äthoxy-formyl- 1110
 —, Äthoxy-formyl-tetrahydro- 843
 —, Äthoxy-[hydroxyiminio-hexyl]-tetrahydro- 887
 —, Äthoxy-[oxo-hexyl]-tetrahydro- 886
 —, Äthoxy-oxo-tetrahydro- 823
 —, Äthoxy-propionyl- 1145
 —, Benzyloxy-acetyl- 1126
 —, Benzyloxy-bromacetyl- 1127
 —, Benzyloxy-dibromacetyl- 1128
 —, Benzyloxy-propionyl- 1148
 —, Brom-acetoxy-benzoyl- 1606, 1611, 1612
 —, Brom-äthoxy-propionyl- 1147
 —, Brom-carboxymethoxy-acetyl- 1134
 —, Brom-hydroxy-acetyl- 1127, 1134, 1137
 —, Brom-hydroxy-acryloyl- 1254
 —, Brom-hydroxy-benzoyl- 1605, 1606, 1611
 —, Brom-hydroxy-bromacetyl- 1127, 1135
 —, Brom-hydroxy-[brom-propionyl]- 1143, 1147
 —, Brom-hydroxy-dibromacetyl- 1128, 1135
 —, Brom-hydroxy-formyl- 1117
 —, Brom-hydroxy-isobutyryl- 1154
 —, Brom-hydroxy-lauroyl- 1211
 —, Brom-hydroxy-oxo-benzhydryliden-dihydro- 1717

- Naphthalin**, Brom-hydroxy-palmitoyl- 1214
 —, Brom-hydroxy-phenylacetyl- 1616, 1618
 —, Brom-hydroxy-propionyl- 1143, 1146
 —, Brom-hydroxy-semicarbazonomethyl- 1118
 —, Brom-hydroxy-stearoyl- 1216
 —, Brom-methoxy-acetyl- 1139
 —, Brom-methoxy-bromacetyl- 1139
 —, Brom-methoxy-[brom-propionyl]- 1148
 —, Brom-methoxy-dibromacetyl- 1140
 —, Brom-methoxy-formyl- 1121
 —, Brom-methoxy-oxo-dimethyl-tetrahydro- 859
 —, Brom-methoxy-[oxo-methyl-cyclopentenyl]- 1496
 —, Brom-methoxy-oxo-tetrahydro- 821, 824, 826
 —, Brom-nitro-acetoxy-benzoyl- 1608
 —, Brom-nitro-hydroxy-benzoyl- 1607
 —, Brom-oxo-[(acetoxy-naphthyl)-methyl]-dihydro- 1696
 —, Brom-oxo-[(methoxy-naphthyl)-methyl]-dihydro- 1696
 —, Brom-propyloxy-propionyl- 1147
 —, Carboxymethoxy-acetyl- 1123, 1132
 —, Carboxymethoxy-tribromacetyl- 1124
 —, Carboxymethoxy-trichloracetyl- 1124
 —, Chlor-acetoxy-acetyl- 1133
 —, Chlor-carboxymethoxy-acetyl- 1134
 —, Chlor-hydroxy-acetyl- 1133
 —, Chlor-hydroxy-cinnamoyl- 1651
 —, Chlor-hydroxy-formyl- 1114
 —, Chlor-hydroxy-propionyl- 1146
 —, Chlor-hydroxy-[semicarbazono-äthyl]- 1134
 —, Chlor-hydroxy-[semicarbazono-propyl]- 1146
 —, Chlor-hydroxy-trichloracetyl- 1134
 —, Chlor-methoxy-acetyl- 1133, 1138
 —, Chlor-methoxy-bromacetyl- 1139
 —, Chlor-methoxy-formyl- 1121
 —, Chlor-methoxy-[oxo-methyl-cyclopentenyl]- 1495
 —, Chlor-methoxy-[oxo-methyl-cyclopentyl]- 1518
 —, Chlor-methoxy-oxo-tetrahydro- 826
 —, Chlor-oxo-[(methoxy-naphthyl)-methyl]-dihydro- 1696
 —, Dibrom-acetoxy-benzoyl- 1607, 1612
 —, Dibrom-acetoxy-oxo-tetrahydro- 827
 —, Dibrom-hydroxy-benzoyl- 1606, 1612
 —, Dibrom-hydroxy-oxo-tetrahydro- 826, 827
 —, Dibrom-hydroxy-semicarbazono-tetrahydro- 827
 —, Dibrom-methoxy-acetyl- 1139
 —, Dibrom-methoxy-oxo-tetrahydro- 826
- Naphthalin**, Dihydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1701
 —, Dihydroxy-methyl-diphenyl-dihydro- 1699
 —, [Dinitro-phenoxy]-formyl- 1115
 —, Dioxo-benzhydryl-dihydro- 1716
 —, Glykoloyl- 1129, 1140
 —, Hexabrom-acetoxy-oxo-tetrahydro- 829
 —, Hydroperoxy-methyl-[trimethyl-benzoyl]-dihydro- 1596
 —, Hydroxy-acetohydroximoyl- 1126, 1136
 —, Hydroxy-acetohydroximoyl-tetrahydro- 855, 856
 —, Hydroxy-acetoxymiminomethyl- 1116
 —, Hydroxy-acetyl- 1122, 1124, 1128, 1130, 1135, 1137
 —, Hydroxy-acetyl-tetrahydro- 855, 856
 —, Hydroxy-[äthyl-formimidoyl]- 1111
 —, Hydroxy-äthyl-lauroyl- 1212
 —, Hydroxy-äthyl-palmitoyl- 1217
 —, Hydroxy-äthyl-stearoyl- 1221
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-benzoyl- 1751
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-isobutyryl- 1722
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-[methyl-butyryl]- 1723
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-propionyl- 1722
 —, [Hydroxy-benzhydryl]-valeryl- 1723
 —, Hydroxy-benzohydrazonoyl- 1605
 —, Hydroxy-benzohydroximoyl- 1611
 —, Hydroxy-benzoyl- 1604, 1608, 1610, 1612, 1613
 —, Hydroxy-bromacetyl- 1134
 —, Hydroxy-[(brom-äthyl)-formimidoyl]- 1111
 —, Hydroxy-butyrohydroximoyl- 1153
 —, Hydroxy-butyrohydroximoyl-tetrahydro- 879
 —, Hydroxy-butyryl- 1151, 1152, 1153
 —, Hydroxy-butyryl-tetrahydro- 879
 —, Hydroxy-chloracetyl- 1136, 1139, 1141
 —, Hydroxy-cinnamoyl- 1651
 —, Hydroxy-[diazo-benzyl]- 1605
 —, Hydroxy-formimidoyl- 1110
 —, Hydroxy-formohydroximoyl- 1116, 1119, 1120
 —, Hydroxy-formohydroximoyl-tetrahydro- 843
 —, Hydroxy-formyl- 1108, 1115, 1118, 1119, 1120
 —, Hydroxy-formyl-tetrahydro- 841, 843
 —, Hydroxy-heptanoyl- 1162
 —, Hydroxy-hexanohydroximoyl- 1161
 —, Hydroxy-hexanohydroximoyl-tetrahydro- 886, 887
 —, Hydroxy-hexanoyl- 1161
 —, Hydroxy-hexanoyl-tetrahydro- 886, 887
 —, Hydroxy-[hydroxyimino-butyl]- 1152

Naphthalin, Hydroxy-hydroxyimino-
diphenyl-dihydro- 1706

- , Hydroxy-hydroxyimino-diphenyl-tetrahydro- 1697
- , Hydroxy-[hydroxyimino-isopropyl]- 1149
- , Hydroxy-[hydroxyimino-propyl]- 1144
- , Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]-tetrahydro- 1495
- , Hydroxy-isobutyryl- 1154
- , Hydroxy-isovalerohydroximoyl- 1158
- , Hydroxy-isovaleryl- 1158
- , Hydroxy-jodacetyl- 1128
- , Hydroxy-lauroyl- 1209, 1210
- , Hydroxy-methyl-acetyl- 1149
- , Hydroxy-[methyl-formimidoyl]- 1110
- , Hydroxy-naphthoyl- 1705
- , Hydroxy-octanoyl- 1167
- , Hydroxy-oxo-benzhydryliden-dihydro- 1716
- , Hydroxy-oxo-benzyliden-dihydro- 1609
- , Hydroxy-[oxo-butenyl]- 1333
- , Hydroxy-[oxo-butyl]- 1151
- , Hydroxy-oxo-[chlor-benzyliden]-dihydro- 1609
- , Hydroxy-[oxo-cyclopentenyl]- 1481
- , Hydroxy-[oxo-cyclopentyl]- 1372
- , Hydroxy-oxo-dihydro- vgl. 1024
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1031
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl-hexahydro- 1677
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl-tetrahydro- 1701
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl-dihydro- 1581
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-tetrahydro- 857, 858, 860
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- 1706
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-hexahydro- 1673
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-octahydro- 1625
- , Hydroxy-oxo-diphenyl-tetrahydro- 1697
- , Hydroxy-[oxo-isopropyl]- 1149
- , Hydroxy-oxo-methyl-dihydro- 1026, 1027
- , Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl-tetrahydro- 1699
- , Hydroxy-oxo-methyl-tetrahydro- 840, 842
- , Hydroxy-oxo-[nitro-benzyliden]-dihydro- 1610
- , Hydroxy-oxo-tetrahydro- 820, 822, 824, 827
- , Hydroxy-oxo-tetraphenyl-tetrahydro- 1755
- , Hydroxy-oxo-triphenyl-hexahydro- 1734
- , Hydroxy-oxo-triphenyl-octahydro- 1724
- , Hydroxy-palmitoyl- 1212, 1213
- , Hydroxy-phenylacetyl- 1615, 1616, 1617, 1618

Naphthalin, Hydroxy-[phenyl-propionyl]-
1621

- , Hydroxy-propionohydroximoyl-tetrahydro- 870
- , Hydroxy-propionyl- 1142, 1144, 1147
- , Hydroxy-propionyl-tetrahydro- 869, 870
- , Hydroxy-propyl-acetyl- 1158
- , Hydroxy-propyl-propionyl-tetrahydro- 887
- , Hydroxy-[semicarbazono-äthyl]- 1127, 1132
- , Hydroxy-[semicarbazono-butyl]- 1152, 1153
- , Hydroxy-[semicarbazono-cyclopentyl]- 1372
- , Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-tetrahydro- 858
- , Hydroxy-[semicarbazono-hexyl]- 1161
- , Hydroxy-[semicarbazono-isopentyl]- 1158
- , Hydroxy-[semicarbazono-isopropyl]- 1149
- , Hydroxy-semicarbazonomethyl- 1117, 1120
- , Hydroxy-semicarbazono-methyl-tetrahydro- 841
- , Hydroxy-[semicarbazono-pentyl]- 1157
- , Hydroxy-[semicarbazono-propyl]- 1143, 1146
- , Hydroxy-[semicarbazono-propyl]-tetrahydro- 869
- , Hydroxy-semicarbazono-tetrahydro- 821, 824, 826
- , Hydroxy-stearoyl- 1214, 1215, 1216
- , Hydroxy-*p*-toluoyl- 1619
- , Hydroxy-valerohydroximoyl- 1157
- , Hydroxy-valeryl- 1157
- , Methoxy-acetohydroximoyl- 1126, 1136, 1138
- , Methoxy-acetohydroximoyl-tetrahydro- 856
- , Methoxy-acetoxylimino-tetrahydro- 824
- , Methoxy-acetyl- 1112, 1125, 1129, 1131, 1136, 1138
- , Methoxyacetyl- 1129
- , Methoxy-acetyl-dihydro- 1031
- , Methoxy-acetyl-tetrahydro- 855
- , Methoxy-benzimidoyl- 1605
- , Methoxy-benzoyl- 1604, 1608, 1610, 1613
- , Methoxy-bromacetyl- 1124, 1129
- , Methoxy-bromacetyl-tetrahydro- 856
- , Methoxy-butyryl- 1153
- , Methoxy-chloracetyl- 1123, 1129
- , Methoxy-cinnamoyl- 1649, 1650
- , Methoxy-dodecyl- vgl. 1210, 1211
- , Methoxy-formohydroximoyl- 1114, 1116
- , Methoxy-formyl- 1110, 1115, 1121
- , Methoxy-formyl-tetrahydro- 842, 843

- Naphthalin**, Methoxy-heptanoyl- 1163
 —, Methoxy-hexadecyl- vgl. 1213
 —, Methoxy-[hydroxyimino-äthyl]- 1130
 —, Methoxy-hydroxyimino-cyclopentenyl-tetrahydro- 1159
 —, Methoxy-hydroxyimino-cyclopentyl-tetrahydro- 1044
 —, Methoxy-hydroxyimino-tetrahydro- 821, 823, 825
 —, Methoxy-isobutyryl- 1154
 —, Methoxy-isovaleryl- 1158
 —, Methoxy-jodacetyl- 1128
 —, Methoxy-lauroyl- 1210, 1211
 —, Methoxy-methyl-acetohydroximoyl- 1150
 —, Methoxy-methyl-acetyl- 1149, 1150
 —, Methoxy-methyl-propionyl- 1155
 —, Methoxy-naphthoyl- 1705
 —, Methoxy-octadecyl- vgl. 1216
 —, Methoxy-octanoyl- 1166, 1167
 —, Methoxy-[oxo-äthyl]- 1130
 —, Methoxy-oxo-äthyl-tetrahydro- 856
 —, Methoxy-oxo-benzhydryliden-dihydro- 1716
 —, Methoxy-oxo-benzyl-tetrahydro- 1504
 —, Methoxy-[oxo-butenyl]- 1332
 —, Methoxy-[oxo-butyl]- 1152
 —, Methoxy-[oxo-cyclopentenyl]- 1482
 —, Methoxy-oxo-cyclopentenyl-tetrahydro- 1159
 —, Methoxy-oxo-cyclopentyl-tetrahydro- 1044
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-tetrahydro- 857, 858, 859, 860
 —, Methoxy-oxo-methyl-äthyl-isopropyl-tetrahydro- 887
 —, Methoxy-oxo-methyl-äthyl-tetrahydro- 871
 —, Methoxy-oxo-methyl-*tert*-butyl-tetrahydro- vgl. 841
 —, Methoxy-oxo-methyl-isopropyl-tetrahydro- 880
 —, Methoxy-oxo-methyl-tetrahydro- 840, 841, 842, 844
 —, Methoxy-oxo-phenäthyl-tetrahydro- 1518
 —, Methoxy-oxo-phenyl-tetrahydro- 1494
 —, Methoxy-oxo-tetrahydro- 821, 822, 825, 828
 —, Methoxy-oxo-trimethyl-tetrahydro- 872, 873
 —, Methoxy-palmitoyl- 1213, 1214
 —, Methoxy-phenylacetyl- 1615, 1616, 1618
 —, Methoxy-propionohydroximoyl- 1146
 —, Methoxy-propionyl- 1142, 1143, 1145, 1148
 —, Methoxy-propionyl-tetrahydro- 870
 —, Methoxy-[semicarbazono-äthyl]- 1132, 1136
- Naphthalin**, Methoxy-[semicarbazono-äthyl]-dihydro- 1031
 —, Methoxy-semicarbazono-äthyl-tetrahydro- 857
 —, Methoxy-semicarbazono-dimethyl-tetrahydro- 857, 858
 —, Methoxy-semicarbazonomethyl- 1114, 1121
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-äthyl-tetrahydro- 871, 872
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-isopropyl-tetrahydro- 880
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-tetrahydro- 841, 843, 844
 —, Methoxy-[semicarbazono-propyl]- 1146
 —, Methoxy-[semicarbazono-propyl]-tetrahydro- 871
 —, Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 821, 824, 826, 828, 829
 —, Methoxy-stearoyl- 1215, 1216, 1217
 —, Methoxy-tribromacetyl- 1124
 —, Methoxy-trichloracetyl- 1123
 —, [Methyl-naphthyloxy]-oxo-methyl-dihydro- 1026
 —, Nitro-acetoxy-benzoyl- 1607, 1612
 —, Nitro-hydroxy-acetyl- 1128, 1135, 1137
 —, Nitro-hydroxy-benzoyl- 1607, 1612
 —, Nitro-hydroxy-cinnamoyl- 1651
 —, Nitro-hydroxy-[cyclohexyl-butyryl]- 1429
 —, Nitro-hydroxy-formyl- 1115
 —, Nitro-hydroxy-palmitoyl- 1214
 —, Nitro-hydroxy-phenylacetyl- 1618
 —, Nitro-hydroxy-propionyl- 1144, 1147
 —, Nitro-hydroxy-stearoyl- 1217
 —, Nitro-methoxy-formyl- 1115
 —, Oxo-acetoxymethylen-tetrahydro- 1027
 —, Oxo-äthoxycarbonyloxymethylen-tetrahydro- 1027
 —, Oxo-äthoxymethylen-tetrahydro- 1027
 —, Oxo-[hydroxy-benzyl]-decahydro- 1049
 —, Oxo-hydroxymethylen-tetrahydro- E III 7 3606
 —, Oxo-[methoxy-benzyliden]-tetrahydro- 1576, 1577
 —, Oxo-[methoxy-benzyl]-tetrahydro- 1503, 1504
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]-tetrahydro- 1495
 —, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]-tetrahydro- 1504
 —, Palmitoyloxy-acetyl- 1123
 —, Phenoxy-benzoyl- 1605
 —, Tribrom-acetoxy-oxo-tetrahydro- 829
 —, Thiocyanatoacetyl- 1141
 —, Tribrom-hydroxy-oxo-tetrahydro- 824, 827
 —, Trichlor-acetoxy-oxo-dihydro- 1024

Naphthalin, Trichlor-hydroxy-acetoxy-dihydro- vgl. 1025

Naphthalindiol, Dimethyl-diphenyl-dihydro- 1701

—, Methyl-diphenyl-dihydro- 1699

—, Tetraphenyl-dihydro- vgl. 1755

Naphthalinon, Acetoxy-benzhydryliden- 1717

—, Acetoxy-[chlor-benzyliden]- 1610

—, Acetoxy-dihydro- 823, 825, 827

—, Acetoxy-dimethyl-dihydro- 860

—, Acetoxy-dimethyl-phenyl- 1581

—, Acetoxymethylen-dihydro- 1027

—, Acetoxy-triphenyl-hexahydro- 1724

—, Äthoxy-dihydro- 823

—, Äthoxymethylen-dihydro- 1027

—, Brom-[(acetoxy-naphthyl)-methyl]- 1696

—, Brom-hydroxy-benzhydryliden- 1717

—, Brom-methoxy-dihydro- 821, 824, 826

—, Brom-methoxy-dimethyl-dihydro- 859

—, Brom[(methoxy-naphthyl)-methyl]- 1696

—, Chlor-methoxy-dihydro- 826

—, Chlor-[(methoxy-naphthyl)-methyl]- 1696

—, Dibrom-acetoxy-dihydro- 827

—, Dibrom-hydroxy-dihydro- 826, 827

—, Dibrom-hydroxy-dihydro-, semicarbazon 827

—, Dibrom-methoxy-dihydro- 826

—, Hexabrom-acetoxy-dihydro- 829

—, Hydroxy- vgl. 1024

—, Hydroxy-benzhydryliden- 1716

—, Hydroxy-benzyliden- 1609

—, [Hydroxy-benzyl]-octahydro- 1049

—, Hydroxy-[chlor-benzyliden]- 1609

—, Hydroxy-dihydro- 820, 822, 824, 827

—, Hydroxy-dihydro-, semicarbazon 821, 824, 826

—, Hydroxy-dimethyl- 1031

—, Hydroxy-dimethyl-dihydro- 857, 858, 860

—, Hydroxy-dimethyl-dihydro-, semicarbazon 858

—, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1701

—, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-tetrahydro- 1677

—, Hydroxy-dimethyl-phenyl- 1581

—, Hydroxy-diphenyl- 1706

—, Hydroxy-diphenyl-, oxim 1706

—, Hydroxy-diphenyl-dihydro- 1697

—, Hydroxy-diphenyl-dihydro-, oxim 1697

—, Hydroxy-diphenyl-hexahydro- 1625

—, Hydroxy-diphenyl-tetrahydro- 1673

—, Hydroxy-methyl- 1026, 1027

—, Hydroxy-methyl-dihydro- 840, 842

—, Hydroxy-methyl-dihydro-, semicarbazon 841

—, Hydroxy-methyl-diphenyl-dihydro- 1699

Naphthalinon, Hydroxymethylen-dihydro- E III 7 3606

—, [(Hydroxy-naphthyl)-methyl]- vgl. 1696

—, Hydroxy-[nitro-benzyliden]- 1610

—, Hydroxy-tetraphenyl-dihydro- 1755

—, Hydroxy-triphenyl-hexahydro- 1724

—, Hydroxy-triphenyl-tetrahydro- 1734

—, Methoxy-äthyl-dihydro- 856

—, Methoxy-äthyl-dihydro-, semicarbazon 857

—, Methoxy-benzhydryliden- 1716

—, Methoxy-benzyl-dihydro- 1504

—, [Methoxy-benzyl]-dihydro- 1503, 1504

—, [Methoxy-benzyliden]-dihydro- 1576, 1577

—, Methoxy-cyclopentenyl-dihydro- 1159

—, Methoxy-cyclopentenyl-dihydro-, oxim 1159

—, Methoxy-cyclopentyl-dihydro- 1044

—, Methoxy-cyclopentyl-dihydro-, oxim 1044

—, Methoxy-dihydro- 821, 822, 825, 828

—, Methoxy-dihydro-, [acetyl-oxim] 824

—, Methoxy-dihydro-, azin 824

—, Methoxy-dihydro-, oxim 821, 823, 825

—, Methoxy-dihydro-, semicarbazon 821, 824, 826, 828, 829

—, Methoxy-dimethyl-dihydro- 857, 858, 859, 860

—, Methoxy-dimethyl-dihydro-, semicarbazon 857, 858

—, Methoxy-methyl-äthyl-dihydro- 871

—, Methoxy-methyl-äthyl-dihydro-, semicarbazon 871, 872

—, Methoxy-methyl-äthyl-isopropyl-dihydro- 887

—, Methoxy-methyl-dihydro- 840, 841, 842, 844

—, Methoxy-methyl-dihydro-, semicarbazon 841, 843, 844

—, Methoxy-methyl-isopropyl-dihydro- 880

—, Methoxy-methyl-isopropyl-dihydro-, semicarbazon 880

—, Methoxy-phenäthyl-dihydro- 1518

—, Methoxy-phenyl-dihydro- 1494

—, [Methoxy-phenyl]-dihydro- 1495

—, [Methoxy-phenyl]-dihydro-, oxim 1495

—, Methoxy-trimethyl-dihydro- 872, 873

—, Methyl-[methoxy-phenyl]-dihydro- 1504

—, [Methyl-naphthyloxy]-methyl- 1026

—, Tetrabrom-acetoxy-dihydro- 829

—, Tribrom-hydroxy-dihydro- 824, 827

—, Trichlor-acetoxy- 1024

Naphth[3.2.1-de]anthracen, Acetoxy-oxo- 1715

—, Acetoxy-oxo-methyl- 1716

—, Dioxo-dihydro- 1715

—, Dioxo-methyl-dihydro- 1715

Naphth[3.2.1-de]anthracen, Hydroxy-oxo- 1715

—, Hydroxy-oxo-dihydro- vgl. 1706

—, Hydroxy-oxo-methyl- 1715

Naphth[3.2.1-de]anthracendion 1715

—, Methyl- 1715

Naphth[3.2.1-de]anthracenon, Acetoxy- 1715

—, Acetoxy-methyl- 1716

—, Hydroxy- 1715

—, Hydroxy-dihydro- vgl. 1706

—, Hydroxy-methyl- 1715

Naphthochinol, Methyl- 1026

Naphthochinon, Benzhydryl- 1716

Naphtho[2.1-b]furan, Hydroxy-methyl-dihydro- 1149

Naphtho[2.1-b]furanol, Methyl-dihydro- 1149

α -Naphthoin 1707

β -Naphthoin 1707

Naphthol, [Diazo-benzyl]- 1605

—, Dodecyl- vgl. 1209, 1210

—, Hexadecyl- vgl. 1212, 1213

—, Octadecyl- vgl. 1215

—, Trichlor-acetoxy-dihydro- vgl. 1025

Neopregnenolon 944

Nitron, Dimethyl-[hydroxy-naphthyl]- 1123, 1126, 1132

—, Methyl-phenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1295

Nonadecen, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 984

—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 984

Nonadecenon, [Acetoxy-phenyl]- vgl. 984

—, [Hydroxy-phenyl]- 984

—, [Hydroxy-phenyl]-, oxim vgl. 984

—, [Methoxy-phenyl]- 984

—, [Methoxy-phenyl]-, oxim vgl. 984

Nonansäure, Oxo-, [phenyl-phenacylester] 1330

Nonansäure-[phenyl-phenacylester] 1310

Nonen, Oxo-[hydroxy-methyl-phenyl]- 884

—, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 880

Nonenal, Pentyl- vgl. 873

Nonenon, [Hydroxy-methyl-phenyl]- 884

—, [Hydroxy-phenyl]- 880

Nor- β -amyradienonol, Acetyl- 1220

Nor- α -amyradienonylacetat 1220

Nor- α -amyrenonol 1088

—, Acetyl- 1088

Nor- β -amyrenonol, Acetyl- 1089

Nor- α -amyrenonylacetat 1088

Norbornan, Hydroxy-dimethyl-

[hydroxyimino-phenäthyl]- 1050

—, Hydroxy-dimethyl-phenacyl- 1050

—, Hydroxyimino-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1165

—, Hydroxy-oxo-trimethyl-naphthyl- 1544

—, Hydroxy-oxo-trimethyl-phenyl- 1047

Norbornan, Oxo-dimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1044

—, Oxo-trimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1048

—, Oxo-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1164

—, Thioxo-trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1165

Norbornanon, Dimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1044

—, Hydroxy-trimethyl-naphthyl- 1544

—, Hydroxy-trimethyl-phenyl- 1047

—, Trimethyl-[hydroxy-phenyl]- 1048

—, Trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1164

—, Trimethyl-[methoxy-benzyliden]-, oxim 1165

Norbornanthion, Trimethyl-[methoxy-benzyliden]- 1165

Norbornen, Acetoxy-dimethyl-diphenyl-benzoyl- 1724

—, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-benzoyl- 1724

—, Oxo-hydroxymethyl-tetraphenyl- 1752

Norbornenon, Hydroxymethyl-tetraphenyl- 1752

Nor- β -boswellanon, Acetoxy- 1012

—, Hydroxy- 1011

Norchinovadiendiol vgl. 1220

Norchinovadienolal 1219

—, Acetyl- 1219

Norchinovenolal, Acetyl- 1087

24-Nor-cholanon, Acetoxy-phenyl- 1440

—, Hydroxy-phenyl- 1440

21-Nor-cholenon, Acetoxy- 978

—, Acetoxy-dimethyl- 986

—, Hydroxy- 978

24-Nor-cholenon, Acetoxy- 979

—, Acetoxy-, semicarbazone 980

—, Hydroxy- 979

—, Methoxy- 979

—, Methoxy-, semicarbazone 980

18-Nor-cholestenon, Hydroxy-tetramethyl- 1013

21-Nor-cholestenon, Acetoxy- 991

—, Hydroxy- 990

27-Nor-cholestenon, Acetoxy- 987, 988

—, Acetoxy-, diacetylhydrazon 989

—, Acetoxy-, oxim 989

—, Acetoxy-, semicarbazone 988, 990

—, Acetoxy-benzyliden- 1602

—, Chlor-acetoxy- 990

—, Hydroxy- 987, 988

—, Hydroxy-, oxim 989

—, Hydroxy-benzyliden- 1601

—, Hydroxy-benzyliden-, semicarbazone 1602

21-Nor-16.24-cyclo-choletetraenon, Hydroxy- 1548

Norechinocystenolon 1089

A-Nor-friedeladienon, Acetoxy- 1221

A-Nor-D:A-friedo-oleanadienon,

Acetoxy- 1221

Nor-isoequilenin 1509**30-Nor-lupanon,** Acetoxy- 1013

—, Hydroxy- 1012

28-Nor-lupenon vgl. 1022**Noröstron** 1166**30-Nor-oleanadienon,** Acetoxy- 1220,
1221

—, Hydroxy- vgl. 1221

23(oder 24)-Nor-oleanenon, Methoxy-
1088

—, Methoxy-, oxim vgl. 1088

28-Nor-oleanenon, Acetoxy- 1089, 1090

—, Hydroxy- 1089

Norpinan, Hydroxy-oxo-trimethyl-benzyl-
1050

—, Hydroxy-oxo-trimethyl-benzyliden- 1163

Norpinanon, Hydroxy-trimethyl-benzyl-
1050

—, Hydroxy-trimethyl-benzyliden- 1163

18-Nor-pregnadienon, Acetoxy-methyl-
1074

—, Hydroxy-methyl- 1073

—, Hydroxy-methyl-, semicarbazone 1074

19-Nor-pregnatetraenon, Hydroxy- 1430**19-Nor-pregnatrienon,** Acetoxy- 1206

—, Hydroxy- 1205

—, Hydroxy-, semicarbazone 1206

19-Nor-pregnenon, Acetoxy-
vgl. 937

—, Hydroxy- 937

27-Nor-ursadienal, Acetoxy- 1219

—, Acetoxy-, semicarbazone 1219

—, Hydroxy- 1219

27-Nor-ursadiendiol vgl. 1220**28-Nor-ursadienon,** Acetoxy- 1220**24-Nor-ursanon,** Acetoxy- 1012

—, Hydroxy- 1011

27-Nor-ursenal, Acetoxy- 1087

—, Acetoxy-, semicarbazone 1087

27-Nor-ursenon, Acetoxy-phenyl- 1603

—, Hydroxy-phenyl- 1602

28-Nor-ursenon, Acetoxy- 1088

—, Hydroxy- 1088

O**Octadecadiensäure**-[phenyl-
phenacylester] 1317**Octadecanon,** [Brom-hydroxy-naphthyl]-
1215, 1216

—, [Hydroxy-äthyl-naphthyl]- 1221

—, [Hydroxy-biphenyl]- 1441

—, [Hydroxy-naphthyl]- 1214, 1215, 1216

—, [Hydroxy-naphthyl]-, [nitro-
phenylhydrazon] vgl. 1214, 1215**Octadecanon,** [Methoxy-biphenyl]- 1441

—, [Methoxy-naphthyl]- 1215, 1216, 1217

—, [Methoxy-naphthyl]-, [nitro-
phenylhydrazon] vgl. 1217

—, [Nitro-hydroxy-naphthyl]- 1215, 1217

Octadecensäure s. a. *Stearinsäure*—, Dibrom-, [phenyl-phenacylester]
1312—, Dithiocyanato-, [phenyl-
phenacylester] 1328—, Tetrabrom-, [phenyl-phenacylester]
1312**Octadecatriensäure**-[phenyl-
phenacylester] 1318**Octadecen,** Oxo-[methoxy-phenyl]- 981**Octadeceninsäure**-[phenyl-phenacylester]
1317**Octadecenon,** [Methoxy-phenyl]- 981**Octadecensäure**-[phenyl-phenacylester]
1315**Octadecinsäure**-[phenyl-phenacylester]
1316**Octadiensäure,** Dimethyl-, [phenyl-
phenacylester] 1316**Octandisäure,** Äthyl-, bis-[phenyl-
phenacylester] 1320**Octanon,** [Hydroxy-naphthyl]- 1167

—, [Methoxy-naphthyl]- 1166, 1167

Octansäure, Hydroxy-, [phenyl-
phenacylester] 1325**Octansäure**-[phenyl-phenacylester] 1310**Octensäure,** Dimethyl-, [phenyl-
phenacylester] 1314—, Hydroxy-butyl-, [phenyl-
phenacylester] 1326**Ölsäure**-[phenyl-phenacylester] 1315**Önanthsäure** s. *Heptansäure***Östrahexanon,** Methoxy- 1585**Östrapentaenon,** Acetoxy- 1527

—, Benzyl- 1527

—, Brom-hydroxy- vgl. 1523

—, Chlor-methoxy- 1530

—, Hydroxy- 1520, 1521, 1531

—, Hydroxy-, oxim 1530

—, Hydroxy-, semicarbazone 1530

—, Hydroxy-acetoxy- vgl. 1528

—, Hydroxy-methyl- 1538, 1540

—, [Menthyl-oxo-acetoxy]- 1529

—, Methoxy- 1520, 1525, 1531

—, Methoxy-, semicarbazone 1530

—, Methoxy-methyl- 1539

—, Sulfoxy- 1530

Östratetraen, Hydroxy-acetyl- 1430**Östratetraenon,** Acetoxy- 1414, 1417,
1420

—, Hydroxy- 1414, 1415, 1417, 1418, 1420

—, Hydroxy-, oxim 1417

—, Hydroxy-, semicarbazone 1417

Östratetraenon, Methoxy- 1416, 1418, 1419, 1421
 —, Methoxy-, semicarbazone 1420
 —, Sulfooxy- 1417
Östratrien, Hydroxy-acetyl- 1205
Östratrienon, Acetoxy- 1186, 1199
 —, Acetoxy-, semicarbazone 1196
 —, Äthoxy- 1184
 —, Äthoxycarbonyloxy- 1190
 —, Allyloxy- 1184
 —, Benzoyloxy- 1184
 —, Brom-acetoxy- 1196
 —, Butyryloxy- 1187
 —, Chlorcarbonyloxy- 1190
 —, Cinnamylloxy- 1185
 —, Decanoyloxy- 1189
 —, [Diäthylamino-äthoxy]- 1192
 —, Diäthylcarbamyloxy- 1191
 —, [Dimethyl-butyryloxy]- 1188
 —, Dinitro-hydroxy- 1198
 —, Heptanoyloxy- 1188
 —, Hexanoyloxy- 1188
 —, Hydroxy- 1168, 1169, 1198, 1199
 —, Hydroxy-, [carboxymethyl-oxim] 1194
 —, Hydroxy-, oxim 1193, 1200
 —, Hydroxy-, semicarbazone 1194
 —, Hydroxy-allyl- 1431
 —, Hydroxy-methyl- 1203
 —, Isobutyryloxy- 1187
 —, Lauroyloxy- 1189
 —, [Menthylloxy-acetoxy]- 1191
 —, Methoxy- 1168, 1181
 —, Methoxy-, oxim 1194
 —, Methoxy-, semicarbazone 1195
 —, Methoxycarbonyloxy- 1189
 —, Methoxymethoxy- 1185
 —, Methoxy-methyl- 1203, 1204
 —, Methoxy-[nitro-benzyliden]- 1678
 —, [Nitro-benzoyloxy]- 1185
 —, [Nitro-benzoyloxy]-, semicarbazone 1195
 —, Nitro-hydroxy- 1196, 1197
 —, Nitro-methoxy- 1197, 1198
 —, Nitro-[nitro-benzoyloxy]- 1197
 —, [Nitro-phenoxy]- 1184
 —, Octanoyloxy- 1188
 —, Palmitoyloxy- 1189
 —, Phosphonoxy- 1193
 —, Pivaloyloxy- 1188
 —, Propionyloxy- 1187
 —, Stearoyloxy- 1189
 —, Sulfooxy- 1192
 —, Sulfooxy-, semicarbazone 1196
 —, Valeryloxy- 1187
Östrenon, Hydroxy- 889
Östrin 1171
Östron 1171
 —, Acetyl- 1186
 —, Acetyl-, semicarbazone 1196
 —, Äthoxycarbonyl- 1190

Östron, Äthyl- 1184
 —, Allyl- 1184
 —, Benzyl- 1184
 —, Butyryl- 1187
 —, Chlorcarbonyl- 1190
 —, Cinnamyl- 1185
 —, Decanoyl- 1189
 —, Dehydro- 1419, 1420
 —, [Diäthylamino-äthyl]- 1192
 —, Diäthylcarbamyloxy- 1191
 —, [Dimethyl-butyryl]- 1188
 —, Dinitro- 1198
 —, Heptanoyl- 1188
 —, Hexanoyl- 1188
 —, Isobutyryl- 1187
 —, Lauroyl- 1189
 —, Methoxycarbonyl- 1189
 —, Methoxymethyl- 1185
 —, Methyl- 1182, 1183
 —, Methyl-, oxim 1194
 —, Methyl-, semicarbazone 1195
 —, Nitro- 1196, 1197
 —, [Nitro-benzyl]- 1185
 —, [Nitro-benzyl]-, semicarbazone 1195
 —, [Nitro-phenyl]- 1184
 —, Octanoyl- 1188
 —, Palmitoyl- 1189
 —, Pivaloyl- 1188
 —, Propionyl- 1187
 —, Stearoyl- 1189
 —, Sulfo- 1192
 —, Sulfo-, semicarbazone 1196
 —, Valeryl- 1187
 α -1-Östron 1171
 α -2-Östron 1170
 β -1-Östron 1180
 β -2-Östron 1179
 γ -1-Östron 1169
 γ -2-Östron 1170
Östron-a 1170, 1171
Östron-b 1179
Östron-d 1170
Östron-e 1180
Östron-f 1169
Östron-g 1180
Östron-[carboxymethyl-oxim] 1194
 — methyläther vgl. 1183
 — methyläther-c vgl. 1183
 — methyläther-e vgl. 1183
 — oxim 1193
 — semicarbazone 1194
Oleanadienon, Acetoxy- 1224
 —, Hydroxy- 1224
Oleananon, Acetoxy- 1017, 1018
 —, Brom-acetoxy- 1019
 —, Hydroxy- 1017, 1018
 —, Hydroxy-, hydrazone 1019

Oleanenal, Acetoxy- 1101, 1102, 1103

—, Acetoxy-, hydrazon 1103

—, Acetoxy-, oxim 1101, 1102

—, Acetoxy-, semicarbazon 1101, 1103

—, Stearoyloxy- 1102

—, Stearoyloxy-, oxim 1102

Oleanendiol vgl. 1100

Oleanendion, Acetoxy- vgl. 1225

Oleanenon, Acetoxy- 1097, 1098, 1099, 1100, 1104

—, Acetoxy-phenyl- 1603

—, Hydroxy- 1097, 1098, 1099, 1104

—, Hydroxy-phenyl- 1603

Oleanolaldehyd, Acetyl- 1102

—, Stearoyl- 1102

Oralutin vgl. 1207

Orthoessigsäure-diäthylester-[oxo-diphenyl-propenylester] 1477

Oxalat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1318

Oxalsäure-amid-[(brom-hydroxy-naphthyl)-methylenhydrazid] 1117

— amid-[(hydroxy-naphthyl)-methylenhydrazid] 1117

— bis-[phenyl-phenacylester] 1318

Oxamidsäure-[(brom-hydroxy-naphthyl)-methylenhydrazid] 1117

— [(hydroxy-naphthyl)-methylenhydrazid] 1117

Oxanthron 1451

α -Oxycholestenol 993

β -Oxycholestenol 998

P

Palmitinsäure-[phenyl-phenacylester] 1311

Pelanin vgl. 1172

Pelargonsäure, Oxo-, [phenyl-phenacylester] 1330

Pelargonsäure-[phenyl-phenacylester] 1310

Pentadecansäure-[phenyl-phenacylester] 1311

Pentadien, Oxo-[brom-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, Oxo-[chlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1572

—, Oxo-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1572, 1573

—, Oxo-[dibrom-hydroxy-phenyl]-biphenyl- 1708

—, Oxo-[dibrom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1580

—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 1025

—, Oxo-[nitro-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1571

—, Oxo-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1571

Pentadien, Oxo-phenyl-[brom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, Oxo-phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, Oxo-phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1692

—, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1569, 1570

—, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1571

—, Oxo-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1571

Pentadienal, [Methoxy-phenyl]- 1025

Pentadienolon, Tetraphenyl- vgl. 1744

Pentadienon, [Brom-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, [Chlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1572

—, [Chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1572, 1573

—, [Dibrom-hydroxy-phenyl]-biphenyl- 1708

—, [Dibrom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1580

—, [Nitro-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1571

—, Phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1571

—, Phenyl-[brom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, Phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1570

—, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1692

—, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1569, 1570

—, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1571

—, Phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1571

Pentan, Acetoxy-oxo-triphenyl- 1674

—, Brom-hydroxy-oxo-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1736

—, Brom-oxo-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1162

—, Dibrom-hydroxy-oxo-phenyl-[nitro-phenyl]- 1395

—, Hydroperoxy-oxo-triphenyl- 1674

—, Hydroxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1435

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1425

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-naphthyl- 1163

—, Hydroxy-oxo-hexaphenyl- 1759

—, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1673

—, Hydroxy-oxo-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1736

—, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl-naphthyl- 1163

—, Methoxy-oxo-triphenyl- 1673

—, Oxo-dimethyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1543, 1544

—, Oxo-dimethyl-[methoxy-naphthyl]- 1163

—, Oxo-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1162

—, Semicarbazono-dimethyl-[methoxy-naphthyl]- 1163

—, Tribrom-hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1405

Pentanal s. *Valeraldehyd*

Pentanon, Acetoxy-triphenyl- 1674

Pentanon, Brom-hydroxy-triphenyl-mesityl- 1736
 —, Brom-hydroxy-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1736
 —, Brom-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1162
 —, Dibrom-hydroxy-phenyl-[nitro-phenyl]- 1395
 —, Dimethyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1543, 1544
 —, Hydroperoxy-triphenyl- 1674
 —, [(Hydroxy-benzhydryl)-naphthyl]- 1723
 —, [Hydroxy-benzyliden]- 850
 —, [Hydroxy-biphenyl]- 1402
 —, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1435
 —, Hydroxy-dimesityl- 1435
 —, Hydroxy-dimethyl-diphenyl- 1425
 —, Hydroxy-dimethyl-naphthyl- 1163
 —, Hydroxy-dimethyl-naphthyl-, semicarbazone 1163
 —, Hydroxy-hexaphenyl- 1759
 —, [Hydroxy-naphthyl]- 1157
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1157
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazone 1157
 —, Hydroxy-triphenyl- 1673
 —, Hydroxy-triphenyl-mesityl- 1736
 —, Hydroxy-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1736
 —, [Methoxy-benzyliden]- 850
 —, [Methoxy-benzyliden]-, oxim 850
 —, [Methoxy-benzyliden]-, semicarbazone 851
 —, [Methoxy-benzyliden]-, thiosemicarbazone 851
 —, [Methoxy-biphenyl]- 1402
 —, Methoxy-triphenyl- 1673
 —, Methyl-[hydroxy-fluorenyl]- 1536
 —, Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1162
 —, Tribrom-hydroxy-methyl-diphenyl- 1405
Pentan-tricarbonsäure, Methyl-, tris-[phenyl-phenacyl-ester] 1322
Penten, Acetoxy-oxo-phenyl- 833, 834
 —, [Acetoxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1535
 —, Brom-hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1511
 —, Brom-hydroxy-oxo-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1741
 —, Carboxymethylmercapto-oxo-diphenyl- 1503
 —, Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 833
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1503
 —, Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1511
 —, Hydroxy-oxo-methyl-phenyl- E III 7 3522, 8 848, 849
 —, Hydroxy-oxo-methyl-phenyl-*p*-tolyl- 1532
 —, Hydroxy-oxo-phenyl- E III 7 3509, 3510
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[nitro-phenyl]- 1502

Penten, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1698
 —, [Hydroxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1534
 —, Hydroxy-semicarbazono-methyl-diphenyl- 1511
 —, Hydroxy-semicarbazono-methyl-phenyl- 849
 —, Hydroxy-semicarbazono-methyl-phenyl-*p*-tolyl- 1533
 —, Hydroxy-semicarbazono-phenyl-[nitro-phenyl]- 1502
 —, Hydroxy-triphenyl-phenacyl- 1740
 —, Methoxy-oxo-methyl-phenyl- 848, 850
 —, [Methoxy-phenyl]-[acetyl-phenyl]- 1535
 —, Oxo-dimethyl-[dinitro-hydroxy-phenyl]- 863
 —, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 831
 —, Oxo-[methoxy-methyl-phenyl]- 851, 852
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]- 831, 832, 834
 —, Oxo-methyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 864
 —, Oxo-methyl-[hydroxy-phenyl]- 849
 —, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 848
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1502
 —, Semicarbazono-[hydroxy-phenyl]- 832
 —, Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 832, 833
 —, Semicarbazono-methyl-[methoxy-phenyl]- 849
 —, Thiosemicarbazono-methyl-[methoxy-phenyl]- 849
Pentendion, Tetraphenyl- vgl. 1744
Pentenon, Acetoxy-phenyl- 833, 834
 —, Brom-hydroxy-methyl-diphenyl- 1511
 —, Brom-hydroxy-triphenyl-mesityl- 1741
 —, Brom-hydroxy-triphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1741
 —, Dimethyl-[dinitro-hydroxy-phenyl]- 863
 —, Hydroxy-diphenyl- 1503
 —, [Hydroxy-diphenyl-äthyl]-diphenyl- 1740
 —, Hydroxy-methyl-diphenyl- 1511
 —, Hydroxy-methyl-diphenyl-, semicarbazone 1511
 —, Hydroxy-methyl-phenyl- E III 7 3522, 8 848, 849
 —, Hydroxy-methyl-phenyl-, semicarbazone 849
 —, Hydroxy-methyl-phenyl-*p*-tolyl- 1532
 —, Hydroxy-methyl-phenyl-*p*-tolyl-, semicarbazone 1533
 —, Hydroxy-phenyl- E III 7 3509, 3510
 —, [Hydroxy-phenyl]- 831
 —, [Hydroxy-phenyl]-, semicarbazone 832
 —, Hydroxy-phenyl-[nitro-phenyl]- 1502
 —, Hydroxy-phenyl-[nitro-phenyl]-, semicarbazone 1502
 —, Hydroxy-triphenyl- 1698
 —, Methoxy-methyl-phenyl- 848, 850

Pentenon, [Methoxy-methyl-phenyl]- 851, 852

—, [Methoxy-phenyl]- 831, 832, 834

—, [Methoxy-phenyl]-, oxim 833

—, [Methoxy-phenyl]-, semicarbazon 832, 833

—, Methyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 864

—, Methyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-, [dinitro-phenylhydrazon] vgl. 864

—, Methyl-[hydroxy-phenyl]- 849

—, Methyl-[methoxy-phenyl]- 848

—, Methyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 849

—, Methyl-[methoxy-phenyl]-, thiosemicarbazon 849

—, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1502

Pentensäure, Methyl-, [phenyl-phenacylester] 1313

Pentin, Bis-äthoxycarbonylamino-hydroxy-methyl-phenyl- 1028

—, Brom-hydroxy-oxo-triphenyl- 1708

—, Hydroxy-diäthoxy-methyl-phenyl- 1028

—, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1569

Pentinal, Hydroxy-methyl-phenyl-, diäthylacetal 1028

Pentinol, Bis-äthoxycarbonylamino-methyl-phenyl- 1028

—, Diäthoxy-methyl-phenyl- 1028

Pentinon, Brom-hydroxy-triphenyl- 1708

—, Hydroxy-diphenyl- 1569

Perinaphthindan s. a. *Phenalen*, *Dihydro*-

—, Oxy-oxo-phenyl- E III 6 5838

Perinaphthindanon s. a. *Phenalenon*, *Dihydro*-

—, Benzyliden- vgl. 1659

—, Methoxy- vgl. 1255, 1448

Perinaphthinden s. a. *Phenalen*

—, Dioxo-phenyl- E III 6 5838

Peroxyd, Bis-[benzoyl-trityl]- 1730

—, Bis-[chlor-oxo-(chlor-phenyl)-dihydro-anthryl]- 1688

—, Bis-[diphenyl-(benzoyl-phenyl)-methyl]- 1730

—, Bis-[diphenyl-(triphenylacetyl-phenyl)-methyl]- 1759

—, Bis-[oxo-(acetoxy-phenyl)-dihydro-anthryl]- vgl. 1688

—, Bis-[oxo-phenyl-dihydro-anthryl]- 1687

Phenacylalkohol, Phenyl- 1304

Phenyllactat, Phenyl- 1323

Phenacylmercaptan, Phenyl- 1331

Phenalen, Acetoxy-oxo- 1448

—, Äthoxy-oxo-phenyl- 1685

—, Dihydroxy-phenyl- E III 6 5838

—, Hydroxy-oxo- 1447, 1448

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1733

—, Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl-dihydro- 1666

Phenalen, Hydroxy-oxo-diphenyl- E III 7 4413

—, Hydroxy-oxo-diphenyl-dihydro- E III 6 5950

—, Hydroxy-oxo-phenyl- 1684, 1685

—, Hydroxy-oxo-phenyl-dihydro- E III 6 5838

—, Methoxy-hydroxyimino-dihydro- 1255

—, Methoxy-hydroxyimino-phenyl-dihydro- 1653

—, Methoxy-oxo- 1448

—, Methoxy-oxo-benzyliden-dihydro- 1688

—, Methoxy-oxo-dihydro- 1255

—, Methoxy-oxo-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1733

—, Methoxy-oxo-dimethyl-phenyl-dihydro- 1666

—, Methoxy-oxo-diphenyl- 1737

—, Methoxy-oxo-diphenyl-dihydro- E III 6 5950

—, Methoxy-oxo-phenyl- 1684

—, Methoxy-oxo-phenyl-dihydro- 1653

—, Methoxy-oxo-phenyl-benzyliden-dihydro- 1738

—, Oxo-[hydroxy-benzyl]-dihydro- 1659

—, Oxo-phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1753

—, Oxo-phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1753

Phenalendiol, Phenyl- E III 6 5838

Phenalenon, Acetoxy- 1448

—, Äthoxy-phenyl- 1685

—, Benzyliden-dihydro- vgl. 1659

—, Hydroxy- 1447, 1448

—, [Hydroxy-benzyl]-dihydro- 1659

—, Hydroxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1733

—, Hydroxy-dimethyl-phenyl-dihydro- 1666

—, Hydroxy-diphenyl- E III 7 4413

—, Hydroxy-diphenyl-dihydro- E III 6 5950

—, Hydroxy-phenyl- 1684, 1685

—, Hydroxy-phenyl-dihydro- E III 6 5838

—, Methoxy- 1448

—, Methoxy-benzyliden-dihydro- 1688

—, Methoxy-dihydro- 1255

—, Methoxy-dihydro-, oxim 1255

—, Methoxy-dimethyl-diphenyl-dihydro- 1733

—, Methoxy-dimethyl-phenyl-dihydro- 1666

—, Methoxy-diphenyl- 1737

—, Methoxy-diphenyl-dihydro- E III 6 5950

—, Methoxy-phenyl- 1684

—, Methoxy-phenyl-benzyliden-dihydro- 1738

—, Methoxy-phenyl-dihydro- 1653

—, Methoxy-phenyl-dihydro-, oxim 1653

—, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1753

—, Phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1753

Phenanthren, Acetoxy-acetyl- 1564, 1565, 1566

—, Acetoxyacetyl- 1565, 1567, 1569

—, Acetoxy-acetyl-dihydro- 1500

Phenanthren, Acetoxy-acetyl-tetrahydro-

- 1393
- , Acetoxy-bromacetyl- 1567
- , Acetoxy-bromacetyl-dihydro- 1501
- , Acetoxy-bromacetyl-tetrahydro- 1394
- , Acetoxy-formyl- 1559
- , Acetoxyimino-[äthoxy-äthyl]-octahydro- 1049
- , Acetoxy-methyl-isopropyl-acetyl- 1595
- , Acetoxy-oxo-tetrahydro- 1334, 1338
- , Acetoxy-oxo-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1060, 1062
- , Acetoxy-[semicarbazono-äthyl]- 1567
- , Äthoxy-hydroxyimino-octahydro- 1041, 1042
- , Äthoxy-methyl-isopropyl-formyl- 1592
- , Äthoxy-oxo-octahydro- 1041
- , Brom-hydroxy-oxo-tetrahydro- 1339
- , Brom-methoxy-oxo-methyl-octahydro- 1046
- , Brom-methoxy-oxo-tetrahydro- 1335, 1339
- , Chlor-methoxy-acetyl-tetrahydro- 1393
- , Chlor-methoxy-bromacetyl-tetrahydro- 1394
- , Chlor-methoxy-oxo-tetrahydro- 1335, 1337
- , Dibrom-methoxy-oxo-tetrahydro- 1335
- , Hydroxy-acetohydroximoyl- 1564
- , Hydroxy-acetyl- 1564, 1565, 1566, 1568
- , Hydroxy-acetyl-dihydro- 1499, 1501
- , Hydroxy-acetyl-octahydro- 1048
- , Hydroxy-acetyl-tetrahydro- 1392, 1393
- , Hydroxy-butyryl-dihydro- 1519
- , Hydroxy-formohydroximoyl- 1559
- , Hydroxy-formohydroximoyl-tetrahydro- 1373
- , Hydroxy-formyl- 1558, 1559, 1560
- , Hydroxy-formyl-tetrahydro- 1372
- , Hydroxy-hydroxyimino-tetrahydro- 1336
- , Hydroxy-hydroxyimino-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1062
- , Hydroxyimino-[äthoxy-äthyl]-octahydro- 1049
- , Hydroxy-methyl-isopropyl-acetyl- 1594
- , Hydroxy-methyl-isopropyl-formyl- 1592, 1593
- , Hydroxy-methyl-semicarbazonomethyl-isopropyl- 1592
- , Hydroxy-oxo-chlormethyl-dihydro- 1487
- , Hydroxy-oxo-dihydro- E III 6 5960
- , Hydroxy-oxo-dimethyl-äthynyl-dodecahydro- 1053
- , Hydroxy-oxo-[dimethyl-benzyl]-dihydro- 1700
- , Hydroxy-oxo-hexahydro- 1155
- , Hydroxy-oxo-[methyl-benzl]-dihydro- 1698

Phenanthren, Hydroxy-oxo-methyl-

- hexahydro- 1159, 1160
- , Hydroxy-oxo-methyl-octahydro- 1045
- , Hydroxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1373, 1374
- , Hydroxy-oxo-nitromethyl-dihydro- 1487
- , Hydroxy-oxo-octahydro- 1040
- , Hydroxy-oxo-tetrahydro- 1334, 1335, 1336, 1337, 1338
- , Hydroxy-oxo-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1059, 1061
- , Hydroxy-propionyl- 1578
- , Hydroxy-propionyl-dihydro- 1508
- , Hydroxy-semicarbazono-octahydro- 1040
- , Hydroxy-semicarbazono-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1060, 1062
- , Methoxy-acetohydroximoyl- 1563, 1564
- , Methoxy-acetohydroximoyl-dihydro- 1500
- , Methoxy-acetoxyimino-octahydro- 1042
- , Methoxy-acetyl- 1563, 1564, 1565, 1566, 1568, 1569
- , Methoxyacetyl- 1569
- , Methoxy-acetyl-dihydro- 1500, 1501
- , Methoxy-acetyl-octahydro- vgl. 1048
- , Methoxy-acetyl-tetrahydro- 1392, 1393
- , Methoxy-bromacetyl- 1568
- , Methoxy-bromacetyl-tetrahydro- 1392, 1394
- , Methoxy-butyryl-dihydro- 1519
- , Methoxy-chloracetyl-dihydro- 1500
- , Methoxy-chloracetyl-octahydro- 1048
- , Methoxy-chloracetyl-tetrahydro- 1392, 1393
- , Methoxy-dimethyl-formyl-octahydro- 1051
- , Methoxy-dimethyl-isopropyl-formyl-octahydro- 1063
- , Methoxy-dimethyl-semicarbazonomethyl-isopropyl-octahydro- 1064
- , Methoxy-dimethyl-semicarbazonomethyl-octahydro- 1051
- , Methoxy-formohydroximoyl-tetrahydro- 1373
- , Methoxy-formyl- 1558, 1559, 1560
- , Methoxy-formyl-dihydro- 1486
- , Methoxy-formyl-tetrahydro- 1373
- , Methoxy-hydroxyimino-octahydro- 1041
- , Methoxy-hydroxyimino-tetrahydro- 1336
- , Methoxy-hydroxyimino-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1062
- , Methoxy-methyl-acetyl- 1579
- , Methoxy-methyl-äthyl-acetyl-tetrahydro- 1426
- , Methoxy-methyl-äthyl-formyl-octahydro- 1052

Phenanthren, Methoxy-methyl-äthyl-formyl-tetrahydro- 1412

- , Methoxy-methyl-isopropyl-acetyl- 1594
- , Methoxy-methyl-isopropyl-formyl- 1592
- , Methoxy-methyl-semicarbazonomethyl-äthyl-tetrahydro- 1413
- , Methoxy-oxo-dimethyl-tetrahydro- 1394
- , Methoxy-oxo-hexahydro- 1155, 1156
- , Methoxy-oxo-isopropyl-tetrahydro- 1403
- , Methoxy-oxo-methyl-hexahydro- 1159, 1160
- , Methoxy-oxo-methyl-octahydro- 1044, 1045
- , Methoxy-oxo-methyl-tetrahydro- 1372, 1373, 1374, 1375
- , Methoxy-oxo-octahydro- 1038, 1040, 1041
- , Methoxy-oxo-tetrahydro- 1334, 1336, 1337, 1338
- , Methoxy-oxo-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1059, 1061
- , Methoxy-propionyl- 1578
- , Methoxy-propionyl-dihydro- 1508
- , [Methoxy-propionyl]-dihydro- 1508
- , Methoxy-[semicarbazono-äthyl]- 1567, 1568
- , Methoxy-semicarbazono-dimethyl-tetrahydro- 1394
- , Methoxy-semicarbazono-hexahydro- 1156
- , Methoxy-semicarbazonomethyl- 1559, 1560
- , Methoxy-semicarbazono-octahydro- 1039, 1040
- , Methoxy-semicarbazono-tetrahydro- 1335, 1336, 1337, 1338
- , Methoxy-semicarbazono-trimethyl-isopropyl-octahydro- 1060, 1063
- , Oxo-[äthoxy-äthyl]-octahydro- 1049
- , Oxo-hydroxymethylen-tetrahydro- E III 7 3852
- , Oxo-methoxymethylen-tetrahydro- 1486
- , Semicarbazono-[äthoxy-äthyl]-octahydro- 1049

Phenanthren-carbaldehyd, Acetoxy- 1559

- , Äthoxy-methyl-isopropyl- 1592
- , Äthoxy-methyl-isopropyl-, [dinitrophenylhydrazon] vgl. 1593
- , Hydroxy- 1558, 1559, 1560
- , Hydroxy-, oxim 1559
- , Hydroxy-methyl-isopropyl- 1592, 1593
- , Hydroxy-methyl-isopropyl-, [dinitrophenylhydrazon] vgl. 1593
- , Hydroxy-methyl-isopropyl-, semicarbazon 1592
- , Hydroxy-tetrahydro- 1372
- , Hydroxy-tetrahydro-, oxim 1373
- , Methoxy- 1558, 1559, 1560
- , Methoxy-, semicarbazon 1559, 1560

Phenanthren-carbaldehyd, Methoxy-dihydro- 1486

- , Methoxy-dimethyl-isopropyl-octahydro- 1063
- , Methoxy-dimethyl-isopropyl-octahydro-, semicarbazon 1064
- , Methoxy-dimethyl-octahydro- 1051
- , Methoxy-dimethyl-octahydro-, semicarbazon 1051
- , Methoxy-methyl-äthyl-octahydro- 1052
- , Methoxy-methyl-äthyl-tetrahydro- 1412
- , Methoxy-methyl-äthyl-tetrahydro-, semicarbazon 1413
- , Methoxy-methyl-isopropyl- 1592
- , Methoxy-methyl-isopropyl-, [dinitrophenylhydrazon] vgl. 1592
- , Methoxy-methyl-isopropyl-, phenylimin vgl. 1592
- , Methoxy-methyl-isopropyl-, semicarbazon vgl. 1592
- , Methoxy-tetrahydro- 1373
- , Methoxy-tetrahydro-, oxim 1373

Phenanthrenhydrochinon-pseudocumyläther vgl. 1700

- *o*-xylyläther vgl. 1698
- *p*-xylyläther vgl. 1698

Phenanthrenon, Acetoxy-dihydro- 1334, 1338

- , Acetoxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro- 1060, 1062
- , [Äthoxy-äthyl]-hexahydro- 1049
- , [Äthoxy-äthyl]-hexahydro-, [acetyl-oxim] 1049
- , [Äthoxy-äthyl]-hexahydro-, oxim 1049
- , [Äthoxy-äthyl]-hexahydro-, semicarbazon 1049
- , Äthoxy-hexahydro- 1041
- , Äthoxy-hexahydro-, oxim 1041, 1042
- , Brom-hydroxy-dihydro- 1339
- , Brom-methoxy-dihydro- 1335, 1339
- , Brom-methoxy-methyl-hexahydro- 1046
- , Chlor-methoxy-dihydro- 1335, 1337
- , Dibrom-methoxy-dihydro- 1335
- , Hydroxy- E III 6 5960
- , Hydroxy-chlormethyl- 1487
- , Hydroxy-dihydro- 1334, 1335, 1336, 1337, 1338
- , Hydroxy-dihydro-, oxim 1336
- , Hydroxy-dimethyl-äthynyl-decahydro- 1053
- , Hydroxy-[dimethyl-benzyl]- 1700
- , Hydroxy-hexahydro- 1040
- , Hydroxy-hexahydro-, semicarbazon 1040
- , Hydroxy-[methyl-benzyl]- 1698
- , Hydroxy-methyl-dihydro- 1373, 1374
- , Hydroxymethylen-dihydro- E III 7 3852
- , Hydroxy-methyl-hexahydro- 1045
- , Hydroxy-methyl-tetrahydro- 1159, 1160
- , Hydroxy-nitromethyl- 1487

Phenanthrenon, Hydroxy-tetrahydro- 1155

- , Hydroxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro- 1059, 1061
 - , Hydroxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro-, oxim 1062
 - , Hydroxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro-, semicarbazon 1060, 1062
 - , Methoxy-dihydro- 1334, 1336, 1337, 1338
 - , Methoxy-dihydro-, oxim 1336
 - , Methoxy-dihydro-, semicarbazon 1335, 1336, 1337, 1338
 - , Methoxy-dimethyl-dihydro- 1394
 - , Methoxy-dimethyl-dihydro-, semicarbazon 1394
 - , Methoxy-hexahydro- 1038, 1040, 1041
 - , Methoxy-hexahydro-, [acetyl-oxim] 1042
 - , Methoxy-hexahydro-, oxim 1041
 - , Methoxy-hexahydro-, semicarbazon 1039, 1040
 - , Methoxy-isopropyl-dihydro- 1403
 - , Methoxy-methyl-dihydro- 1372, 1373, 1374, 1375
 - , Methoxymethylen-dihydro- 1486
 - , Methoxy-methyl-hexahydro- 1044, 1045
 - , Methoxy-methyl-tetrahydro- 1159, 1160
 - , Methoxy-tetrahydro- 1155, 1156
 - , Methoxy-tetrahydro-, semicarbazon 1156
 - , Methoxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro- 1059, 1061
 - , Methoxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro-, oxim 1062
 - , Methoxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro-, semicarbazon 1060, 1063
- Phenanthren-thiocarbaldehyd, Methoxy-, polymerer** vgl. 1558

Phenanthrol, [Äthoxy-äthyl]-octahydro- vgl. 1049

- , [Dimethyl-benzyloxy]- vgl. 1700
- , Methoxy-octahydro- vgl. 1156, 1337
- , [Methyl-benzyloxy]- vgl. 1698

Phenanthron, [Äthoxy-äthyl]-hexahydro- 1049

- , Hydroxy- E III 6 5960
- , Hydroxy-chlormethyl- 1487
- , Hydroxy-hexahydro- 1040
- , Hydroxy-[methyl-benzyl]- 1698
- , Hydroxy-nitromethyl- 1487
- , Hydroxy-trimethyl-isopropyl-hexahydro- 1061

Phosphat, [Oxo-diphenyl-äthyl]-dibenzyl- 1282**Phosphorsäure-diäthylester-[oxo-androstenylester]** 909

- diäthylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 909

Phosphorsäure-dibenzylester-desylester 1282

- dimethylester-[hydroxyimino-androstenylester] 909
- dimethylester-[hydroxyimino-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 909
- dimethylester-[oxo-androstenylester] 909
- dimethylester-[oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 909
- diphenylester-[oxo-naphthyl-äthylester] vgl. 1140
- [oxo-androstenylester] 908
- [oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 908
- [oxo-diphenyl-äthylester]-dibenzylester 1282
- [oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[a]phenanthrenylester] 1193
- [oxo-naphthyl-äthylester] 1140
- [oxo-östratrienylester] 1193

Phthalan, Hydroxy-benzyl- 1362

- , Hydroxy-triphenyl- 1729

Phthalanol, Benzyl- 1362

- , Triphenyl- 1729

Picen, Acetoxy-heptamethyl-benzoyl-eicosahydro- 1603

- , Acetoxy-heptamethyl-formohydrazonoyl-eicosahydro- 1103
- , Acetoxy-heptamethyl-formohydroximoyl-eicosahydro- 1092, 1096, 1101, 1102
- , Acetoxy-heptamethyl-formyl-eicosahydro- 1091, 1095, 1096, 1101, 1102, 1103
- , Acetoxy-heptamethyl-semicarbazonomethyl-eicosahydro- 1096, 1097, 1101, 1103
- , Acetoxy-hexamethyl-benzoyl-eicosahydro- 1603
- , Acetoxy-hexamethyl-formyl-eicosahydro- 1087
- , Acetoxy-hexamethyl-formyl-octadecahydro- 1219
- , Acetoxy-hexamethyl-semicarbazono-methyl-eicosahydro- 1087
- , Acetoxy-hexamethyl-semicarbazono-methyl-octadecahydro- 1219
- , Acetoxy-oxo-heptamethyl-docosahydro- 1012
- , Acetoxy-oxo-heptamethyl-eicosahydro- 1088, 1089, 1090
- , Acetoxy-oxo-heptamethyl-octadecahydro- 1220

Picen, Acetoxy-oxo-octamethyl-docosahydro- 1016, 1017, 1018, 1021
 —, Acetoxy-oxo-octamethyl-eicosahydro- 1092, 1093, 1095, 1097, 1098, 1099, 1100, 1104
 —, Acetoxy-oxo-octamethyl-octadecahydro- 1223, 1224, 1225
 —, Brom-acetoxy-oxo-octamethyl-docosahydro- 1019
 —, Hydroxy-heptamethyl-benzoyl-eicosahydro- 1603
 —, Hydroxy-hexamethyl-benzoyl-eicosahydro- 1602
 —, Hydroxy-hexamethyl-formyl-octadecahydro- 1219
 —, Hydroxy-hydrazono-octamethyl-docosahydro- 1019
 —, Hydroxy-hydroxyimino-octamethyl-docosahydro- 1021
 —, Hydroxy-oxo-heptamethyl-docosahydro- 1011
 —, Hydroxy-oxo-heptamethyl-eicosahydro- 1088, 1089
 —, Hydroxy-oxo-octamethyl-docosahydro- 1016, 1017, 1018, 1020
 —, Hydroxy-oxo-octamethyl-eicosahydro- 1092, 1093, 1094, 1097, 1098, 1099, 1104
 —, Hydroxy-oxo-octamethyl-octadecahydro- 1222, 1224, 1225
 —, Methoxy-hydroxyimino-octamethyl-docosahydro- 1021
 —, Methoxy-oxo-heptamethyl-eicosahydro- 1088
 —, Methoxy-oxo-octamethyl-docosahydro- 1020
 —, Stearoyloxy-heptamethyl-formohydroximoyl-eicosahydro- 1102
 —, Stearoyloxy-heptamethyl-formyl-eicosahydro- 1102
Pimelat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1319
Pimelinsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1319
Pivalinsäure-[phenyl-phenacylester] 1307
Pleiaden, Acetoxy-oxo-dihydro- 1643
 —, Hydroxy-oxo-dihydro- 1642
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1660
 —, Methoxy-oxo-dihydro- 1643
 —, Methoxy-oxo-dimethyl-dihydro- 1660
Pleiadenon, Acetoxy- 1643
 —, Hydroxy- 1642
 —, Hydroxy-dimethyl- 1660
 —, Methoxy- 1643
 —, Methoxy-dimethyl- 1660
Podocarpaldehyd, Methyl- 1051
 —, Methyl-, semicarbazone 1051

Podocarpatrienal, Methoxy- 1051
 —, Methoxy-, semicarbazone 1051
 —, Methoxy-isopropyl- 1063
 —, Methoxy-isopropyl-, semicarbazone 1064
Podocarpatrienon, Acetoxy-isopropyl- 1060, 1062
 —, Methoxy-isopropyl- 1059, 1061
 —, Hydroxy-isopropyl-, oxim 1062
 —, Hydroxy-isopropyl-, semicarbazone 1060, 1062
 —, Methoxy-isopropyl- 1059, 1061
 —, Methoxy-isopropyl-, oxim 1062
 —, Methoxy-isopropyl-, semicarbazone 1060, 1063
Podocarpinal, Methyl-isopropyl- 1063
Pregnadienal, Acetoxy- 1071
 —, Acetoxy-, semicarbazone 1072
 —, Hydroxy- 1071
Pregnadieninon, Hydroxy- 1431
Pregnadienon, Acetoxy- 1065, 1067, 1068, 1070, 1072, 1073
 —, Acetoxy-, oxim 1071
 —, Acetoxy-, semicarbazone 1069
 —, Acetoxy-methyl- 1076, 1077
 —, Acetoxy-methyl-, semicarbazone 1077
 —, Benzyloxy- 1065
 —, Butyryloxy- 1066
 —, Hydroxy- 1066, 1067, 1069
 —, Hydroxy-, oxim 1071
 —, Hydroxy-, semicarbazone 1068
 —, Hydroxy-methyl- 1075, 1077
 —, Propionyloxy- 1066
Pregnanon, Acetoxy-benzyliden- 1552
 —, Acetoxy-methyl-phenyl- 1439
 —, Dibrom-acetoxy-methyl-phenyl- 1440
 —, Hydroxy-benzyliden- 1551
 —, Hydroxy-methyl-phenyl- 1439
Pregnatrienon, Acetoxy- 1208, 1209
 —, Hydroxy- 1208
Pregnenal, Acetoxy-methyl- 972
 —, Acetoxy-methyl-, semicarbazone 973
 —, Benzyloxy-methyl- 971
 —, Benzyloxy-methyl-, semicarbazone 973
 —, Hydroxy-methyl-, diäthylacetal 972
 —, Hydroxy-methyl-, semicarbazone 972
 —, Methoxy-methyl- 971
 —, Methoxy-methyl-, semicarbazone 973
Pregneninolon 1206
Pregneninon, Acetoxy- 1207
 —, Hydroxy- 1206
 —, Hydroxy-, oxim 1208
 —, Hydroxy-, semicarbazone 1208
Pregnenol, Diäthoxy-methyl- 972
Pregnenolon 949
Pregnenon, Acetoxy- 946, 948, 953, 961, 964, 967, 968
 —, Acetoxy-, acetylhydrazon 958
 —, Acetoxy-, diacetylhydrazon 959

Pregnenon, Acetoxy-, oxim 957, 965
 —, Acetoxy-, semicarbazon 959, 966
 —, Acetoxy-benzyl- 1551
 —, Acetoxy-benzyliden- 1598
 —, Acetoxy-*tert*-butyl- 98
 —, Acetoxy-chlormethyl- 970
 —, Acetoxy-isopropyl- 984
 —, Acetoxy-methyl- 970, 974, 976
 —, Acetoxy-methyl-, oxim 975
 —, Acetoxy-methyl-mesityl- 1556
 —, Acetoxy-methyl-phenyl- 1553
 —, Acetoxy-methyl-[trimethyl-phenyl]- 1556
 —, Brom-acetoxy- 966, 967
 —, Brom-acetoxy-methyl- 977
 —, Brom-hydroxy- 960, 966
 —, Brom-jod-acetoxy- 961
 —, Chlor-acetoxy- 959
 —, Chlor-acetoxy-methyl- 977
 —, Chlor-hydroxy- 959
 —, Chlor-hydroxy-methyl- 976
 —, Hydroxy- 946, 947, 948, 949, 961, 962, 967, 968
 —, Hydroxy-, azin 957
 —, Hydroxy-, imin 956
 —, Hydroxy-, oxim 957
 —, Hydroxy-, semicarbazon 947, 949, 958, 966
 —, Hydroxy-äthyl- 978
 —, Hydroxy-benzyl- 1550
 —, Hydroxy-benzyliden- 1598
 —, Hydroxy-benzyliden-, semicarbazon 1599
 —, Hydroxy-*tert*-butyl- 987
 —, Hydroxy-chlormethyl- 970
 —, Hydroxy-isopropyl- 984
 —, Hydroxy-methyl- 969, 970, 971, 973, 976
 —, Hydroxy-methyl-, oxim 975
 —, Hydroxy-methyl-, semicarbazon 975
 —, Hydroxy-methylen- 1074
 —, Hydroxy-methylen-, oxim 1075
 —, Hydroxy-methyl-mesityl- 1555
 —, Hydroxy-methyl-phenyl- 1553
 —, Hydroxy-methyl-[trimethyl-phenyl]- 1555
 —, Jod-acetoxy- 960
 —, Jod-hydroxy- 960
 —, Methoxy- 953
 —, Methoxy-, semicarbazon 958
 —, Propionyloxy- 956
 —, Triacetoxy- 955
[¹⁴C]Pregnenon, Acetoxy- 956
Progynon 1171
Proluton-C vgl. 1207
Propan, Acetoxy-acetoxyimino-triphenyl- 1663
 —, Acetoxy-hydroxyimino-triphenyl- 1663

Propan, Acetoxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1681
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl- 1356
 —, Acetoxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1676
 —, Acetoxy-oxo-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1679
 —, Acetoxy-oxo-triphenyl- 1661
 —, Acetylmercapto-oxo-diphenyl- 1354
 —, Äthoxy-oxo-diphenyl- 1367
 —, Äthylmercapto-oxo-diphenyl- 1352
 —, Benzylmercapto-oxo-diphenyl- 1354
 —, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1113
 —, Brom-hydroxy-oxo-triphenyl- 1662
 —, Brom-methoxy-oxo-phenyl-[brom-phenyl]- 1349
 —, Brom-methoxy-oxo-phenyl-[nitro-phenyl]- 1350
 —, Brom-phenylsulfon-oxo-diphenyl- 1355
 —, Carboxymethylmercapto-oxo-diphenyl- 1354
 —, Chlor-brom-oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1380
 —, Chlor-brom-oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Chlor-brom-oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Chlor-hydroxy-oxo-diphenyl- 1348, 1349, 1357
 —, [Chlor-nitro-phenylsulfon]-oxo-diphenyl- 1353
 —, [Diäthylamino-äthylmercapto]-oxo-diphenyl- 1355
 —, Dibrom-oxo-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1380
 —, Dibrom-oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1377, 1381
 —, Dibrom-oxo-[brom-phenyl]-[brom-acetoxy-phenyl]- 1344
 —, Dibrom-oxo-[brom-phenyl]-[brom-methoxy-phenyl]- 1343
 —, Dibrom-oxo-[brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1342, 1346
 —, Dibrom-oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1381
 —, Dibrom-oxo-[methoxy-phenyl]-[isopropyl-phenyl]- 1406
 —, Dibrom-oxo-[methoxy-phenyl]-naphthyl- 1621
 —, Dibrom-oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379, 1382
 —, Dibrom-oxo-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1406, 1407, 1408
 —, Dibrom-oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1342

Propan, Dibrom-oxo-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1343, 1345
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1342
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1344
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1340
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[isopropoxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1340, 1343, 1344, 1346
 —, Dibrom-oxo-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-oxo-[trimethyl-phenyl]-[methoxy-naphthyl]- 1625
 —, Dichlor-oxo-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dichlor-oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Dichlor-oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dichlor-oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dodecylmercapto-oxo-diphenyl- 1353
 —, Hydroperoxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1682
 —, Hydroperoxy-oxo-[brom-phenyl]-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-oxo-[chlor-phenyl]-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-oxo-cyclohexyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1550
 —, Hydroperoxy-oxo-diphenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1682
 —, Hydroperoxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1676
 —, Hydroperoxy-oxo-methyl-triphenyl- 1670
 —, Hydroperoxy-oxo-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-oxo-tetraphenyl- 1732
 —, Hydroperoxy-oxo-tris-[trimethyl-phenyl]- 1683
 —, Hydroxy-hydroxyimino-diphenyl- 1367
 —, Hydroxy-hydroxyimino-di-*p*-tolyl- 1396
 —, Hydroxy-hydroxyimino-triphenyl- 1661, 1663
 —, Hydroxy-oxo-bis-[nitro-phenyl]- 1351
 —, Hydroxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1681
 —, Hydroxy-oxo-[brom-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1350
 —, Hydroxy-oxo-[chlor-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1349
 —, Hydroxy-oxo-cyclohexenyl-phenyl- 1043

Propan, Hydroxy-oxo-dimethyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1426
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1347, 1348, 1355, 1358, 1359, 1366, 1367
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-benzhydryl- 1734
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-naphthyl- 1721
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[pentadeuterio-phenyl]- 1662
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-*p*-tolyl- 1617
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1675, 1676
 —, Hydroxy-oxo-di-*p*-tolyl- 1396
 —, Hydroxy-oxo-[jod-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1351
 —, Hydroxy-oxo-methyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1424
 —, Hydroxy-oxo-methyl-triphenyl- 1670
 —, Hydroxy-oxo-naphthyl- 1148
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]-[brom-nitro-phenyl]- 1352
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]-[dimethyl-phenyl]- 1395
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]-[nitro-methyl-phenyl]- 1382
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1351, 1352
 —, Hydroxy-oxo-[nitro-phenyl]-*p*-tolyl- 1381
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1679
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[chlor-phenyl]- 1347, 1349, 1356
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[nitro-phenyl]- 1349
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[tetramethyl-phenyl]- 1424
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1436
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1407, 1409
 —, Hydroxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]-benzhydryl- 1735
 —, Hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1731, 1732
 —, Hydroxy-oxo-triphenyl- 1660, 1661, 1662
 —, Hydroxy-oxo-tris-[trimethyl-phenyl]- 1682
 —, Hydroxy-semicarbazono-diphenyl- 1347, 1349, 1356, 1367
 —, Isobutyrylimino-methyl-[methoxy-naphthyl]- 1155
 —, Mercapto-oxo-diphenyl- 1352
 —, [Methyl-diäthyl-ammonio]-[oxo-diphenyl-propylmercapto]- 1355
 —, Methylmercapto-oxo-diphenyl- 1348, 1352
 —, Methylsulfon-oxo-diphenyl- 1348, 1352

Propan, [Nitro-phenylmercapto-phenylsulfon]-oxo-diphenyl- 1354
 —, Octylmercapto-oxo-diphenyl- 1353
 —, [Oxo-cyclopentyl]-[hydroxy-phenyl]- 878
 —, [Oxo-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 878
 —, Oxo-diäthyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1424
 —, Oxo-dimethyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1395
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1661, 1662
 —, Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1660, 1662, 1663
 —, Oxo-methoxymethyl-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1678
 —, Oxo-methoxymethyl-triphenyl- 1670
 —, Oxo-methyl-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1671
 —, Oxo-phenyl-[acetoxy-phenyl]- 1343
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1377
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1340, 1342, 1345, 1357
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1340, 1342, 1345
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]-benzyl- 1669
 —, Oxo-triphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1754
 —, Oxo-triphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1731
 —, Phenoxy-oxo-diphenyl- 1356
 —, Phenyl-[hydroxy-acetyl-phenyl]- 1395
 —, Phenylsulfon-oxo-diphenyl- 1353
 —, [Semicarbazono-cyclopentyl]-[methoxy-phenyl]- 878, 879
 —, Semicarbazono-diphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1661
 —, Semicarbazono-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1345
 —, Semicarbazono-phenyl-[methoxy-phenyl]-benzyl- 1670
 —, *p*-Tolylmercapto-oxo-diphenyl- 1353
 —, *p*-Tolylsulfon-oxo-diphenyl- 1353
 —, *p*-Tolylsulfon-oxo-triphenyl- 1662
 —, [Trichlor-benzoyloxy]-[trichlor-phenyl]- vgl. 1377

Propanal s. *Propionaldehyd*

Propanol, Epoxy-tetraphenyl- vgl. 1732

Propanon s. a. *Aceton*

—, Acetoxy-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1681
 —, [Acetoxy-cyclohexyl-phenyl]- 881
 —, Acetoxy-diphenyl- vgl. 1366
 —, Acetoxy-diphenyl-mesityl- 1676

Propanon, Acetoxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1676
 —, [Acetoxy-naphthyl]- 1143
 —, Acetoxy-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1679
 —, Acetoxy-phenyl-dimesityl- 1679
 —, Acetoxy-*p*-tolyl-dimesityl- 1681
 —, Acetoxy-triphenyl-, [acetyl-oxim] 1663
 —, Acetoxy-triphenyl-, oxim 1663
 —, Acetylmercapto-diphenyl- 1354
 —, [Äthoxy-naphthyl]- 1145
 —, Äthylmercapto-diphenyl- 1352
 —, Benzylmercapto-diphenyl- 1354
 —, Benzylmercapto-phenyl- vgl. 1348
 —, [Benzyloxy-naphthyl]- 1148
 —, Benzylsulfon-phenyl- vgl. 1348
 —, [Brom-äthoxy-naphthyl]- 1147
 —, Brom-äthoxy-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1343, 1459
 —, Brom-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1143, 1147
 —, Brom-[brom-methoxy-naphthyl]- 1148
 —, Brom-hydroxy-diphenyl- 1359
 —, [Brom-hydroxy-naphthyl]- 1143, 1146
 —, Brom-hydroxy-triphenyl- 1662
 —, Brom-methoxy-phenyl-[brom-phenyl]- 1349
 —, Brom-methoxy-phenyl-[nitro-phenyl]- 1350
 —, Brom-phenylsulfon-diphenyl- 1355
 —, [Brom-propyloxy-naphthyl]- 1147
 —, Chlor-brom-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1380
 —, Chlor-brom-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Chlor-brom-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Chlor-hydroxy-diphenyl- 1348, 1349
 —, [Chlor-hydroxy-naphthyl]- 1146
 —, [Chlor-hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1146
 —, [Chlor-nitro-phenylsulfon]-diphenyl- 1353
 —, [Diäthylamino-äthylmercapto]-diphenyl- 1355
 —, Dibrom-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1380
 —, Dibrom-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1377, 1381
 —, Dibrom-[brom-phenyl]-[brom-acetoxy-phenyl]- 1344
 —, Dibrom-[brom-phenyl]-[brom-methoxy-phenyl]- 1343
 —, Dibrom-[brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1342, 1346
 —, Dibrom-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1381

Propanon, Dibrom-mesityl-[methoxy-naphthyl]- 1625
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-*p*-cumenyl- 1406
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-[isopropyl-phenyl]- 1406
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-mesityl- 1406, 1407, 1408
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-naphthyl- 1621
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379, 1382
 —, Dibrom-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1406, 1407, 1408
 —, Dibrom-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1342, 1346
 —, Dibrom-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1343, 1345
 —, Dibrom-phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1342
 —, Dibrom-phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1344
 —, Dibrom-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1340
 —, Dibrom-phenyl-[isopropyloxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1340, 1343, 1344, 1346
 —, Dibrom-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1341
 —, Dibrom-[trimethyl-phenyl]-[methoxy-naphthyl]- 1625
 —, Dichlor-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dichlor-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1379
 —, Dichlor-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dichlor-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1378
 —, Dimethyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1395
 —, Diphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1661, 1662
 —, Diphenyl-[hydroxy-phenyl]-, semicarbazon 1661
 —, Diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1662, 1663
 —, Dodecylmercapto-diphenyl- 1353
 —, Hydroperoxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1430
 —, Hydroperoxy-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1682
 —, Hydroperoxy-[brom-phenyl]-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-[brom-phenyl]-dimesityl- 1680
 —, Hydroperoxy-[chlor-phenyl]-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-[chlor-phenyl]-dimesityl- 1680
 —, Hydroperoxy-cyclohexyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1550

Propanon, Hydroperoxy-cyclohexyl-dimesityl- 1550
 —, Hydroperoxy-dimesityl- 1430
 —, Hydroperoxy-diphenyl-mesityl- 1676
 —, Hydroperoxy-diphenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1682
 —, Hydroperoxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1676
 —, Hydroperoxy-methyl-triphenyl- 1670
 —, Hydroperoxy-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1680
 —, Hydroperoxy-phenyl-dimesityl- 1680
 —, Hydroperoxy-phenyl-mesityl- 1409
 —, Hydroperoxy-phenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1436
 —, Hydroperoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1409
 —, Hydroperoxy-[tetramethyl-phenyl]-mesityl- 1433
 —, Hydroperoxy-tetraphenyl- 1732
 —, Hydroperoxy-*p*-tolyl-dimesityl- 1682
 —, Hydroperoxy-trimesityl- 1683
 —, Hydroperoxy-[trimethyl-phenyl]-[tetramethyl-phenyl]- 1433
 —, Hydroperoxy-tris-[trimethyl-phenyl]- 1683
 —, [Hydroxy-allyl-phenyl]- 853
 —, [(Hydroxy-benzhydryl)-naphthyl]- 1722
 —, [Hydroxy-benzyl-phenyl]- 1388
 —, [Hydroxy-bibenzyl]- 1396
 —, [Hydroxy-biphenyl]- 1370, 1371
 —, Hydroxy-bis-[nitro-phenyl]- 1351
 —, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1681
 —, Hydroxy-[brom-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1350
 —, Hydroxy-[chlor-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1349
 —, Hydroxy-cyclohexenyl-phenyl- 1043
 —, [Hydroxy-cyclohexyl-phenyl]- 881
 —, [Hydroxy-dihydro-phenanthryl]- 1508
 —, Hydroxy-dimethyl-phenyl-mesityl- 1426
 —, Hydroxy-dimethyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1426
 —, Hydroxy-diphenyl- 1347, 1348, 1358, 1359
 —, Hydroxy-diphenyl-, [acetyl-oxim] 1359
 —, Hydroxy-diphenyl-, oxim 1359
 —, Hydroxy-diphenyl-, semicarbazon 1347, 1349
 —, Hydroxy-diphenyl-benzhydryl- 1734
 —, Hydroxy-diphenyl-mesityl- 1675, 1676
 —, Hydroxy-diphenyl-naphthyl- 1721
 —, Hydroxy-diphenyl-[pentadeuterio-phenyl]- 1662
 —, Hydroxy-diphenyl-*p*-tolyl- 1671
 —, Hydroxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1675, 1676

Propanon, Hydroxy-di-*p*-tolyl- 1396
 —, Hydroxy-di-*p*-tolyl-, oxim 1396
 —, Hydroxy-[jod-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1351
 —, Hydroxy-methyl-phenyl-mesityl- 1424
 —, Hydroxy-methyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1424
 —, Hydroxy-methyl-triphenyl- 1670
 —, [Hydroxy-naphthyl]- 1142, 1144, 1147
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1143, 1146
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-[brom-nitro-phenyl]- 1352
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-[dimethyl-phenyl]- 1395
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-[nitro-methyl-phenyl]- 1382
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-[nitro-phenyl]- 1351, 1352
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-*p*-tolyl- 1381
 —, Hydroxy-[nitro-phenyl]-[3.4]xylyl- 1395
 —, [Hydroxy-phenanthryl]- 1578
 —, Hydroxy-phenyl-bis-[trimethyl-phenyl]- 1679
 —, Hydroxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1347, 1349
 —, [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]- 881
 —, [(Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-, semicarbazon 881
 —, Hydroxy-phenyl-dimesityl- 1679
 —, Hydroxy-phenyl-mesityl- 1407
 —, Hydroxy-phenyl-mesityl-benzhydryl- 1735
 —, Hydroxy-phenyl-[nitro-phenyl]- 1349
 —, Hydroxy-phenyl-[tetramethyl-phenyl]- 1424
 —, Hydroxy-phenyl-[triisopropyl-phenyl]- 1436
 —, Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1407, 1409
 —, Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]-benzhydryl- 1735
 —, [Hydroxy-propyl-tetrahydro-naphthyl]- 887
 —, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]- 869, 870
 —, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, oxim 870
 —, [Hydroxy-tetrahydro-naphthyl]-, semicarbazon 869
 —, Hydroxy-tetraphenyl- 1732
 —, Hydroxy-*p*-tolyl-dimesityl- 1681
 —, Hydroxy-trimesityl- 1682
 —, Hydroxy-triphenyl- 1661, 1662
 —, Hydroxy-triphenyl-, oxim 1663
 —, Hydroxy-tris-[trimethyl-phenyl]- 1682
 —, Mercapto-diphenyl- 1352

Propanon, [Methoxy-benzyl-phenyl]- 1388
 —, [Methoxy-biphenyl]- 1370, 1371
 —, Methoxy-[dihydro-phenanthryl]- 1508
 —, [Methoxy-dihydro-phenanthryl]- 1508
 —, Methoxy-diphenyl- 1360
 —, Methoxymethyl-diphenyl-mesityl- 1678
 —, Methoxymethyl-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1678
 —, [Methoxy-methyl-naphthyl]- 1155
 —, Methoxymethyl-triphenyl- 1670
 —, [Methoxy-naphthyl]- 1142, 1143, 1145, 1148
 —, [Methoxy-naphthyl]-, oxim 1146
 —, [Methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1146
 —, [Methoxy-phenanthryl]- 1578
 —, [Methoxy-tetrahydro-naphthyl]- 870
 —, [Methoxy-tetrahydro-naphthyl]-, semicarbazon 871
 —, [Methyl-äthyl-(methoxy-phenyl)-cyclohexenyl]- 1052
 —, Methyl-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1154
 —, Methyl-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1671
 —, Methyl-[(hydroxy-benzhydryl)-naphthyl]- 1722
 —, Methyl-[hydroxy-naphthyl]- 1154
 —, [Methyl-(hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]- 885
 —, Methylmercapto-diphenyl- 1348, 1352
 —, Methyl-[methoxy-naphthyl]- 1154
 —, Methyl-[methoxy-naphthyl]-, isobutyrylimin 1155
 —, [Methyl-(methoxy-phenyl)-cyclohexyl]- vgl. 885
 —, Methyl-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1384
 —, Methyl-phenyl-[methoxy-phenyl]-, imin 1384
 —, Methyl-phenyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1384
 —, Methyl-phenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1384
 —, Methylsulfon-diphenyl- 1348, 1352
 —, [Nitro-hydroxy-naphthyl]- 1144, 1147
 —, [Nitro-phenylmercapto-phenylsulfon]-diphenyl- 1354
 —, Octylmercapto-diphenyl- 1353
 —, Phenyl-[acetoxy-naphthyl]- 1621
 —, Phenyl-[acetoxy-phenyl]- 1343
 —, Phenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]- 1377
 —, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1621
 —, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1340, 1342, 1345, 1357
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1340, 1342, 1345, 1357
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, semicarbazon 1345, 1358
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-benzyl- 1669
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]-benzyl-, semicarbazon 1670

Propanon, Phenylsulfon-diphenyl- 1353

—, [Propionyloxy-benzyl-phenyl]- 1389

—, [Propionyloxy-biphenyl]- 1371

—, *p*-Tolylmercapto-diphenyl- 1353—, *p*-Tolylsulfon-diphenyl- 1353—, *p*-Tolylsulfon-triphenyl- 1662—, Triphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1754

—, Triphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1731

Propen, Acetoxylimino-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1474

—, Acetoxi-oxo-[brom-phenyl]- 804

—, Acetoxi-oxo-diphenyl- 1480

—, Acetoxi-oxo-phenyl- 804

—, Acetoxi-oxo-phenyl-[brom-trimethyl-phenyl]- 1514

—, Acetoxi-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1517, 1518

—, Acetoxi-oxo-*p*-tolyl- 820

—, Allyloxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1516

—, [Amino-äthylimino]-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1469

—, Äthoxy-benzoyl- 816

—, Äthoxycarbonyloxy-oxo-triphenyl- 1691

—, Äthoxy-oxo-diphenyl- 1477

—, Äthoxy-oxo-phenyl- 803

—, Äthoxy-oxo-phenyl-[brom-phenyl]- 1478

—, Äthoxy-oxo-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478

—, Äthylmercapto-oxo-phenyl- 804

—, Brom-acetoxi-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- 1545

—, Brom-acetoxi-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1517

—, Brom-äthoxy-oxo-diphenyl- 1479

—, Brom-hydroxyimino-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1475

—, Brom-oxo-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493—, Brom-oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1491, 1494—, Brom-oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493—, Brom-oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489, 1493

—, Brom-oxo-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1516

—, Brom-oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1467

—, Brom-oxo-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1461

—, Brom-oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1459, 1463, 1466, 1474, 1475

—, Brom-phenylsulfon-oxo-phenyl- 806

—, Chlor-oxo-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492—, Chlor-oxo-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493**Propen, Chlor-oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl-** 1492—, Chlor-oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492

—, [Diäthoxy-äthoxy]-oxo-diphenyl- 1477

—, Dibrom-oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1346

—, Hydroxyimino-[hydroxy-phenyl]- 802

—, Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 802

—, Hydroxyimino-methyl-[methoxy-phenyl]- 818

—, Hydroxyimino-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1457, 1463, 1469, 1471, 1473

—, Hydroxy-oxo-bis-[trimethyl-phenyl]- E III 7 3918

—, Hydroxy-oxo-diphenyl- E III 7 3834, 3838, 3849

—, Hydroxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- E III 7 4324

—, Hydroxy-oxo-methyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- E III 7 3907

—, Hydroxy-oxo-phenyl- E III 7 3472

—, Hydroxy-oxo-phenyl-*p*-tolyl- E III 7 3866

—, Hydroxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- E III 7 3890, 3892, 3896, 3902

—, Hydroxy-oxo-*p*-tolyl- E III 7 3501

—, Hydroxy-oxo-triphenyl- E III 7 4306, 4307

—, Methoxy-benzoyl- 816

—, Methoxycarbonyloxy-oxo-diphenyl- 1477

—, Methoxy-imino-methyl-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1533

—, Methoxy-imino-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1513

—, Methoxy-oxo-diphenyl- 1476, 1480, 1481

—, Methoxy-oxo-diphenyl-[trimethyl-phenyl]- 1701

—, Methoxy-oxo-[nitro-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1514, 1517

—, Methoxy-oxo-phenyl- 803

—, Methoxy-oxo-phenyl-[brom-phenyl]- 1480

—, Methoxy-oxo-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478

—, Methoxy-oxo-phenyl-*p*-tolyl- 1494

—, Methoxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1513, 1516

—, Methoxy-oxo-triphenyl- 1689

—, Oxo-[acetoxi-phenyl]- 802

—, Oxo-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1491—, Oxo-[brom-äthoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490—, Oxo-[brom-benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490—, Oxo-[brom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489

Propen, Oxo-[brom-methoxy-phenyl]-
p-tolyl- 1489, 1493
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[brom-acetoxy-phenyl]- 1461
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1460, 1470
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[brom-methoxy-phenyl]- 1461
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1462
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1459, 1470
 —, Oxo-[brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1466, 1474
 —, Oxo-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[brom-benzyloxy-phenyl]- 1460
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1459
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1461, 1462, 1467
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1458
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1457, 1469
 —, Oxo-[chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1465
 —, Oxo-[dibrom-äthoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490
 —, Oxo-[dibrom-benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490
 —, Oxo-[dibrom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490, 1493
 —, Oxo-[dichlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1474
 —, Oxo-diphenyl-[acetoxy-phenyl]- 1691
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1740
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1728
 —, Oxo-diphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1689, 1690
 —, Oxo-diphenyl-[methoxy-phenyl]- 1689, 1690
 —, Oxo-[hydroxy-phenyl]- 801
 —, Oxo-[hydroxy-phenyl]-anthryl- 1718
 —, Oxo-[hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489
 —, Oxo-[jod-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1462
 —, Oxo-methoxymethyl-[trimethyl-phenyl]- 865
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]- 802
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]-biphenyl- 1691
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]-[isopropyl-phenyl]- 1511, 1512
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]-naphthyl- 1652
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1488, 1491

Propen, Oxo-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1512, 1513, 1515
 —, Oxo-methyl-[chlor-phenyl]-[brom-hydroxy-naphthyl]- 1659
 —, Oxo-methyl-[chlor-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1659
 —, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 817, 818
 —, Oxo-methyl-[nitro-methoxy-phenyl]- 818
 —, Oxo-[nitro-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1470
 —, Oxo-[nitro-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1651
 —, Oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-naphthyl]- 1652
 —, Oxo-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1467, 1476
 —, Oxo-phenyl-[äthoxy-naphthyl]- 1649, 1650
 —, Oxo-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1473
 —, Oxo-phenyl-[brom-benzyloxy-phenyl]- 1459
 —, Oxo-phenyl-[brom-hydroxy-phenyl]- 1458
 —, Oxo-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1458
 —, Oxo-phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1473
 —, Oxo-phenyl-[chlor-hydroxy-naphthyl]- 1651
 —, Oxo-phenyl-[chlor-hydroxy-phenyl]- 1457, 1470
 —, Oxo-phenyl-[dibrom-benzyloxy-phenyl]- 1460
 —, Oxo-phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1460, 1466
 —, Oxo-phenyl-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1458
 —, Oxo-phenyl-[dinitro-hydroxy-phenyl]- 1462
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-phenyl]- 1534
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1649, 1650, 1651
 —, Oxo-phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1456, 1463, 1464, 1468, 1471
 —, Oxo-phenyl-[isopropoxy-phenyl]- 1473
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-dimethyl-phenyl]- 1503
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-methyl-isopropyl-phenyl]- 1534
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1649, 1650
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1456, 1463, 1464, 1468, 1471, 1472, 1481
 —, Oxo-phenyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1651
 —, Oxo-phenyl-[nitro-hydroxy-phenyl]- 1462

Propen, Oxo-phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1473

- , Oxo-[trimethyl-phenyl]-[methoxy-naphthyl]- 1673
- , Phenoxy-oxo-phenyl- 804
- , Phenylmercapto-oxo-phenyl- 804
- , Phenylsulfon-oxo-diphenyl- 1479
- , Phenylsulfon-oxo-phenyl- 805
- , Propyloxy-oxo-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478
- , Semicarbazono-[hydroxy-phenyl]- 802
- , Semicarbazono-[methoxy-phenyl]- 803
- , Semicarbazono-[methoxy-phenyl]-naphthyl- 1652
- , Thiocyanato-oxo-phenyl- 806
- , *p*-Tolylsulfon-oxo-diphenyl- 1480
- , *p*-Tolylsulfon-oxo-phenyl- 806
- , Triphenylmethoxy-oxo-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1517

Propenal s. Arcylaldehyd**Propenol, Methylsulfon-diphenyl-** 1348

- , *p*-Tolylsulfon-triphenyl- 1662

Propenon, Acetoxy-[brom-phenyl]- 804

- , Acetoxy-diphenyl- 1480
- , Acetoxy-phenyl- 804
- , Acetoxy-phenyl-[brom-trimethyl-phenyl]- 1514
- , Acetoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1517
- , Acetoxy-*p*-tolyl- 820
- , Äthoxycarbonyloxy-triphenyl- 1691
- , Äthoxy-diphenyl- 1477
- , Äthoxy-phenyl- 803
- , Äthoxy-phenyl-[brom-phenyl]- 1478
- , Äthoxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478
- , Äthylmercapto-phenyl- 804
- , Allyloxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1516
- , [Benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1491
- , Brom-acetoxy-bis-[trimethyl-phenyl]- 1545
- , Brom-acetoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]- 1517
- , Brom-äthoxy-diphenyl- 1479
- , [Brom-äthoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490
- , Brom-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493
- , [Brom-benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490
- , Brom-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1491, 1494
- , Brom-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493
- , [Brom-hydroxy-naphthyl]- 1254
- , [Brom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489
- , Brom-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489, 1493
- , [Brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489, 1491

Propenon, Brom-[methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]- 1516

- , Brom-[nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1467
- , [Brom-phenyl]-[brom-acetoxy-phenyl]- 1461
- , [Brom-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1460, 1470
- , Brom-phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1461
- , [Brom-phenyl]-[brom-methoxy-phenyl]- 1461
- , [Brom-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1462
- , [Brom-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1459, 1470
- , Brom-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1459, 1463, 1466, 1474, 1475
- , Brom-phenyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 1475
- , [Brom-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1466, 1474
- , Brom-phenylsulfon-phenyl- 806
- , Chlor-[benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492
- , Chlor-[brom-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1493
- , Chlor-[chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492
- , Chlor-[methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492
- , [Chlor-methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1492
- , [Chlor-phenyl]-[brom-benzyloxy-phenyl]- 1460
- , [Chlor-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]- 1459
- , [Chlor-phenyl]-[dibrom-hydroxy-phenyl]- 1461, 1462, 1467
- , [Chlor-phenyl]-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1458
- , [Chlor-phenyl]-[hydroxy-phenyl]- 1457, 1469
- , [Chlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1465
- , [Diäthoxy-äthoxy]-diphenyl- 1477
- , [Dibrom-benzyloxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490
- , [Dibrom-hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1490, 1493
- , [Dichlor-phenyl]-[methoxy-phenyl]- 1474
- , Diphenyl-[acetoxy-phenyl]- 1691
- , Diphenyl-[hydroxy-methyl-phenyl]-*p*-tolyl- 1740
- , Diphenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1728
- , Diphenyl-[hydroxy-phenyl]- 1689, 1690

Propenon, Diphenyl-[methoxy-phenyl]-
1689, 1690
—, Hydroxy-bis-[trimethyl-phenyl]-
E III 7 3918
—, Hydroxy-diphenyl- E III 7 3834, 3838,
3849
—, Hydroxy-diphenyl-mesityl- E III 7 4324
—, Hydroxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]-
E III 7 4324
—, Hydroxy-methyl-phenyl-[trimethyl-
phenyl]- E III 7 3909
—, Hydroxy-phenyl- E III 7 3472
—, [Hydroxy-phenyl]-anthryl- 1718
—, Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl- E III 7 3866
—, [Hydroxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1489
—, Hydroxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]-
E III 7 3890, 3892, 3896
—, Hydroxy-*p*-tolyl- E III 7 3501
—, Hydroxy-triphenyl- E III 7 4306, 4307
—, [Jod-phenyl]-[brom-hydroxy-phenyl]-
1462
—, Mesityl-[methoxy-naphthyl]- 1673
—, Methoxycarbonyloxy-diphenyl- 1477
—, Methoxy-diphenyl- 1476, 1480, 1481
—, Methoxy-diphenyl-mesityl- 1701
—, Methoxy-diphenyl-[trimethyl-phenyl]-
1701
—, Methoxymethyl-mesityl- 865
—, Methoxy-methyl-phenyl-[trimethyl-
phenyl]-, imin 1533
—, Methoxymethyl-[trimethyl-phenyl]- 865
—, Methoxy-[nitro-phenyl]-[trimethyl-
phenyl]- 1514, 1517
—, Methoxy-phenyl- 803
—, [Methoxy-phenyl]-biphenyl- 1691
—, Methoxy-phenyl-[brom-phenyl]- 1480
—, Methoxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478
—, [Methoxy-phenyl]-[isopropyl-phenyl]-
1511, 1512
—, [Methoxy-phenyl]-naphthyl- 1652
—, [Methoxy-phenyl]-naphthyl-,
semicarbazon 1652
—, Methoxy-phenyl-*p*-tolyl- 1494
—, [Methoxy-phenyl]-*p*-tolyl- 1488, 1491
—, Methoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]-
1513, 1516
—, Methoxy-phenyl-[trimethyl-phenyl]-,
imin 1513
—, [Methoxy-phenyl]-[trimethyl-phenyl]-
1512, 1513, 1515
—, Methoxy-triphenyl- 1689
—, Methyl-[chlor-phenyl]-[brom-hydroxy-
naphthyl]- 1659
—, Methyl-[chlor-phenyl]-[hydroxy-
naphthyl]- 1659
—, [Nitro-phenyl]-[brom-hydroxy-
phenyl]- 1470
—, [Nitro-phenyl]-[hydroxy-naphthyl]- 1651

Propenon, [Nitro-phenyl]-[methoxy-
naphthyl]- 1652
—, [Nitro-phenyl]-[methoxy-phenyl]-
1467, 1476
—, Phenoxy-phenyl- 804
—, Phenyl-[äthoxy-naphthyl]- 1649, 1650
—, Phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1473
—, Phenyl-[brom-benzyloxy-phenyl]- 1459
—, Phenyl-[brom-hydroxy-phenyl]- 1458
—, Phenyl-[brom-methoxy-phenyl]- 1458
—, Phenyl-[butyloxy-phenyl]- 1473
—, Phenyl-[chlor-hydroxy-naphthyl]- 1651
—, Phenyl-[chlor-hydroxy-phenyl]-
1457, 1470
—, Phenyl-[dibrom-benzyloxy-phenyl]- 1460
—, Phenyl-[dibrom-hydroxy-phenyl]-
1460, 1466
—, Phenyl-[dichlor-hydroxy-phenyl]- 1458
—, Phenyl-[dinistro-hydroxy-phenyl]- 1462
—, Phenyl-[hydroxy-methyl-isopropyl-
phenyl]- 1534
—, Phenyl-[hydroxy-naphthyl]- 1649,
1650, 1651
—, Phenyl-[hydroxy-phenyl]- 1456,
1463, 1464, 1468, 1471
—, Phenyl-[hydroxy-phenyl]-, [amino-
äthylimin] 1469
—, Phenyl-[isopropoxy-phenyl]- 1473
—, Phenylmercapto-phenyl- 804
—, Phenyl-[methoxy-dimethyl-phenyl]- 1503
—, Phenyl-[methoxy-methyl-isopropyl-
phenyl]- 1534
—, Phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1649, 1650
—, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1456,
1463, 1464, 1468, 1471, 1472
—, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, [acetyl-
oxim] 1474
—, Phenyl-[methoxy-phenyl]-, oxim
1457, 1463, 1469, 1471, 1473
—, Phenyl-[nitro-hydroxy-naphthyl]- 1651
—, Phenyl-[nitro-hydroxy-phenyl]- 1462
—, Phenyl-[(nitro-phenylmercapto)-
phenyl]- 1476
—, Phenyl-[propyloxy-phenyl]- 1473
—, Phenylsulfon-diphenyl- 1479
—, Phenylsulfon-phenyl- 805
—, Propyloxy-phenyl-[chlor-phenyl]- 1478
—, Thiocyanato-phenyl- 806
—, *p*-Tolylsulfon-diphenyl- 1480
—, *p*-Tolylsulfon-phenyl- 806
—, [Trimethyl-phenyl]-[methoxy-
naphthyl]- 1673
—, Triphenylmethoxy-phenyl-[trimethyl-
phenyl]- 1517
Propin, Oxo-[äthoxy-phenyl]-naphthyl-
1684
—, Oxo-[methoxy-phenyl]- 1024
—, Oxo-[methoxy-phenyl]-naphthyl- 1684

Propin, Oxo-phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1557
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1684
 —, Oxo-phenyl-[methoxy-phenyl]- 1557
 —, Phenoxy-oxo-phenyl- 1024

Propinon, [Äthoxy-phenyl]-naphthyl- 1684

—, [Methoxy-phenyl]- 1024
 —, [Methoxy-phenyl]-naphthyl- 1684
 —, Phenoxy-phenyl- 1024
 —, Phenyl-[äthoxy-phenyl]- 1557
 —, Phenyl-[methoxy-naphthyl]- 1684
 —, Phenyl-[methoxy-phenyl]- 1557

Propiolophenon, Methoxy- 1024

Propionaldehyd, [Acetoxy-naphthyl]- 1149

—, Hydroxy-diphenyl- 1367
 —, [Hydroxy-naphthyl]- 1149
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, oxim 1149
 —, [Hydroxy-naphthyl]-, semicarbazon 1149

Propionsäure, Acetoxy-, [oxo-androstenylester] 906

—, Äthoxy-, [oxo-androstenylester] 906
 —, Äthylmercapto-, [oxo-androstenylester] 906
 —, Dimethoxy-, [phenyl-phenacylester] 1327
 —, Dimethylamino-, [oxo-androstenylester] 908
 —, Hydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]- 1111
 —, Isopropyloxy-, [oxo-androstenylester] 906
 —, Methoxy-, [oxo-androstenylester] 906
 —, Methoxy-, [phenyl-phenacylester] 1323
 —, Methylmercapto-, [oxo-androstenylester] 905, 907
 —, [Oxo-diphenyl-äthylmercapto]- 1291
 —, [Oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenyloxy]- 1192
 —, [Oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenyloxy]-, methylester 1192
 —, [Oxo-östratrienyloxy]- 1192
 —, [Oxo-östratrienyloxy]-, methylester 1192
 —, [Oxo-triphenyl-äthylmercapto]- 1658

Propionsäure-[phenyl-phenacylester] 1305

Propiophenon, Acetoxy-cyclohexyl- 881

—, Hydroxy-allyl- 853
 —, Hydroxy-benzyl- 1388
 —, Hydroxy-cyclohexenyl- 1043
 —, Hydroxy-cyclohexyl- 881
 —, Hydroxy-phenäthyl- 1396
 —, Hydroxy-phenyl- 1370, 1371

Propiophenon, Methoxy-benzyl- 1388

—, Methoxy-phenyl- 1370, 1371
 —, [Methoxy-phenyl]- 1371
 —, Propionyloxy-benzyl- 1389
 —, Propionyloxy-phenyl- 1371

Propylen, Acetoxy-benzoyl- 816

Propylendiamin, Bis-[(hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1113

Pulegon, Anisyliden- 1162

Pyranol, Triphenyl-styryl-tetrahydro- 1740

R

Retroncinsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1329

S

Salicylaldehyd, Allyl- 818

—, Methyl-cyclohexyl- 877
 —, Methyl-cyclohexyl-, semicarbazon 878

Salicylidenacetone s. *Aceton*, *Salicyliden*-

Santalbinsäure-[phenyl-phenacylester] 1317

Schleimsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1330

Schwefelsäure-[oxo-androstenylester] 908, 926

— [oxo-dimethyl-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 908, 926

— [oxo-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1192

— [oxo-methyl-hexahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1530

— [oxo-methyl-octahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1417

— [oxo-östrapentaenylester] 1530

— [oxo-östratetraenylester] 1417

— [oxo-östratrienylester] 1192

— [semicarbazono-methyl-decahydro-cyclopenta[*a*]phenanthrenylester] 1196

— [semicarbazono-östratrienylester] 1196

Schwefligsäure-[oxo-diphenyl-äthylester]-chlorid 1281

Sebacinat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1320

Sebacinsäure-bis-[phenyl-phenacylester] 1320

16.17-Seco-östrapentaenal, Methoxy- 1412

16.17-Seco-östrapentaenal, Methoxy-, semicarbazon 1413

16.17-Seco-östratrienal, Methoxy- 1052

- Selenid**, Bis-[brom-oxo-benz[de]anthracenyl]- 1636
 —, Bis-[chlor-oxo-benz[de]anthracenyl]- 1635
 —, Bis-[(nitro-benzoyl)-phenyl]- 1252, 1253
 —, Bis-[oxo-benz[de]anthracenyl]- 1633
 —, Bis-[oxo-methyl-benz[de]anthracenyl]- 1644
 —, [Dioxo-dihydro-anthryl]-[oxo-benz[de]anthracenyl]-
 vgl. 1635
 —, Diphenyl- s. *Diphenylselenid*
 —, [Oxo-benz[de]anthracenyl]-[brom-oxo-benz[de]anthracenyl]-
 vgl. 1635
 —, [Oxo-benz[de]anthracenyl]-[chlor-oxo-benz[de]anthracenyl]-
 1633, 1635

Selenon, Bis-[oxo-benz[de]anthracenyl]- 1634

Stearinsäure s. a. *Octadecansäure*

- Steirinsäure**-[hydroxyimino-oleanenylester] 1102
 — [oxo-oleanenylester] 1102
 — [phenyl-phenacylester] 1312

Steirinsäure-[phenyl-phenacylester] 1316

Stearophenon, Hydroxy-phenyl- 1441

- , [Hydroxy-phenyl]- 1441
 —, Methoxy-phenyl- 1441
 —, [Methoxy-phenyl]- 1441

Stigmastadienon, Acetoxy- 1085, 1086

- , Acetoxy-, semicarbazon 1086
 —, Hydroxy- 1085

Stigmastatrienon, Acetoxy- 1218

Stigmasten, Dibrom-methoxy-
 vgl. 971

Stigmastanon, Acetoxy- 1009, 1010

- , Acetoxy-, oxim 1011
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1010

Stilben, Acetoxy-methyl-äthyl-acetyl- 1535

- , Äthoxy-isopropyl-cyclopentyl-
 vgl. 1535
 —, Brom-dihydroxy- 1288, 1289
 —, Chlor-dihydroxy- 1286
 —, Diäthyl-glykolyol- 1542
 —, Dibrom-dihydroxy-hexaäthyl- 1437
 —, Dibrom-dihydroxy-hexamethyl- 1429
 —, Dibrom-dihydroxy-tetramethyl- 1411
 —, Dichlor-dihydroxy- 1288
 —, Dihydroxy- 1272
 —, Dihydroxy-diisopropyl- 1427

Stilben, Dihydroxy-dimethyl- 1386, 1387

- , Dihydroxy-diphenyl- 1731
 —, Dihydroxy-hexaäthyl- 1436
 —, Dihydroxy-hexaisopropyl- 1443
 —, Dihydroxy-hexamethyl- 1428
 —, Dihydroxy-methyl- 1361, 1365
 —, Dihydroxy-octamethyl- 1433, 1434
 —, Dihydroxy-tetramethyl- 1410
 —, Dihydroxy-triisopropyl- 1435
 —, Dihydroxy-trimethyl- 1397
 —, Hydroxy-diäthyl-acetyl- 1541
 —, Hydroxy-formyl- E III 7 3849
 —, Hydroxy-methyl-äthyl-acetyl- 1534
 —, Methoxy-diäthyl-acetyl- 1541, 1542
 —, Methoxy-formyl- 1481
 —, Methoxy-isopropyl-cyclopentyl-
 vgl. 1535
 —, Methoxy-methyl-äthyl-acetyl- 1535
 —, Nitro-methoxy-benzoyl- 1691

Stilben-carbaldehyd, Hydroxy-
 E III 7 3849

—, Methoxy- 1481

Stilbendiol 1272

- , Brom- 1288, 1289
 —, Chlor- 1286
 —, Dibrom-hexaäthyl- 1437
 —, Dibrom-hexamethyl- 1429
 —, Dibrom-tetramethyl- 1411
 —, Dichlor- 1288
 —, Diisopropyl- 1427
 —, Dimethyl- 1386, 1387
 —, Diphenyl- 1731
 —, Hexaäthyl- 1436
 —, Hexaisopropyl- 1443
 —, Hexamethyl- 1428
 —, Methyl- 1361, 1365
 —, Octamethyl- 1433, 1434
 —, Tetramethyl- 1410
 —, Triisopropyl- 1435
 —, Trimethyl- 1397

Styrol, Hydroxy-oxo- E III 7 3443

- , Methoxy-bis-phenoxy-sulfonyl- 801
 —, Methoxy-diäthylsulfon- 801
 —, Methoxy-di-*p*-tolylsulfon- 801

Styrol-disulfonsäure, Äthoxycarbonyl-
 methoxy-, diphenylester 801

—, Methoxy-, diphenylester 801

Suberat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1320

Succinat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1319

Sugiol 1061

- , Acetyl- 1062
 —, Methyl- 1061
 —, Methyl-, oxim 1062
 —, Methyl-, semicarbazon 1063

Sugiol-oxim 1062

— semicarbazon 1062

Sulfid, Bis-[chlor-oxo-

benz[de]anthracenyl]- 1632

- Sulfid**, Bis-[(nitro-benzoyl)-phenyl]- 1252
 —, Bis-[oxo-äthyl-benz[de]-anthracenyl]- 1654
 —, Bis-[oxo-benz[de]anthracenyl]- 1631
 —, Bis-[oxo-diphenyl-äthyl]- 1290
 —, Dibenzanthronyl- 1631
 —, Didesyl- 1290
 —, Diphenyl- s. *Diphenylsulfid*
Sulfonium, Diäthyl-[phenyl-phenacyl]- 1331
 —, Diallyl-[phenyl-phenacyl]- 1332
 —, Dibutyl-[phenyl-phenacyl]- 1332
 —, Dimethyl-[benzoyl-phenyl]- 1250
 —, Dimethyl-[methyl-benzoyl-phenyl]- 1299
 —, Dimethyl-[oxo-diphenyl-äthyl]- 1290
 —, Dimethyl-[phenyl-phenacyl]- 1331
 —, Dipropyl-[phenyl-phenacyl]- 1332
 —, Methyl-äthyl-[phenyl-phenacyl]- 1331
 —, Methyl-butyl-[phenyl-phenacyl]- 1332
 —, Methyl-propyl-[phenyl-phenacyl]- 1331

T

- Taraxastenal**, Acetoxy- 1091
 —, Acetoxy-, oxim 1092
Taraxeradienon, Acetoxy- 1225
 —, Hydroxy- 1225
Tartrat, Bis-[phenyl-phenacyl]- 1329
m-Terphenyl, Dimethyl-phenyl- vgl. 1746
o-Terphenyl, [Oxo-diphenyl-äthyl]-[hydroxy-benzhydryl]- 1763
Testosteron 892
 —, Acetoxyacetyl- 904
 —, [Acetoxy-propionyl]- 906
 —, Acetyl- 896
 —, Acetyl-, semicarbazon 910
 —, Äthinyl- 1206
 —, Äthoxyacetyl- 903
 —, Äthoxycarbonyl- 901
 —, [Äthoxy-propionyl]- 906
 —, Äthyl- 946
 —, Äthylmercaptoacetyl- 904
 —, [Äthylmercapto-propionyl]- 906
 —, Allyl- 1074
 —, Benzyl- 1549
 —, Benzyliden-acetyl- 1597
 —, Benzylmercaptoacetyl- 905
 —, Benzylloxycarbonyl- 901
 —, Brom-acetyl- 910, 911
 —, [Brom-propionyl]- 898
 —, Butyloxyacetyl- 903
 —, Butyryl- 898
 —, Carbamoyl- 902
 —, [Carboxy-propionyl]- 900
 —, Chloracetyl- 897

- Testosteron**, Chlorcarbonyl- 902
 —, Crotonoyl- 899
 —, Decanoyl- 899
 —, Dehydro- 1057, 1058
 —, Dehydro-methyl- 1065
 —, Diäthoxyphosphinyl- 909
 —, Dimethoxyphosphinyl- 909
 —, Dimethoxyphosphinyl-, oxim 909
 —, [Dimethyl-alanyl]- 908
 —, Formyl- 895
 —, Isobutyryl- 898
 —, Isopropylmercaptoacetyl- 905
 —, Isopropylloxyacetyl- 903
 —, [Isopropylloxy-propionyl]- 906
 —, Isovaleryl- 899
 —, Methoxyacetyl- 903
 —, [Methoxy-butyryl]- 907
 —, Methoxycarbonyl- 900
 —, [Methoxy-propionyl]- 906
 —, Methyl- 937, 939
 —, Methylmercaptoacetyl- 904
 —, [Methylmercapto-butyryl]- 907
 —, [Methylmercapto-propionyl]- 905, 907
 —, Palmitoyl- 899
 —, Phenoxycarbonyl- 901
 —, Phenylmercaptoacetyl- 905
 —, Phosphono- 908
 —, Propionyl- 897
 —, Propylcarbamoyl- 902
 —, Propylmercaptoacetyl- 904
 —, Propyloxyacetyl- 903
 —, Propyloxycarbonyl- 901
 —, Stearoyl- 899
 —, Sulfo- 908
 —, Valeryl- 898
 —, Vinyl- 1067
Testosteron-oxim 909
 — semicarbazon 910
Tetracosansäure-[phenyl-phenacylester] 1313
Tetracyclonhydrat vgl. 1744
Tetradecansäure s. *Myristinsäure*
Tetradecan-tricarbonsäure-tris-[phenyl-phenacylester] 1323
Tetradecensäure-[phenyl-phenacylester] 1314
Tetralin, Acetoxy-oxo- 823, 825, 827
 —, Acetoxy-oxo-dimethyl- 860
 —, Äthoxy-formyl- 843
 —, Äthoxy-[hydroxyimino-hexyl]- 887
 —, Äthoxy-oxo- 823
 —, Äthoxy-[oxo-hexyl]- 886
 —, Brom-methoxy-oxo- 821, 824, 826
 —, Brom-methoxy-oxo-dimethyl- 859
 —, Chlor-methoxy-oxo- 826
 —, Dibrom-acetoxy-oxo- 827
 —, Dibrom-diacetoxy- vgl. 826
 —, Dibrom-dihydroxy- vgl. 826

- Tetralin**, Dibrom-hydroxy-oxo- 826, 827
 —, Dibrom-hydroxy-semicarbazono- 827
 —, Dibrom-methoxy-oxo- 826
 —, Hexabrom-acetoxy-oxo- 829
 —, Hydroxy-acetohydroximoyl- 855, 856
 —, Hydroxy-acetyl- 855, 856
 —, Hydroxy-butyrohydroximoyl- 879
 —, Hydroxy-butyryl- 879
 —, Hydroxy-formohydroximoyl- 843
 —, Hydroxy-formyl- 841, 843
 —, Hydroxy-hexanohydroximoyl- 886, 887
 —, Hydroxy-hexanoyl- 886, 887
 —, Hydroxy-hydroxyimino-diphenyl- 1697
 —, Hydroxyimino-[methoxy-phenyl]- 1495
 —, Hydroxy-oxo- 820, 822, 824, 827
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl- 857, 858, 860
 —, Hydroxy-oxo-dimethyl-diphenyl- 1701
 —, Hydroxy-oxo-diphenyl- 1697
 —, Hydroxy-oxo-methyl- 840, 842
 —, Hydroxy-oxo-methyl-diphenyl- 1699
 —, Hydroxy-oxo-tetraphenyl- 1755
 —, Hydroxy-propionohydroximoyl- 870
 —, Hydroxy-propionyl- 869, 870
 —, Hydroxy-propyl-propionyl- 887
 —, Hydroxy-semicarbazono- 821, 824, 826
 —, Hydroxy-semicarbazono-dimethyl- 858
 —, Hydroxy-semicarbazono-methyl- 841
 —, Hydroxy-[semicarbazono-propyl]- 869
 —, Methoxy-acetohydroximoyl- 856
 —, Methoxy-acetoxyimino- 824
 —, Methoxy-acetyl- 855
 —, Methoxy-bromacetyl- 856
 —, Methoxy-formyl- 842, 843
 —, Methoxy-hydroxyimino- 821, 823, 825
 —, Methoxy-hydroxyimino-cyclopentenyl- 1159
 —, Methoxy-hydroxyimino-cyclopentyl- 1044
 —, Methoxy-oxo- 821, 822, 825, 828
 —, Methoxy-oxo-äthyl- 856
 —, Methoxy-oxo-benzyl- 1504
 —, Methoxy-oxo-cyclopentenyl- 1159
 —, Methoxy-oxo-cyclopentyl- 1044
 —, Methoxy-oxo-dimethyl- 857, 858, 859, 860
 —, Methoxy-oxo-methyl- 840, 841, 842, 844
 —, Methoxy-oxo-methyl-äthyl- 871
 —, Methoxy-oxo-methyl-äthyl-isopropyl- 887
 —, Methoxy-oxo-methyl-*tert*-butyl- vgl. 841
 —, Methoxy-oxo-methyl-isopropyl- 880
 —, Methoxy-oxo-phenäthyl- 1518
 —, Methoxy-oxo-phenyl- 1494
 —, Methoxy-oxo-trimethyl- 872, 873
 —, Methoxy-propionyl- 870
 —, Methoxy-semicarbazono- 821, 824, 826, 828, 829
- Tetralin**, Methoxy-semicarbazono-äthyl- 857
 —, Methoxy-semicarbazono-dimethyl- 857, 858
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl- 841, 843, 844
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-äthyl- 871, 872
 —, Methoxy-semicarbazono-methyl-isopropyl- 880
 —, Methoxy-[semicarbazono-propyl]- 871
 —, Oxo-acetoxymethylen- 1027
 —, Oxo-äthoxycarbonyloxymethylen- 1027
 —, Oxo-äthoxymethylen- 1027
 —, Oxo-hydroxymethylen- E III 7 3606
 —, Oxo-[methoxy-benzyl]- 1503, 1504
 —, Oxo-[methoxy-benzyliden]- 1576, 1577
 —, Oxo-[methoxy-phenyl]- 1495
 —, Oxo-methyl-[methoxy-phenyl]- 1504
 —, Tetrabrom-acetoxy-oxo- 829
 —, Tribrom-hydroxy-oxo- 824, 827
- Theelin** 1171
- Thelkinin** vgl. 1172
- Thiocampher**, [Methoxy-benzyliden]- 1165
- Thiocyansäure**-desylester 1290
 — [oxo-diphenyl-äthylester] 1290
 — [oxo-naphthyl-äthylester] 1141
 — [oxo-phenyl-propenylester] 806
 — [oxo-triphenyl-äthylester] 1657
- Thioessigsäure**-[oxo-diphenyl-propylester] 1354
- Thioschwefelsäure**-[oxo-diphenyl-äthylester] 1291
 — [oxo-naphthyl-äthylester] 1141
- Thymol**, Benzoyl- 1399
 —, Desyl- 1676
- Thymolbenzein** 1681
 —, Dibrom- 1681
- Tirucallenal**, Acetoxy- 1015
 —, Acetoxy-, oxim 1015
- Tokokinin** vgl. 1172
- o-Toluoin** 1386
- p-Toluoin** 1387
- Traumatinsäure**-bis-[phenyl-phenacylester] 1321
- Tridecan**, Hydroxyimino-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 981
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]- 1439
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 981
- Tridecanon**, Cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]- 1439
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 981
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 981
- Tridecansäure**, Hydroxy-methyl- vgl. 1325
 —, Hydroxy-methyl-, [phenyl-phenacylester] 1325

- Tridecansäure**, Trimethyl-, [phenyl-phenacylester] 1311
Tridecansäure-[phenyl-phenacylester] 1311
Tridecylsäure s. *Tridecansäure*
Tsuzusäure-[phenyl-phenacylester] 1314

U

- Undecadiinsäure**-[phenyl-phenacylester] 1318
Undecan, Hydroxyimino-cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]- 1438
 —, Hydroxyimino-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 969
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-methyl-phenyl]- 978
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]- 1438
 —, Oxo-cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 969
Undecanon, Cyclopentyl-[methoxy-methyl-phenyl]- 978
 —, Cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]- 1438
 —, Cyclopentyl-[methoxy-naphthyl]-, oxim 1438
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]- 969
 —, Cyclopentyl-[methoxy-phenyl]-, oxim 969
Undecansäure-[phenyl-phenacylester] 1310
Undecensäure-[phenyl-phenacylester] 1314
Undecinsäure-[phenyl-phenacylester] 1316
Undecylsäure s. *Undecansäure*
Ursanon, Acetoxy- 1016
 —, Hydroxy- 1016
Ursenal, Acetoxy- 1091, 1095, 1096
 —, Acetoxy-, oxim 1092, 1096
 —, Acetoxy-, semicarbazon 1096, 1097
Ursendiol vgl. 1095
Ursendion, Acetoxy- vgl. 1094
Ursenon, Acetoxy- 1092, 1093, 1095
 —, Hydroxy- 1092, 1093, 1094
Ursentrion, Acetoxy- vgl. 1094
 —, Hydroxy- vgl. 1094
Ursolaldehyd, Acetyl- 1095

V

- Valeraldehyd**, Dimethyl-[methoxy-naphthyl]- 1163
 —, Dimethyl-[methoxy-naphthyl]-, semicarbazon 1163
Valeriansäure, Äthyl-, [phenyl-phenacylester] 1309

- Valeriansäure**, Dihydroxy-, [phenyl-phenacylester] 1327
 —, Dimethyl-, [phenyl-phenacylester] 1309, 1310
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]-guanidino- 1113
 —, [(Hydroxy-naphthyl)-methylenamino]-methyl- 1112
 —, Jod-, [phenyl-phenacylester] 1306
 —, Methyl-, [phenyl-phenacylester] 1307
Valeriansäure-[phenyl-phenacylester] 1306
Valerophenon, Hydroxy-phenyl- 1402
 —, Methoxy-phenyl- 1402
Valin, [(Hydroxy-naphthyl)-methylen]- 1112
Vinylalkohol, [Nitro-phenylsulfon]-naphthyl- 1141

W

- Weinsäure**-bis-[phenyl-phenacylester] 1329

X

- asymm.-o-Xylenol**, Benzoyl- 1369
 —, Benzoyl-, acetat 1369
 —, Benzoyl-, methyläther 1369
 —, Benzoyl-, oxim 1369
 —, Brom-benzoyl- 1369
[2.6]Xyloin 1410

Z

- Zimtaldehyd**, Acetoxy- 802
 —, Hydroxy- 801
 —, Hydroxy-, oxim 802
 —, Hydroxy-, semicarbazon 802
 —, Hydroxy-pentyl- 873
 —, Methoxy- 802
 —, Methoxy-, azin 803
 —, Methoxy-, hydrazon vgl. 803
 —, Methoxy-, oxim 802
 —, Methoxy-, semicarbazon 803
 —, Methoxy-äthyl- 836, 837
 —, Methoxy-methyl- 817, 818
 —, Methoxy-methyl-, oxim 818
 —, Methoxy-pentyl- 873
 —, Methoxy-pentyl-, semicarbazon 874
 —, Nitro-methoxy-methyl- 818

Formelregister

Im Formelregister sind die Verbindungen entsprechend dem System von *Hill* (Am. Soc. 22 [1900] 478—494)

1. nach der Zahl der C-Atome,
2. nach der Zahl der H-Atome,
3. nach der alphabetischen Reihenfolge der übrigen Elemente (einschließlich D)

angeordnet. Isomere sind in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie im Handbuch abgehandelt werden. Verbindungen unbekannter Konstitution finden sich am Schluß der jeweiligen Isomeren-Reihe.

C₆-Gruppe

[C₆H₈O]_x Verbindung [C₆H₈O]_x aus
6-Methoxy-2-oxo-tetralin vgl. 828

C₈-Gruppe

C₈H₆O₂ α -Hydroxy- β -oxo-styrol E III 7 3443

C₉-Gruppe

C₉H₇BrO₂ 4-Brom-7-hydroxy-indanon-(1)
810

C₉H₈O₂ 3-Hydroxy-1-phenyl-propen-(2)-
on-(1) E III 7 3472

4-Hydroxy-zimtaldehyd 801

2-Hydroxy-indanon-(1),

1-Hydroxy-indanon-(2) und
Indendiol-(2,3) 807

5-Hydroxy-indanon-(1) 808

7-Hydroxy-indanon-(1) 809

C₉H₉NO₂ 4-Hydroxy-zimtaldehyd-oxim 802

C₁₀-Gruppe

C₁₀H₇Br₃O₂ 2.5.7-Tribrom-6-hydroxy-
1-oxo-tetralin 824

2.6.8-Tribrom-7-hydroxy-1-oxo-
tetralin 827

C₁₀H₇NOS Thiocyansäure-[3-oxo-3-phenyl-
propenylester] 806

C₁₀H₈Br₂O₂ 1-[3.5-Dibrom-4-hydroxy-
phenyl]-buten-(1)-on-(3) 814

6.8-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin 826

2.6-Dibrom-7-hydroxy-1-oxo-tetralin 827

C₁₀H₈O₂ 3-Hydroxy-2-methyl-indenon-(1)
E III 7 3601

1-[3-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-
on-(1) 1024

1-[4-Methoxy-phenyl]-propin-(2)-
on-(1) 1024

4-Hydroxy-1-oxo-1.4-dihydro-
naphthalin 1024

C₁₀H₈BrO₂ 2-Brom-5-methoxy-indanon-(1)
808

4-Brom-7-methoxy-indanon-(1) 810

1-[3-Brom-2-hydroxy-phenyl]-
buten-(1)-on-(3) 811

1-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-
buten-(1)-on-(3) 812

C₁₀H₁₀Br₂O₂ 6.8-Dibrom-1.7-dihydroxy-
tetralin vgl. 826

C₁₀H₁₀O₂ 1-Hydroxy-1-phenyl-buten-(1)-
on-(3) E III 7 3482

3-Hydroxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1)
E III 7 3482

4-Hydroxy-1-phenyl-buten-(3)-on-(2)
E III 7 3497

3-Hydroxy-1-*p*-tolyl-propen-(2)-
on-(1) E III 7 3501

4-Methoxy-zimtaldehyd 802

3-Methoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1)
803

5-Methoxy-indanon-(1) 808

6-Methoxy-indanon-(1) 809

7-Methoxy-indanon-(1) 810

- 1-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 810
 1-[3-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 812
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 812
 1-[2-Hydroxy-phenyl]-buten-(2)-on-(1) 815
 2-Hydroxy-3-allyl-benzaldehyd 818
 5-Hydroxy-1-oxo-tetralin 820
 6-Hydroxy-1-oxo-tetralin 822
 7-Hydroxy-1-oxo-tetralin 824
 2-Hydroxy-1-oxo-tetralin 827
 1-Hydroxy-1-methyl-indanon-(3) 830
 $C_{10}H_{11}NO_2$ 4-Methoxy-zimtaldehyd-oxim 802
 5-Methoxy-indanon-(1)-oxim 808
 $C_{10}H_{11}N_3O_2$ 4-Hydroxy-zimtaldehyd-semicarbazone 802
 5-Hydroxy-indanon-(1)-semicarbazone 808
 $C_{10}H_{12}N_2O$ 4-Methoxy-zimtaldehyd-hydraxon vgl. 803

C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_7BrO_2$ 7-Brom-6-hydroxy-5-oxo-5H-benzocyclohepten und 7-Brom-5-hydroxy-6-oxo-6H-benzocyclohepten vgl. 1108
 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1) 1117
 $C_{11}H_7ClO_2$ 4-Chlor-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1) 1114
 $C_{11}H_7NO_4$ 6-Nitro-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1) 1115
 $C_{11}H_9O_2$ 6-Hydroxy-5-oxo-5H-benzocyclohepten, 5-Hydroxy-6-oxo-6H-benzocyclohepten und 5,6-Dioxo-6,7-dihydro-5H-benzocyclohepten 1108
 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) 1108
 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) 1115
 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) 1118
 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) 1119
 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(2) 1120
 $C_{11}H_9BrO_3$ 3-Acetoxy-1-[4-brom-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 804
 $C_{11}H_9NO$ 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-imin 1110
 $C_{11}H_9NO_2$ 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxim 1116
 1-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-oxim 1119
 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-oxim 1120
 $C_{11}H_{10}Br_2O_2$ 6,8-Dibrom-7-methoxy-1-oxo-tetralin 826
 $C_{11}H_{10}O_2$ 1-Oxo-2-hydroxymethylen-tetralin E III 7 3606
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) 1025
 1-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-naphthalin 1026
 4-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-naphthalin 1027
 $C_{11}H_{10}O_3$ 4-Acetoxy-zimtaldehyd 802
 3-Acetoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 804
 2-Acetoxy-indanon-(1) 807
 1-Acetoxy-indanon-(2) 807
 5-Acetoxy-indanon-(1) 808
 7-Acetoxy-indanon-(1) 810
 $C_{11}H_{10}O_4$ [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure 809
 $[C_{11}H_{10}O_4]_x$ Säure $[C_{11}H_{10}O_4]_x$ aus [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-essigsäure-äthylester vgl. 809
 $C_{11}H_{11}BrO_2$ 2-Brom-5-methoxy-1-oxo-tetralin 821
 2-Brom-6-methoxy-1-oxo-tetralin 824
 2-Brom-7-methoxy-1-oxo-tetralin 826
 6-Brom-5-hydroxy-4-acetyl-indan 845
 $C_{11}H_{11}Br_2N_3O_2$ 6,8-Dibrom-7-hydroxy-1-semicarbazono-tetralin 827
 $C_{11}H_{11}ClO_2$ 6-Chlor-7-methoxy-1-oxo-tetralin 826
 $C_{11}H_{11}NO_3$ 2-Acetoxy-indanon-(1)-oxim 807
 1-Acetoxy-indanon-(2)-oxim 807
 $C_{11}H_{11}NO_4$ 1-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 814
 2-Methyl-3-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd 818
 $C_{11}H_{12}OS$ 3-Äthylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 804
 $C_{11}H_{12}O_2$ 3-Hydroxy-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) E III 7 3509
 5-Hydroxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3) E III 7 3510
 3-Hydroxy-1-*p*-tolyl-buten-(2)-on-(1) E III 7 3513
 3-Äthoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 803
 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 812
 1-Methoxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) 815
 3-Methoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) 816
 2-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd 817
 2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd 818
 5-Methoxy-1-oxo-tetralin 821
 6-Methoxy-1-oxo-tetralin 822
 7-Methoxy-1-oxo-tetralin 825
 5-Methoxy-2-oxo-tetralin 828
 6-Methoxy-2-oxo-tetralin 828
 7-Methoxy-2-oxo-tetralin 828
 6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1) 830

- 6-Methoxy-5-methyl-indanon-(3) 831
 1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) 831
 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 835
 1-[4-Hydroxy-2-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 837
 1-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 838
 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1) 838
 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1) 838
 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-buten-(2)-on-(1) 839
 1-[4-Hydroxy-3-allyl-phenyl]-äthanon-(1) 839
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclopentanon-(3) 839
 7-Hydroxy-1-oxo-5-methyl-tetralin 840
 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) 841
 5-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-tetralin 842
 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2) 843
 5-Hydroxy-4-acetyl-indan 844
 6-Hydroxy-5-acetyl-indan 845
 2-Hydroxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) und 1.1-Dimethyl-indendiol-(2.3) 845
C₁₁H₁₂O₃ Verbindung C₁₁H₁₂O₃ aus 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) vgl. 1590
C₁₁H₁₃NO₂ 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim 813
 2-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-oxim 818
 5-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin 821
 6-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin 823
 7-Methoxy-1-hydroxyimino-tetralin 825
 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2)-oxim 843
C₁₁H₁₃N₃O₂ 4-Methoxy-zimtaldehyd-semicarbazon 803
 5-Methoxy-indanon-(1)-semicarbazon 808
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 814
 5-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin 821
 6-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin 824
 7-Hydroxy-1-semicarbazono-tetralin 826
- C₁₂-Gruppe**
- C₁₂H₆Br₃O₃** 1.1.3.3.5.6-Hexabrom-4-acetoxy-2-oxo-tetralin 829
C₁₂H₆Cl₄O₂ 4-Chlor-1-hydroxy-2-trichloracetyl-naphthalin 1134
C₁₂H₇Br₃O₂ 3-Brom-4-hydroxy-1-dibromacetyl-naphthalin 1128
 4-Brom-1-hydroxy-2-dibromacetyl-naphthalin 1135
C₁₂H₇Cl₃O₃ 2.4.4-Trichlor-5-acetoxy-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin 1024
C₁₂H₈Br₂O₂ 3-Brom-4-hydroxy-1-bromacetyl-naphthalin 1127
 4-Brom-1-hydroxy-2-bromacetyl-naphthalin 1135
C₁₂H₈Br₄O₃ 1.1.3.3-Tetrabrom-4-acetoxy-2-oxo-tetralin 829
C₁₂H₉BF₂O₂ Verbindung C₁₂H₉BF₂O₂ aus 1-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin vgl. 1131
C₁₂H₉BrO₂ 5-Brom-6-methoxy-naphthaldehyd-(2) 1121
 3-Brom-4-hydroxy-1-acetyl-naphthalin 1127
 4-Brom-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1134
 1-Hydroxy-2-bromacetyl-naphthalin 1134
 4-Brom-3-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1137
C₁₃H₉ClO₂ 5-Chlor-6-methoxy-naphthaldehyd-(2) 1121
 4-Chlor-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1133
 3-Hydroxy-2-chloracetyl-naphthalin 1136
 6-Hydroxy-2-chloracetyl-naphthalin 1139
 2-Hydroxy-x-chloracetyl-naphthalin 1141
C₁₂H₉Cl₃O₃ 4.4.8-Trichlor-5-acetoxy-3.4-dihydro-naphthol-(1) vgl. 1025
C₁₂H₉IO₂ 4-Hydroxy-1-jodacetyl-naphthalin 1128
C₁₂H₉NO₄ 6-Nitro-2-methoxy-naphthaldehyd-(1) 1115
 3-Nitro-4-hydroxy-1-acetyl-naphthalin 1128
 4-Nitro-1-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1135
 7-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin und 5-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1137
 6-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1137
 8-Nitro-4-hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1137
C₁₂H₁₀BrN₃O₂ 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon 1118
C₁₂H₁₀Br₂O₃ 6.8-Dibrom-7-acetoxy-1-oxo-tetralin 827
C₁₂H₁₀O₂ 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) 1110

- 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) 1115
 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2) 1121
 1-Hydroxy-1-phenyl-
 cyclohexadien-(2,5)-on-(4) 1121
 2-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin 1122
 4-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin 1124
 7-Hydroxy-1-acetyl-naphthalin 1128
 Hydroxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton 1129
 1-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1130
 3-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1135
 6-Hydroxy-2-acetyl-naphthalin 1137
 Hydroxymethyl-[naphthyl-(2)]-keton 1140
C₁₂H₁₀O₄S₂ Thioschwefelsäure-
 S-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-
 äthylester] 1141
C₁₂H₁₁NO 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-
 methylimin 1110
C₁₂H₁₁NO₂ 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-
 oxim 1114
 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-oxim 1116
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-
 äthanon-(1)-oxim 1126
 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
 äthanon-(1)-oxim 1136
C₁₂H₁₁N₃O₂ 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-
 semicarbazon 1117
 3-Hydroxy-naphthaldehyd-(2)-
 semicarbazon 1120
C₁₂H₁₁O₅P Phosphorsäure-[2-oxo-
 2-(naphthyl-(2))-äthylester]
 1140
C₁₂H₁₂O₂ 3-Hydroxy-1-phenyl-
 cyclohexen-(3)-on-(5) E III 7 3613
 1-[4-Methoxy-phenyl]-pentadien-(1,3)-
 al-(5) 1025
 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-
 on-(3) 1026
 1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexadien-(2,4)-
 on-(1) 1028
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-
 on-(3) 1029
 1-Hydroxy-2-oxo-1,4-dimethyl-
 1,2-dihydro-naphthalin 1031
C₁₂H₁₂O₃ 1-[4-Acetoxy-phenyl]-buten-(1)-
 on-(3) 813
 3-Acetoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) 816
 4-Acetoxy-1-phenyl-buten-(3)-on-(2) 817
 3-Acetoxy-1-*p*-tolyl-propen-(2)-
 on-(1) 820
 5-Acetoxy-1-oxo-tetralin vgl. 820
 6-Acetoxy-1-oxo-tetralin 823
 7-Acetoxy-1-oxo-tetralin 825
 2-Acetoxy-1-oxo-tetralin 827
C₁₂H₁₂O₄ Kohlensäure-methylester-[3-oxo-
 1-methyl-3-phenyl-propenylester] 816
 [3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-
 essigsäure 830
C₁₂H₁₃ClO₂ 2-[2-Chlor-äthoxy]-3-allyl-
 benzaldehyd 818
C₁₂H₁₃NO₂ 3-Hydroxy-1-methyl-
 indanon-(2)-acetylimin 829
 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-
 on-(3)-oxim 1026
C₁₂H₁₃N₃O₃ 2-Acetoxy-indanon-(1)-
 semicarbazon 807
 1-Acetoxy-indanon-(2)-semicarbazon 807
C₁₂H₁₄O₂ 3-Hydroxy-1-phenyl-hexen-(2)-
 on-(1) E III 7 3520
 3-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-
 penten-(3)-on-(5) E III 7 3522
 1-[2-Äthoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 811
 1-Äthoxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) 815
 3-Äthoxy-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) 816
 6-Äthoxy-1-oxo-tetralin 823
 1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-
 on-(3) 831
 1-[3-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-
 on-(3) 832
 1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-
 on-(3) 832
 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-
 on-(4) und 2-[4-Methoxy-
 phenyl]-penten-(2)-on-(4) 834
 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-
 buten-(1)-on-(3) 834
 2-Methyl-1-[3-methoxy-phenyl]-
 buten-(1)-on-(3) 835
 2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-
 buten-(1)-on-(3) 836
 2-Äthyl-3-[2-methoxy-phenyl]-
 acrylaldehyd 836
 2-Äthyl-3-[4-methoxy-phenyl]-
 acrylaldehyd 837
 2-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-
 buten-(2)-on-(4) 837
 1-[4-Methoxy-phenyl]-
 cyclopentanon-(2) 839
 1-[4-Methoxy-phenyl]-
 cyclopentanon-(3) 840
 6-Methoxy-1-oxo-5-methyl-tetralin 840
 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-tetralin 841
 8-Methoxy-4-oxo-5-methyl-tetralin 841
 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-
 naphthaldehyd-(1) 842
 5-Methoxy-2-oxo-1-methyl-tetralin 842
 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-
 naphthaldehyd-(2) 843
 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-tetralin 844
 6-Methoxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) 846
 5-Methoxy-4.7-dimethyl-indanon-(1)
 846
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-
 on-(5) 847
 1-[2-Hydroxy-phenyl]-hexen-(2)-
 on-(1) 847

- 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-penten-(3)-on-(1) vgl. 848
 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3) 849
 2-Methyl-5-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(3)-on-(5) 849
 3-[4-Hydroxy-benzyliden]-pentanon-(2) 850
 2-Hydroxy-1-[1.3-dimethyl-buten-(2)-yliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) 851
 1-[4-Hydroxy-3-allyl-phenyl]-propanon-(1) 853
 1-[4-Hydroxy-phenyl]-cyclohexanon-(3) 853
 1-Hydroxy-1-phenyl-cyclohexanon-(3) 854
 1-[4-Hydroxy-benzyl]-cylopentanon-(2) 854
 8-Hydroxy-5-acetyl-tetralin 855
 5-Hydroxy-6-acetyl-tetralin 856
 7-Hydroxy-1-oxo-5.6-dimethyl-tetralin 857
 8-Hydroxy-1-oxo-5.7-dimethyl-tetralin 858
 5-Hydroxy-1-oxo-6.7-dimethyl-tetralin 860
C₁₂H₁₅NO₂ 1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-oxim 833
 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-oxim und 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-oxim vgl. 834
 1-[4-Hydroxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) 854
 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim 855
 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 856
C₁₂H₁₅N₃OS 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon 836
C₁₂H₁₅N₃O₂ 1-[4-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 814
 5-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin 821
 6-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin 824
 7-Methoxy-1-semicarbazono-tetralin 826
 6-Methoxy-2-semicarbazono-tetralin 828
 7-Methoxy-2-semicarbazono-tetralin 829
 6-Methoxy-2-methyl-indanon-(1)-semicarbazon 830
 1-[2-Hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon 832
 2-Methyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 836

- 1-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 838
 7-Hydroxy-1-semicarbazono-5-methyl-tetralin 841

C₁₃-Gruppe

- C₁₃H₇Cl₃O₂** 3.5.2'-Trichlor-2-hydroxy-benzophenon 1234
 5.3'.4'-Trichlor-2-hydroxy-benzophenon 1234
C₁₃H₇N₃O₈ 2.5.3'-Trinitro-3-hydroxy-benzophenon 1237
C₁₃H₈Cl₂O₂ 3.5-Dichlor-2-hydroxy-benzophenon 1233
 5.2'-Dichlor-2-hydroxy-benzophenon 1234
 3.5-Dichlor-4-hydroxy-benzophenon 1245
 2'.5'-Dichlor-4-hydroxy-benzophenon 1245
C₁₃H₈O₂ 2-Hydroxy-phenalenon-(1) E III 7 3802
 3-Hydroxy-phenalenon-(1) E III 7 3803
 2-Hydroxy-fluorenon-(9) 1446
 3-Hydroxy-fluorenon-(9) 1447
 4-Hydroxy-fluorenon-(9) 1447
 9-Hydroxy-phenalenon-(1) 1448
C₁₃H₉BrO₂ 3-Brom-4-hydroxy-benzophenon 1245
 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) 1254
C₁₃H₉Br₃O₂ 2-Methoxy-1-tribromacetyl-naphthalin 1124
 5-Brom-6-methoxy-2-dibromacetyl-naphthalin 1140
C₁₃H₉ClO₂ 5-Chlor-2-hydroxy-benzophenon 1233
 4'-Chlor-3-hydroxy-benzophenon 1237
 3'-Chlor-4-hydroxy-benzophenon 1244
C₁₃H₉Cl₃O₂ 2-Methoxy-1-trichloracetyl-naphthalin 1123
C₁₃H₉NOS Thiocyansäure-[2-oxo-2-(naphthyl-(2))-äthylester] 1141
C₁₃H₁₀BrClO₂ 5-Chlor-6-methoxy-2-bromacetyl-naphthalin 1139
C₁₃H₁₀BrN₃O₃ 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxamoylhydrazon 1117
C₁₃H₁₀Br₂O₂ 5.7-Dibrom-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin 1139
 5-Brom-6-methoxy-2-bromacetyl-naphthalin 1139
 2-Brom-1-[3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1143
 2-Brom-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1147
C₁₃H₁₀O₂ 2-Hydroxy-benzophenon 1227

- 3-Hydroxy-benzophenon 1235
 4-Hydroxy-benzophenon 1237
 2-Hydroxy-3-phenyl-benzaldehyd 1253
 6-Hydroxy-3-phenyl-benzaldehyd 1254
 5-Hydroxy-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1254
 1-Hydroxymethyl-acenaphthenon-(2) 1256
C₁₃H₁₀O₃ 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(1) 1116
 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) 1119
 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2) 1120
C₁₃H₁₁BrO₂ 2-Methoxy-1-bromacetyl-naphthalin 1124
 7-Methoxy-1-bromacetyl-naphthalin 1129
 5-Brom-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin 1139
 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1143
 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1146
C₁₃H₁₁ClO₂ 2-Methoxy-1-chloracetyl-naphthalin 1123
 7-Methoxy-1-chloracetyl-naphthalin 1129
 4-Chlor-1-methoxy-2-acetyl-naphthalin 1133
 5-Chlor-6-methoxy-2-acetyl-naphthalin 1138
 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1146
C₁₃H₁₁IO₂ 4-Methoxy-1-jodacetyl-naphthalin 1128
C₁₃H₁₁NO₂ 4-Hydroxy-benzophenon-imin 1241
C₁₃H₁₁NO₃ *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin 1111
 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-[O-acetyl-oxim] 1116
 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-oxim 1120
C₁₃H₁₁NO₄ 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1144
 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1147
C₁₃H₁₁N₃O₃ 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-oxamoylhydrazon 1117
C₁₃H₁₁BrNO 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-[2-brom-äthylimin] 1111
C₁₃H₁₂ClN₃O₂ 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1134
C₁₃H₁₂N₂O₆ 1-[3,5-Dinitro-2-hydroxybenzyliden]-cyclohexanon-(2) 1033
C₁₃H₁₂OS Methylmercaptomethyl-[naphthyl-(2)]-keton 1141
C₁₃H₁₂O₂ 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) 1110
 2-Methoxy-1-acetyl-naphthalin 1122
 4-Methoxy-1-acetyl-naphthalin 1125
 7-Methoxy-1-acetyl-naphthalin 1129
 Methoxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton 1129
 [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd 1130
 1-Methoxy-2-acetyl-naphthalin 1131
 3-Methoxy-2-acetyl-naphthalin 1136
 6-Methoxy-2-acetyl-naphthalin 1138
 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1142
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1142
 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1144
 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1147
 3-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-aceton 1148
 2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd und 2-Hydroxy-1-methyl-1,2-dihydro-naphtho[2,1-*b*]furan 1149
 2-Hydroxy-1-methyl-6-acetyl-naphthalin 1149
C₁₃H₁₂O₃ 1-[4-Acetoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(3) 1026
 1-Oxo-2-acetoxymethylen-tetralin 1027
C₁₃H₁₃ClO₂ 3-Chlor-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) 1029
C₁₃H₁₃NO 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-äthylimin 1111
C₁₃H₁₃NO₂ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-[*N*-methyl-oxim] 1123
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-[*N*-methyl-oxim] 1126
 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim 1126
 [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyd-oxim 1130
 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-[*N*-methyl-oxim] 1132
 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1136
 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1138
 [2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-aceton-oxim 1144
 2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd-oxim 1149
C₁₃H₁₃N₃O₂ 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon 1114
 6-Methoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon 1121
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1127

- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
äthanon-(1)-semicarbazon 1132
- $C_{13}H_{14}N_2O_6$ 2,2-Dimethyl-5-[3,5-dinitro-
2-hydroxy-phenyl]-penten-(4)-
on-(3) 863
- $C_{13}H_{14}O_2$ 1-Oxo-2-äthoxymethylen-
tetralin 1027
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexadien-(1,3)-
on-(5) 1028
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-
on-(3) 1029
- 3-Methoxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-
on-(5) 1029
- 6-Methoxy-1-acetyl-3,4-dihydro-
naphthalin 1031
- 8-Methoxy-2a.3.4.5-tetrahydro-
acenaphthenon-(1) 1031
- 7-Methoxy-2a.3.4.5-tetrahydro-
acenaphthenon-(1) 1031
- 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-
hexadien-(2,4)-on-(1) 1032
- 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-
hexadien-(2,4)-on-(1) 1032
- 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-
hexadien-(2,4)-on-(1) 1033
- 2-Hydroxy-10-oxo-5,6,7,8,9,10-
hexahydro-5,9-methano-
benzocycloocten 1036
- $C_{13}H_{14}O_3$ 3-Acetoxy-1-phenyl-penten-(2)-
on-(1) 833
- 5-Acetoxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3)
834
- 2-Acetoxy-1-[indanyl-(1)]-
äthanon-(1) 844
- 6-Acetoxy-5-acetyl-indan 845
- 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-indanon-(3) 845
- $C_{13}H_{14}O_4$ [3-Oxo-indanyl-(5)-oxy]-
essigsäure-äthylester 809
- $C_{13}H_{15}BrO_2$ 8-Methoxy-5-bromacetyl-
tetralin 856
- 2-Brom-8-methoxy-1-oxo-5,7-dimethyl-
tetralin 859
- $C_{13}H_{15}ClO_3$ 2-[3-Chlor-2-hydroxy-
propyloxy]-3-allyl-benzaldehyd
819
- $C_{13}H_{15}NO_3$ 6-Methoxy-1-acetoxymino-
tetralin 824
- $C_{13}H_{15}NO_4$ [3-Hydroxymino-indanyl-(5)-
oxy]-essigsäure-äthylester 809
- $C_{13}H_{15}N_3O_4$ 3-Methoxycarbonyloxy-
1-phenyl-buten-(2)-on-(1)-
semicarbazon 817
- $C_{13}H_{16}N_2O_2$ Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_2$ s. bei
6-Methoxy-1-oxo-tetralin 823
- $C_{13}H_{16}O_2$ 1-[2-Propyloxy-phenyl]-
buten-(1)-on-(3) 811
- 3-Äthoxy-1-*p*-tolyl-buten-(2)-
on-(1) 839
- 3-Äthoxy-5,6,7,8-tetrahydro-
naphthaldehyd-(2) 843
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-
on-(3) 846
- 6-Methoxy-2-phenyl-hexen-(2)-on-(4) 848
- 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-
penten-(3)-on-(1) 848
- 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-
penten-(4)-on-(3) 848
- 3-Methoxy-2-methyl-5-phenyl-
penten-(3)-on-(5) 850
- 3-[4-Methoxy-benzyliden]-
pentanon-(2) 850
- 2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-
penten-(1)-on-(4) und
2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-
penten-(2)-on-(4) 851
- 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-
penten-(1)-on-(4) und
2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-
penten-(2)-on-(4) 852
- 2-Methyl-4-[6-methoxy-3-methyl-
phenyl]-buten-(2)-on-(4) 852
- 2-Methyl-4-[4-methoxy-3-methyl-
phenyl]-buten-(2)-on-(4) 852
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-
cyclohexanon-(2) 853
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-
cyclohexanon-(3) 853
- 1-[4-Methoxy-benzyl]-
cyclopentanon-(2) 854
- Cyclopentyl-[4-methoxy-phenyl]-keton
855
- 8-Methoxy-5-acetyl-tetralin 855
- 7-Methoxy-1-oxo-2-äthyl-tetralin 856
- 6-Methoxy-4-oxo-2-äthyl-tetralin 856
- 5-Methoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-
tetralin 857
- 7-Methoxy-1-oxo-5,6-dimethyl-
tetralin 857
- 8-Methoxy-1-oxo-5,7-dimethyl-
tetralin 858
- 6-Methoxy-4-oxo-5,7-dimethyl-
tetralin 859
- 6-Methoxy-1-oxo-2,5-dimethyl-
tetralin 859
- 7-Methoxy-4-oxo-1,6-dimethyl-
tetralin 859
- 6-Methoxy-1-oxo-2,7-dimethyl-
tetralin 860
- 5-Methoxy-1-oxo-2,7-dimethyl-
tetralin 860
- 5-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-
indanon-(3) 860
- 7-Methoxy-4-methyl-2-äthyl-
indanon-(3) 861
- 2-Methyl-6-[2-hydroxy-phenyl]-
hexen-(5)-on-(4) 861

3-[4-Hydroxy-benzyliden]-hexanon-(2) 862

1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) 863

1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) 863

1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1) 864

2-Methyl-5-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) 864

2-Methyl-5-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) 864

2-Methyl-5-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5) 864

1-[4-Hydroxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2) 867

1-Cyclopentyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-äthanon-(2) 868

1-Methyl-3-[α -hydroxy-benzyl]-cyclopentanon-(2) 869

1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-propanon-(1) 869

2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-propanon-(1) 870

2-[3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-propanon-(1) 870

C₁₃H₁₇NO₂ 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-oxim 850

2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-oxim und/oder 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-oxim vgl. 852

1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2)-oxim 854

1-[4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-äthanon-(1)-oxim 856

3-[4-Hydroxy-benzyliden]-hexanon-(2)-oxim 862

2-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim 870

2-[3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim 870

C₁₃H₁₇N₃OS 2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-thiosemicarbazon 835

C₁₃H₁₇N₃O₂ 1-[2-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon 832

1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3)-semicarbazon 833

2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-semicarbazon und/oder 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon vgl. 834

2-Methyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 835

2-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 836

1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon 839

1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclopentanon-(3)-semicarbazon 840

7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-tetralin 841

5-Methoxy-2-semicarbazono-1-methyl-tetralin 843

7-Methoxy-1-semicarbazono-2-methyl-tetralin 844

3-Hydroxy-1-phenyl-hexen-(1)-on-(4)-semicarbazon 847

1-[4-Hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(5)-semicarbazon 847

2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon 849

7-Hydroxy-1-semicarbazono-5.6-dimethyl-tetralin 858

8-Hydroxy-1-semicarbazono-5.7-dimethyl-tetralin 858

C₁₃H₁₈O₈S₂ Methyl-[2.2-diäthylsulfon-1-phenyl-vinyl]-äther 801

C₁₄-Gruppe

C₁₄H₈Cl₂O₂ 1.8-Dichlor-10-hydroxy-anthron 1453

4.5-Dichlor-10-hydroxy-anthron 1454

C₁₄H₉Br₃O₂ 2'.4'.6'-Tribrom-4-methoxy-benzophenon 1246

C₁₄H₉Br₃O₄ [1-Tribromacetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure 1124

C₁₄H₉ClO₂ 6-Chlor-3-methoxy-fluorenon-(9) 1447

7-Chlor-3-methoxy-fluorenon-(9) 1447

C₁₄H₉Cl₃O₄ [1-Trichloracetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure 1124

C₁₄H₉N₃O₈ 3.5.2'-Trinitro-4-methoxy-benzophenon 1249

3.5.3'-Trinitro-4-methoxy-benzophenon 1249

C₁₄H₁₀Br₂O₂ 3.5-Dibrom-4-hydroxy-desoxybenzoin 1266

C₁₄H₁₀Cl₂O₂ 2.4'-Dichlor-4-methoxy-benzophenon 1245

3.4'-Dichlor-4-methoxy-benzophenon 1245

- 3.5-Dichlor-4-hydroxy-desoxybenzoin 1264
 2.2'-Dichlor-benzoin 1287
 3.3'-Dichlor-benzoin 1287
 4.4'-Dichlor-benzoin 1288
 4.4'-Dichlor-stilbendiol-(α,α') 1288
 2'.5'-Dichlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon 1299
 $C_{14}H_{10}N_2O_6$ 3.5-Dinitro-2-methoxy-benzophenon 1234
 3.2'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon 1248
 3.3'-Dinitro-4-methoxy-benzophenon 1249
 $C_{14}H_{10}O_2$ 10-Hydroxy-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren E III 6 5690
 2-Hydroxy-1-acetyl-acenaphthylen E III 7 3832
 2-Methoxy-fluorenon-(9) 1446
 3-Methoxy-fluorenon-(9) 1447
 4-Methoxy-phenalenon-(1) 1448
 1-Hydroxy-anthron und Anthracendiol-(1.9) 1448
 3-Hydroxy-anthron und Anthracendiol-(2.10) 1450
 4-Hydroxy-anthron und Anthracendiol-(1.10) 1451
 10-Hydroxy-anthron 1451
 Anthracendiol-(9.10) 1452
 2-Hydroxy-4-methyl-fluorenon-(9) 1455
 $C_{14}H_{10}O_3$ 2-Acetoxy-acenaphthenon-(1) 1227
 $C_{14}H_{11}BrO_2$ 3-Brom-4-methoxy-benzophenon 1246
 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon 1246
 3'-Brom-4-methoxy-benzophenon 1246
 4'-Brom-4-methoxy-benzophenon 1246
 α -Brom-4-hydroxy-desoxybenzoin 1265
 3-Brom-benzoin, 3'-Brom-benzoin und 3-Brom-stilbendiol-(α,α') 1288
 4-Brom-benzoin 1289
 4'-Brom-benzoin 1289
 5-Brom-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon 1299
 2-Brom-9-hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1339
 Verbindung $C_{14}H_{11}BrO_2$ aus 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen vgl. 1333
 $C_{14}H_{11}BrO_4$ [4-Brom-2-acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure 1134
 $C_{14}H_{11}ClO_2$ 5-Chlor-2-methoxy-benzophenon 1233
 4'-Chlor-3-methoxy-benzophenon 1237
 3-Chlor-4-methoxy-benzophenon 1244
 2'-Chlor-4-methoxy-benzophenon 1244
 4'-Chlor-4-methoxy-benzophenon 1244
 5-Chlor-2-hydroxy-desoxybenzoin 1257
 3-Chlor-4-hydroxy-desoxybenzoin 1262
 4-Chlor-benzoin 1286
 2'-Chlor-benzoin 1287
 4'-Chlor-benzoin 1287
 5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon 1298
 2'-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-benzophenon 1298
 $C_{14}H_{11}ClO_3$ 4-Acetoxy-1-chloracetyl-naphthalin 1127
 4-Chlor-1-acetoxy-2-acetyl-naphthalin 1133
 3-Acetoxy-2-chloracetyl-naphthalin 1136
 6-Acetoxy-2-chloracetyl-naphthalin 1139
 $C_{14}H_{11}ClO_3S$ Chlorschwefligsäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester] 1281
 $C_{14}H_{11}ClO_4$ [4-Chlor-2-acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure 1134
 $C_{14}H_{11}FO_2$ 3'-Fluor-4-methoxy-benzophenon 1243
 4'-Fluor-4-methoxy-benzophenon 1243
 2'-Fluor-4-methoxy-benzophenon 1243
 $C_{14}H_{11}IO_3$ 4-Acetoxy-1-jodacetyl-naphthalin 1128
 $C_{14}H_{11}NO_2$ 2-Methoxy-fluorenon-(9)-oxim 1447
 $C_{14}H_{11}NO_4$ 3-Nitro-4-methoxy-benzophenon 1247
 2'-Nitro-4-methoxy-benzophenon 1247
 3'-Nitro-4-methoxy-benzophenon 1247
 4'-Nitro-4-methoxy-benzophenon 1248
 5'-Nitro-2'-hydroxy-desoxybenzoin 1268
 5-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-benzophenon 1293
 5-Nitro-2-hydroxy-4-methyl-benzophenon 1300
 $C_{14}H_{12}Br_2O_2$ 2-Brom-1-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1148
 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ 4'-Chlor-3-methoxy-benzophenon-oxim 1237
 $C_{14}H_{12}OS$ 4-Methylmercapto-benzophenon 1250
 α -Mercapto-desoxybenzoin 1289
 4-Phenyl-phenacylmercaptan 1331
 $C_{14}H_{12}O_2$ 5-Hydroxy-7-acetyl-benzocycloocten E III 7 3773
 2-Methoxy-benzophenon 1227
 3-Methoxy-benzophenon 1236
 4-Methoxy-benzophenon 1238
 6-Methoxy-3-phenyl-benzaldehyd 1254
 5-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin 1254
 7-Methoxy-3-oxo-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin 1255

- 4-Methoxy-2,3-dihydro-phenalenon-(1) 1255
 2-Hydroxy-desoxybenzoin 1256
 4-Hydroxy-desoxybenzoin 1257
 3'-Hydroxy-desoxybenzoin 1269
 4'-Hydroxy-desoxybenzoin 1269
 Benzoin 1272
 Stilbendiol-(α,α') 1278
 Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd 1292
 4-Hydroxy-2-methyl-benzophenon 1293
 2'-Hydroxy-2-methyl-benzophenon 1293
 4-Hydroxy-3-methyl-benzophenon 1294
 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon 1295
 2-Hydroxy-4-methyl-benzophenon 1300
 3-Hydroxy-4-methyl-benzophenon 1300
 2'-Hydroxy-4-methyl-benzophenon 1301
 4-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl 1302
 6-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl 1303
 4'-Hydroxy-4-acetyl-biphenyl 1303
 4-Phenyl-phenacylalkohol 1304
 1-[3-Hydroxy-naphthyl-(2)]-buten-(1)-on-(3) 1333
 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen 1333
 7-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1334
 10-Hydroxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1335
 8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1337
 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1338
 Hydroxymethyl-[acenaphthenyl-(5)]-keton 1339
 $[C_{14}H_{12}O_2]_x$ Verbindung $[C_{14}H_{12}O_2]_x$ aus Benzoin vgl. 1274
 $C_{14}H_{12}O_3$ 1-Acetoxy-1-phenyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) 1122
 4-Acetoxy-1-acetyl-naphthalin 1126
 1-Acetoxy-2-acetyl-naphthalin 1131
 Acetoxymethyl-[naphthyl-(2)]-keton 1140
 $C_{14}H_{12}O_3S$ 4-Methylsulfon-benzophenon 1250
 $C_{14}H_{12}O_4$ Kohlensäure-äthylester-[4-formyl-naphthyl-(1)-ester] 1116
 [1-Acetyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure 1123
 [2-Acetyl-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure 1132
 $C_{14}H_{12}O_4S_2$ Thioschwefelsäure-S-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester] 1291
 $C_{14}H_{13}BrO_2$ 2-Methyl-1-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1154
 $C_{14}H_{13}NO$ 2-Methoxy-benzophenon-imin 1230
 4-Methoxy-benzophenon-imin 1240
 $C_{14}H_{13}NO_2$ 2-Methoxy-benzophenon-oxim 1230
 3-Methoxy-benzophenon-oxim 1236
 4-Methoxy-benzophenon-oxim 1241
 4-Methoxy-2,3-dihydro-phenalenon-(1)-oxim 1255
 2'-Hydroxy-desoxybenzoin-oxim 1268
 4'-Hydroxy-desoxybenzoin-oxim 1270
 Benzoin-oxim 1282
 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-oxim 1296
 10-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 $C_{14}H_{13}NO_3$ N-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylene]-alanin 1111
 $C_{14}H_{13}N_3O_2$ 4-Hydroxy-benzophenon-semicarbazon 1242
 $C_{14}H_{13}N_3O_3$ 3-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon 1120
 4-Acetoxy-naphthaldehyd-(2)-semicarbazon 1120
 $C_{14}H_{14}ClN_3O_2$ 1-[4-Chlor-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon 1146
 $C_{14}H_{14}N_2O$ 4-Methoxy-benzophenon-hydrazon 1242
 Benzoin-hydrazon 1286
 $C_{14}H_{14}N_2S$ 4-Methylmercapto-benzophenon-hydrazon 1251
 $C_{14}H_{14}O_2$ 2-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin 1122
 4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin 1125
 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1142
 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1143
 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1145
 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1148
 2-Methoxy-1-methyl-6-acetyl-naphthalin 1149
 6-Methoxy-2-methyl-5-acetyl-naphthalin 1150
 3-Hydroxy-1-allyl-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) 1150
 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(1) 1151
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(1) 1151
 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) und 3-Hydroxy-3-methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[f]chromen 1151

- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) 1152
- 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) 1153
- 2-Hydroxy-2-[naphthyl-(1)]-butanon-(3) 1153
- 2-Methyl-1-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1154
- 2-Methyl-1-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1154
- 7-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren 1155
- C₁₄H₁₄O₄** Kohlensäure-äthylester-[1-oxo-3.4-dihydro-1*H*-naphthyliden-(2)-methylester] 1027
- C₁₄H₁₅NO₂** 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-oxim 1146
- 1-[6-Methoxy-5-methyl-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1150
- 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3)-oxim 1152
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1)-oxim 1153
- 2-Hydroxy-2-[naphthyl-(1)]-butanon-(3)-oxim 1154
- C₁₄H₁₅N₃O₂** Methoxymethyl-[naphthyl-(1)]-keton-semicarbazon 1129
- 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1132
- 1-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1136
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1)-semicarbazon 1143
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon 1146
- 2-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd-semicarbazon 1149
- C₁₄H₁₆OS** 3-Äthylmercapto-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1030
- C₁₄H₁₆O₂** 3-Äthoxy-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1030
- 3-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-on-(2) 1032
- 1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) 1033
- 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) 1034
- 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) 1034
- 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2) 1035
- 1-[Cyclopenten-(2)-yl]-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) 1035
- 4-Methoxy-5-methyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthenon-(2) 1036
- 1-Methyl-4-[2-hydroxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) 1038
- 9-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen 1038
- 7-Hydroxy-9-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1040
- 7-Hydroxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1042
- C₁₄H₁₆O₃** 3-Acetoxy-1-phenyl-hexen-(2)-on-(1) 847
- 5-Acetoxy-1-oxo-6.7-dimethyl-tetralin 860
- 2-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-indanon-(3) 861
- C₁₄H₁₆O₄** [3-Oxo-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure-äthylester 830
- C₁₄H₁₇NO₂** 1-[4-Methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2)-oxim 1034
- 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2)-oxim 1035
- C₁₄H₁₇NO₄** [3-Hydroxyimino-7-methyl-indanyl-(4)-oxy]-essigsäure-äthylester 831
- C₁₄H₁₇N₃O₂** 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(1)-on-(3)-semicarbazon 1029
- 1-[6-Methoxy-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1031
- C₁₄H₁₈O₂** 1-[2-Butyloxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 811
- 2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4) 861
- 3-[4-Methoxy-benzyliden]-hexanon-(2) 862
- 2-Methoxymethyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 865
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2) 865
- Cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-keton 865
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1) 866
- 1-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2) 866
- 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(5) 867
- 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2) 867
- 1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2) 868
- 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) 868
- 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) 869
- [1-Methyl-cyclopentyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton 869
- 1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 870

7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin 871
 6-Methoxy-4-oxo-5-methyl-8-äthyl-tetralin 871
 6-Methoxy-4-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin 872
 5-Methoxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-tetralin 872
 8-Methoxy-4-oxo-1.2.7-trimethyl-tetralin 872
 7-Methoxy-4-oxo-1.2.8-trimethyl-tetralin 873
 6-Methoxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1) 873
 2-Pentyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-acrylaldehyd 873
 2-Methyl-7-[4-hydroxy-phenyl]-hepten-(6)-on-(5) 874
 6-Hydroxy-2-methyl-6-phenyl-hepten-(2)-on-(4) 874
 4-Hydroxy-2.4-dimethyl-6-phenyl-hexen-(2)-on-(6) 874
 1-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 875
 1-Hydroxy-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthanon-(2) 876
 4-[4-Hydroxy-phenyl]-1-acetyl-cyclohexan 877
 6-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd 877
 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd 877
 1-[3-(4-Hydroxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) 878
 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-butanon-(1) 879
 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-butanon-(1) 879
 7-Hydroxy-1.1.4.5.6-pentamethyl-indanon-(3) 880
C₁₄H₁₉NO₂ 3-[4-Methoxy-benzyliden]hexanon-(2)-oxim 863
 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-oxim 867
 1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2)-oxim 868
 6-Methoxy-4-methyl-7-isopropyl-indanon-(1)-oxim 873
 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-butanon-(1)-oxim 879
 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-butanon-(1)-oxim 879
 7-Hydroxy-1.1.4.5.6-pentamethyl-indanon-(3)-oxim 880
C₁₄H₁₉N₃OS 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-thiosemicarbazon 849

3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-thiosemicarbazon 851
C₁₄H₁₉N₃O₂ 1-[4-Methoxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3)-semicarbazon 846
 2-Methyl-5-[2-methoxy-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon 849
 3-[4-Methoxy-benzyliden]-pentanon-(2)-semicarbazon 851
 2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-semicarbazon und/oder 2-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon vgl. 851
 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-semicarbazon und/oder 2-[4-Methoxy-3-methyl-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon vgl. 852
 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(3)-semicarbazon 853
 1-[4-Methoxy-benzyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon 854
 6-Methoxy-4-semicarbazono-2-äthyl-tetralin 857
 5-Methoxy-2-semicarbazono-1.1-dimethyl-tetralin 857
 7-Methoxy-1-semicarbazono-5.6-dimethyl-tetralin 858
 8-Methoxy-1-semicarbazono-5.7-dimethyl-tetralin 858
 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(1)]-propanon-(1)-semicarbazon 869
C₁₄H₂₂ Kohlenwasserstoff **C₁₄H₂₂** oder **C₁₅H₂₄** aus 1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) vgl. 878

C₁₅-Gruppe

C₁₅H₉Br₂ClO₂ 2'-Chlor-3.5-dibrom-2-hydroxy-chalkon 1461
 4'-Chlor-3.5-dibrom-2-hydroxy-chalkon 1462
 2'-Chlor-3.5-dibrom-4-hydroxy-chalkon 1467
C₁₅H₉Br₃O₂ 3.5.4'-Tribrom-2-hydroxy-chalkon 1462
C₁₅H₆Cl₃O₂ 3.5.4'-Trichlor-2-hydroxy-chalkon 1458
C₁₅H₁₀BrClO₂ 4'-Chlor-5-brom-2-hydroxy-chalkon 1459

- C₁₅H₁₀BrIO₂** 5-Brom-4'-jod-2-hydroxy-chalkon 1462
- C₁₅H₁₀BrNO₄** 5'-Brom-4-nitro-2'-hydroxy-chalkon 1470
- C₁₅H₁₀Br₂O₂** 10.10-Dibrom-2-methoxy-anthron 1450
 3.5-Dibrom-2-hydroxy-chalkon 1460
 5.4'-Dibrom-2-hydroxy-chalkon 1460
 3.5-Dibrom-4-hydroxy-chalkon 1466
 3.5'-Dibrom-2'-hydroxy-chalkon 1470
- C₁₅H₁₀Br₄O₂** 1.2-Dibrom-3-phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) oder
 3.4.6.8-Tetrabrom-2-phenyl-chromanol-(2) 1344
- C₁₅H₁₀Cl₂O₂** 1.4-Dichlor-10-methoxy-anthron und 1.4-Dichlor-10-methoxy-anthrol-(9) 1453
 4.5-Dichlor-10-methoxy-anthron und
 4.5-Dichlor-10-methoxy-anthrol-(9) 1454
 3.5-Dichlor-2-hydroxy-chalkon 1458
- C₁₅H₁₀N₂O₅** Verbindung C₁₅H₁₀N₂O₅ aus
 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3)
 vgl. 1351
- C₁₅H₁₀N₂O₆** 3.5-Dinitro-2-hydroxy-chalkon 1462
- C₁₅H₁₀O₂** 2-Hydroxy-3-phenyl-indenon-(1)
 E III 7 4098
 3-Hydroxy-2-phenyl-indenon-(1)
 E III 7 4100
 3-Phenoxy-1-phenyl-propin-(2)-on-(1)
 vgl. 1024
 2-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(1) 1558
 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2) 1559
 3-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) 1559
 10-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(9) 1560
- C₁₅H₁₀O₃** 2-Acetoxy-fluorenon-(9) 1446
 2-Acetoxy-phenalenon-(1) 1448
- C₁₅H₁₁BrN₂O₆** 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-brom-3-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1352
- C₁₅H₁₁BrO₂** 10-Brom-2-methoxy-anthron und 10-Brom-2-methoxy-anthrol-(9) 1449
 10-Brom-3-methoxy-anthron und
 10-Brom-3-methoxy-anthrol-(9) 1450
 5-Brom-2-hydroxy-chalkon 1458
 4'-Brom-2-hydroxy-chalkon 1459
 3-Brom-2'-hydroxy-chalkon 1470
- C₁₅H₁₁BrO₃S** 2-Brom-3-phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 806
- C₁₅H₁₁ClO₂** 5-Chlor-2-hydroxy-chalkon 1457
 4'-Chlor-2-hydroxy-chalkon 1457
 4-Chlor-2'-hydroxy-chalkon 1469
 5'-Chlor-2'-hydroxy-chalkon 1470
 9-Hydroxy-10-oxo-9-chlormethyl-9.10-dihydro-phenanthren 1487
- C₁₅H₁₁ClO₃** 4-Chloracetoxy-benzophenon 1240
- C₁₅H₁₁Cl₃O₂** 2'.a.a-Trichlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1264
- C₁₅H₁₁NOS** Thiocyansäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester] 1290
- C₁₅H₁₁NO₂** 1-Hydroxy-phenanthren-carbaldehyd-(2)-oxim 1559
- C₁₅H₁₁NO₄** 3-Nitro-2-hydroxy-chalkon 1462
 9-Hydroxy-10-oxo-9-nitromethyl-9.10-dihydro-phenanthren 1487
- C₁₅H₁₁N₃O₈** 3.5.2'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon 1249
 3.5.3'-Trinitro-4-äthoxy-benzophenon 1250
 3.5.4'-Trinitro-4-methoxy-desoxybenzoin 1267
- C₁₅H₁₂BrClO₂** 4'-Chlor-α-brom-4-methoxy-desoxybenzoin 1266
 4-Chlor-α-brom-4'-methoxy-desoxybenzoin 1272
- C₁₅H₁₂BrNO₄** 1-Hydroxy-3-[4-brom-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1350
- C₁₅H₁₂Br₂O₂** 3.8-Dibrom-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1335
 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) 1340
- C₁₅H₁₂ClNO₄** 1-Hydroxy-3-[4-chlor-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1349
- C₁₅H₁₂Cl₂O₂** 2'-Chlor-4-[2-chlor-äthoxy]-benzophenon 1244
 2'.a-Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1264
 α.α-Dichlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1264
- C₁₅H₁₂INO₄** 1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1351
 1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1351
 1-Hydroxy-3-[3-jod-phenyl]-1-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1351
- C₁₅H₁₂N₂O₆** 3.2'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon 1248
 3.3'-Dinitro-4-äthoxy-benzophenon 1249

- 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin 1267
- 3-Hydroxy-1,3-bis-[2-nitro-phenyl]-propanon-(1) 1351
- 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1351
- 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1352
- $C_{15}H_{12}OS$ 3-Phenylmercapto-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 804
- $C_{15}H_{15}O_2$ α -Hydroxy-chalkon E III 7 3834
- β -Hydroxy-chalkon E III 7 3838
- 3-Hydroxy-2,3-diphenyl-acrylaldehyd und 3-Hydroxy-1,2-diphenyl-propen-(2)-on-(1) E III 7 3849
- 1-Oxo-2-hydroxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren E III 7 3852
- 4-Oxo-3-hydroxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren E III 7 3854
- 3-Phenoxy-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 804
- 3-Äthoxy-phenalenon-(1) 1447
- 2-Methoxy-anthron und 2-Methoxy-anthrol-(9) 1449
- 1-Methoxy-anthron und 1-Methoxy-anthrol-(9) 1449
- 3-Methoxy-anthron und 3-Methoxy-anthrol-(9) 1450
- 4-Methoxy-anthron und 4-Methoxy-anthrol-(9) 1451
- 10-Methoxy-anthron 1452
- 10-Methoxy-anthrol-(9) 1452
- 6-Methoxy-3-methyl-fluorenon-(9) 1455
- 2-Methoxy-1-acetyl-acenaphthylen 1455
- 2-Hydroxy-chalkon 1456
- 3-Hydroxy-chalkon 1463
- 4-Hydroxy-chalkon 1464
- 2'-Hydroxy-chalkon 1468
- 3'-Hydroxy-chalkon 1471
- 4'-Hydroxy-chalkon 1471
- 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) 1481
- 4-Hydroxy-1-methyl-anthron und 1-Methyl-anthracendiol-(4,9) 1483
- 1-Hydroxy-4-methyl-anthron und 1-Methyl-anthracendiol-(4,10) 1483
- 1-Hydroxy-2-methyl-anthron und 2-Methyl-anthracendiol-(1,9) 1484
- 4-Hydroxy-2-methyl-anthron und 2-Methyl-anthracendiol-(4,9) 1484
- 4-Hydroxy-3-methyl-anthron und 2-Methyl-anthracendiol-(1,10) 1485
- 1-Hydroxy-3-methyl-anthron und 2-Methyl-anthracendiol-(4,10) 1485
- 10-Hydroxy-10-methyl-anthron 1485
- 2-Hydroxy-1-acetyl-fluoren 1487
- 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-fluorenon-(9) 1487
- 3-Hydroxy-1,4-dimethyl-fluorenon-(9) 1487
- $C_{15}H_{12}O_3$ 5-Acetoxy-3-oxo-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin 1255
- 1-Acetoxy-methyl-acenaphthenon-(2) 1256
- α -Formyloxy-desoxybenzoin 1281
- Ameisensäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1304
- 10-Hydroperoxy-10-methyl-anthron und 10-Hydroxy-9-methyl-9,10-dihydro-9,10-epidioxy-anthracen 1485
- $C_{15}H_{12}O_3S$ 3-Phenylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 805
- 1-Methylsulfonmethyl-fluorenon-(9) 1454
- $C_{15}H_{13}BrO_2$ 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon 1246
- 3-Brom-4-methoxy-desoxybenzoin 1265
- 3'-Brom-4-methoxy-desoxybenzoin und 3-Brom-4'-methoxy-desoxybenzoin 1265
- α -Brom-4-methoxy-desoxybenzoin 1265
- α -Brom-4'-methoxy-desoxybenzoin 1272
- 3'-Brom-4'-methoxy-4-acetyl-biphenyl 1304
- 3-Brom-7-methoxy-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1335
- 8-Brom-7-methoxy-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1335
- 2-Brom-9-methoxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1339
- 3-Brom-2-hydroxy-1,2-diphenyl-propanon-(1) 1359
- 5-Brom-6-hydroxy-3,4-dimethyl-benzophenon 1369
- $C_{15}H_{13}ClO_2$ 3-Chlor-4-äthoxy-benzophenon 1244
- 4'-Chlor-4-äthoxy-benzophenon 1245
- 5-Chlor-2-methoxy-desoxybenzoin 1257
- 3-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1262
- 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1262
- 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1263
- 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin 1263
- 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin 1271

- 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin 1271
 5-Chlor-6-methoxy-3-methyl-benzophenon 1298
 3'-Chlor-4'-methoxy-4-acetyl-biphenyl 1304
 8-Chlor-7-methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1335
 8-Chlor-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1337
 2-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-propanon-(1) 1347
 3-Chlor-2-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1348
 1-Hydroxy-3-phenyl-1-[2-chlor-phenyl]-propanon-(3) 1349
 2-Chlor-3-hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1349
 1-Hydroxy-3-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-acetone 1356
 3-Chlor-1-hydroxy-1.3-diphenyl-acetone 1357
 5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin 1364
 $C_{15}H_{13}ClO_3$ 3-Chlor-4-[2-hydroxy-äthoxy]-benzophenon 1244
 $C_{15}H_{13}NO_3$ 2-Hydroxy-benzophenon-[O-acetyl-oxim] 1230
 $C_{15}H_{13}NO_4$ 3-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin 1266
 3'-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin 1266
 4'-Nitro-4-methoxy-desoxybenzoin 1266
 1-Hydroxy-3-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1349
 4'-Nitro-4-hydroxy-2-methyl-desoxybenzoin 1361
 5-Nitro-6-hydroxy-2,4'-dimethyl-benzophenon 1368
 5-Nitro-2-hydroxy-4,4'-dimethyl-benzophenon 1370
 $C_{15}H_{13}N_3O_6$ 3,4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1267
 $C_{15}H_{14}ClNO_2$ 2'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1263
 3'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1263
 4'-Chlor-4-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1264
 3-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1271
 4-Chlor-4'-methoxy-desoxybenzoin-oxim 1272
 $C_{15}H_{14}N_2O_4$ N-[N-(2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen)-glycyl]-glycin 1111
 $C_{15}H_{14}OS$ 4-Methylmercapto-desoxybenzoin 1267
 6-Methylmercapto-3-methyl-benzophenon 1299
 3-Mercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1352
 Benzalacetophenonhydrosulfid vgl. 1352
 $C_{15}H_{14}O_2$ 2-Äthoxy-benzophenon 1228
 4-Äthoxy-benzophenon 1238
 2-Methoxy-desoxybenzoin 1256
 3-Methoxy-desoxybenzoin 1257
 4-Methoxy-desoxybenzoin 1258
 2'-Methoxy-desoxybenzoin 1267
 4'-Methoxy-desoxybenzoin 1269
 α -Methoxy-desoxybenzoin 1279
 Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd 1291
 Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-acetaldehyd 1292
 4-Methoxy-2-methyl-benzophenon 1293
 4'-Methoxy-2-methyl-benzophenon 1293
 2-Methoxy-3-methyl-benzophenon 1294
 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon 1295
 3'-Methoxy-3-methyl-benzophenon 1299
 4'-Methoxy-3-methyl-benzophenon 1299
 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon 1301
 2-Methoxyacetyl-biphenyl 1302
 4-Methoxy-3-acetyl-biphenyl 1302
 6-Methoxy-3-acetyl-biphenyl 1303
 4'-Methoxy-4-acetyl-biphenyl 1304
 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-buten-(1)-on-(3) 1332
 7-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1334
 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1337
 6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1338
 9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1338
 4-Methoxy-7-oxo-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[de]naphthalin 1339
 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) 1340
 3-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) und 2-Phenyl-chromanol-(2) 1342
 3-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) 1345
 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1347
 3-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1348
 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-acetone 1355
 2-Phenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) 1357

- 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) 1358
 3-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) 1359
 2-Methyl-benzoin 1361
 2'-Methyl-benzoin 1361
 2-Hydroxymethyl-desoxybenzoin und 1-Benzyl-phthalanol-(1) 1362
 4-Hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin 1362
 6-Hydroxy-3-methyl-desoxybenzoin 1363
 3-Methyl-benzoin 1364
 4'-Hydroxy-4-methyl-desoxybenzoin 1364
 4-Methyl-benzoin 1365
 4'-Methyl-benzoin 1365
 4-Hydroxy-4'-methyl-desoxybenzoin 1366
 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton 1366
 3-Hydroxy-2.2-diphenyl-propionaldehyd 1367
 Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl-acetaldehyd 1367
 6-Hydroxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol 1368
 4-Hydroxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol 1368
 6-Hydroxy-2.4-dimethyl-benzophenon 1368
 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon 1369
 4-Hydroxy-3.5-dimethyl-benzophenon 1369
 6-Hydroxy-3.4'-dimethyl-benzophenon 1369
 2-Hydroxy-4.4'-dimethyl-benzophenon 1370
 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) 1370
 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) 1370
 1-[3-Hydroxy-biphenyl-(4)]-propanon-(1) 1371
 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3) 1372
 1-Hydroxy-1-[naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3) 1372
 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) 1372
 7-Hydroxy-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1373
 7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1374
C₁₅H₁₄O₃ 1-[4-Acetoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1143
 [2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-aceton 1144
 2-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-propionaldehyd 1149
 4-[2-Hydroxy-äthoxy]-benzophenon 1240
C₁₅H₁₄O₄ Kohlensäure-äthylester-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester] 1132
C₁₅H₁₈BrO₂ 1-[4-Brom-1-äthoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1147
C₁₅H₁₅NO 2-Methoxy-3-methyl-benzophenon-imin 1294
 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-imin 1301
C₁₅H₁₅NO₂ 2-Äthylaminooxy-benzophenon und 3-Hydroxy-2-äthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benz[*d*]isoxazol 1229
 2-Äthoxy-benzophenon-oxim 1231
 4-Äthoxy-benzophenon-oxim 1242
 4-Methoxy-desoxybenzoin-oxim 1261
 3'-Methoxy-desoxybenzoin-oxim 1269
 4'-Methoxy-desoxybenzoin-oxim 1270
 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[*N*-methyl-oxim] 1295
 6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[*O*-methyl-oxim] 1296
 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-oxim 1297
 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-oxim 1301
 10-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-oxim 1359
 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton-oxim 1367
 Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl-acetaldehyd-oxim 1367
 6-Hydroxy-3.4-dimethyl-benzophenon-oxim 1369
 2-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-oxim 1373
C₁₅H₁₅NO₃ *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin-äthylester 1111
C₁₅H₁₅N₃O₂ 4-Methoxy-benzophenon-semicarbazon 1243
 7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1255
 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1303
C₁₅H₁₅N₃O₃ 1-[1-Acetoxy-naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1133
[C₁₅H₁₅OS][⊕] Dimethyl-[4-benzoyl-phenyl]-sulfonium 1250
[C₁₅H₁₅OS]CH₃O₄S 1250
C₁₅H₁₆N₂O₂ 2-Äthylaminooxy-benzophenon-oxim 1232
C₁₅H₁₆O₂ 1-[1-Äthoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1145
 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) 1152
 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) 1153

- 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) 1153
- 2-Methyl-1-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1154
- 2-Methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1154
- 1-[2-Methoxy-6-methyl-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1155
- 8-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren 1155
- 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren 1155
- 6-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren 1156
- 7-Methoxy-2-oxo-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren 1156
- 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1) 1157
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(1) 1157
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1) 1157
- 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) 1158
- 1-Hydroxy-4-propyl-2-acetylnaphthalin 1158
- 7-Hydroxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren 1159
- 8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-2.3.4.4a.9.10-hexahydro-phenanthren 1160
- C₁₅H₁₇NO₂** 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(1)-oxim 1157
- 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4)-oxim 1158
- C₁₅H₁₇N₃O₂** 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazono-1146
- 7-Methoxy-3-semicarbazono-2.3.4.5-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1150
- 3-Hydroxy-1-allyl-2-phenylcyclopenten-(1)-on-(5)-semicarbazono 1150
- 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3)-semicarbazono 1152
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1)-semicarbazono 1153
- C₁₅H₁₈O₂** 3-Propyloxy-1-phenylcyclohexen-(3)-on-(5) 1030
- 3-Isopropyloxy-1-phenylcyclohexen-(3)-on-(5) 1030
- 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) 1036
- 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) 1037
- 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1038
- 9-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren 1040
- 10-Methoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren 1041
- 7-Methoxy-3-oxo-3a-methyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1043
- 2-Hydroxy-3-[cyclohexen-(1)-yl]-1-phenyl-propanon-(1) 1043
- 7.7-Dimethyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-norbornanon-(2) 1044
- 8-Hydroxy-2-oxo-4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1045
- 7-Hydroxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1046
- C₁₅H₁₉NO₂** 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4)-oxim 1037
- 10-Methoxy-4-hydroxyimino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren 1041
- C₁₅H₁₉N₃O₂** 3-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexadien-(3.5)-on-(2)-semicarbazono 1032
- 7-Hydroxy-9-semicarbazono-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1040
- C₁₅H₂₀O₂** Cyclohexyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton 865
- 2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd 873
- 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) 875
- 1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) 878
- 1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) 878
- 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-8-isopropyl-tetralin 880
- 1-[2-Hydroxy-phenyl]-nonen-(2)-on-(1) 880
- 1-[4-Hydroxy-3-cyclohexyl-phenyl]-propanon-(1) 881
- 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1) 881
- 9-Hydroxy-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthanoindenon-(8) und 8-Hydroxy-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthanoindenon-(9) 882

- 8-Hydroxy-7-oxo-4a.5.6.8a-tetramethyl-1.4.4a.7.8.8a-hexahydro-1.4-methano-naphthalin vgl. 882
- C₁₅H₂₁NO₂** 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-oxim 876
- 9-Hydroxy-8-hydroxyimino-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden oder 8-Hydroxy-9-hydroxyimino-4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-inden vgl. 882
- C₁₅H₂₁N₃O₂** 2-Methyl-6-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(5)-on-(4)-semicarbazon 862
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-cycloheptanon-(2)-semicarbazon 865
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan-carbaldehyd-(1)-semicarbazon 866
- 1-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexanon-(2)-semicarbazon 866
- 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(2)-semicarbazon 867
- 1-[4-Methoxy-phenäthyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazon 868
- 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-semicarbazon 868
- 1-Cyclopentyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon 869
- 1-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propanon-(1)-semicarbazon 871
- 7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-8-äthyl-tetralin 871
- 6-Methoxy-4-semicarbazono-5-methyl-8-äthyl-tetralin 872
- 1-[4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon 875
- 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-äthanon-(1)-semicarbazon 877
- 2-Hydroxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd-semicarbazon 878
- C₁₅H₂₄** Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄ oder C₁₄H₂₂ aus 1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2) vgl. 878

C₁₆-Gruppe

- C₁₆H₁₀Br₂O₂** 2-Hydroxy-1.2-bis-[4-brom-phenyl]-butin-(3)-on-(1) 1560
- C₁₆H₁₀Cl₆O₂** 3-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-butanon-(1) 1377

- 2.4.6-Trichlor-benzoesäure-[1-methyl-1-(2.4.6-trichlor-phenyl)-äthylester] vgl. 1377
- C₁₆H₁₂BrNO₄** α -Brom-3'-nitro-4-methoxy-chalkon 1467
- C₁₆H₁₂Br₂O₂** 5.4'-Dibrom-2-methoxy-chalkon 1461
5. α -Dibrom-2-methoxy-chalkon 1461
- 3.5-Dibrom-2-hydroxy-4'-methyl-chalkon 1490
- 3.5-Dibrom-4-hydroxy-4'-methyl-chalkon 1493
- C₁₆H₁₂Br₄O₂** 1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1343
- C₁₆H₁₂Cl₂O₂** 1.8-Dichlor-10-äthoxy-anthron und 1.8-Dichlor-10-äthoxy-anthrol-(9) 1454
- 4.5-Dichlor-10-äthoxy-anthron und 4.5-Dichlor-10-äthoxy-anthrol-(9) 1454
- 2.4-Dichlor-4'-methoxy-chalkon 1474
- C₁₆H₁₂O₂** 2-Allyloxy-fluorennon-(9) 1446
- 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(1)-on-(3) 1557
- 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) 1557
- 3-Methoxy-2-phenyl-indenon-(1) 1557
- 2-Methoxy-3-phenyl-indenon-(1) 1558
- 2-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(1) 1558
- 3-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) 1559
- 10-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(9) 1560
- 11-Hydroxy-5-oxo-5.6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten vgl. 1562
- 6-Hydroxy-1-acetyl-phenanthren und 6-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren 1563
- 1-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren 1564
- 7-Hydroxy-2-acetyl-phenanthren und 7-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren 1565
- 4-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren 1566
- 6-Hydroxy-3-acetyl-phenanthren 1566
- 10-Hydroxy-9-acetyl-phenanthren 1568
- C₁₆H₁₂O₃** 10-Acetoxy-anthron 1452
- 2-Acetoxy-1-acetyl-acenaphthylen 1455
- 10-Hydroperoxy-10-vinyl-anthron und 9-Vinyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxo-anthracenol-(10) 1562
- C₁₆H₁₈BrO₂** 5-Brom-2-methoxy-chalkon 1458
- α -Brom-2-methoxy-chalkon 1459
- α -Brom-3-methoxy-chalkon 1463
- 4'-Brom-4-methoxy-chalkon 1466

- α -Brom-4-methoxy-chalkon 1466
 4-Brom-4'-methoxy-chalkon 1474
 β -Brom-4'-methoxy-chalkon 1474
 α -Brom-4'-methoxy-chalkon 1475
 2'-Brom- α -methoxy-chalkon 1480
 5-Brom-2-hydroxy-4'-methyl-chalkon 1489
C₁₆H₁₃Br₂NO₄ 2,3-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1342
 1,2-Dibrom-3-[3-nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1346
C₁₆H₁₃Br₃O₂ 2,3-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1342
 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1343
 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1345
 1,2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1346
C₁₆H₁₃ClO₂ 2'-Chlor-4-methoxy-chalkon 1465
 2-Chlor- β -methoxy-chalkon 1478
C₁₆H₁₃ClO₃ Chloressigsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
C₁₆H₁₃NO₂ 2-Methoxy-3-phenyl-indenon-(1)-oxim 1558
 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1564
C₁₆H₁₃NO₄ 3'-Nitro-4-methoxy-chalkon 1467
 3-Nitro-4'-methoxy-chalkon 1476
C₁₆H₁₃NO₅ 4'-Nitro- α -acetoxy-desoxybenzoin 1289
 4-Nitro- α -acetoxy-desoxybenzoin vgl. 1289
C₁₆H₁₄BrNO₂ β -Brom-4'-methoxy-chalkon-oxim 1475
 α -Brom-4'-methoxy-chalkon-oxim 1475
C₁₆H₁₄BrNO₄ 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1350
 2-Brom-1-methoxy-3-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-propanon-(3) 1350
C₁₆H₁₄Br₂O₂ 2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1340
 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1343
 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[3-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1344
 1,2-Dibrom-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1346
 2-Brom-3-methoxy-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-propanon-(1) 1349
C₁₆H₁₄Cl₂O₂ 3',5'-Dichlor-4'-hydroxy-2,4,6-trimethyl-benzophenon 1389
C₁₆H₁₄N₂O₆ 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-propanon-(3) 1382
C₁₆H₁₄O₂ 1,9-Dimethoxy-anthracen vgl. 1449
 2-Methoxy-chalkon 1456
 3-Methoxy-chalkon 1463
 4-Methoxy-chalkon 1464
 2'-Methoxy-chalkon 1468
 3'-Methoxy-chalkon 1471
 4'-Methoxy-chalkon 1472
 β -Methoxy-chalkon 1476
 α -Methoxy-chalkon 1480
 3-Methoxy-2,3-diphenyl-acrylaldehyd 1481
 3-Methoxy-1,2-diphenyl-propen-(2)-on-(1) 1481
 3-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd 1481
 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3) 1482
 2-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3) 1482
 1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3) 1483
 5-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3) vgl. 1483
 7-Methoxy-9,10-dihydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) 1486
 1-Oxo-2-methoxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1486
 4-Oxo-3-methoxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1486
 3-Methoxy-1,2-dimethyl-fluorenon-(9) 1487
 3-Methoxy-1,4-dimethyl-fluorenon-(9) 1488
 3-Hydroxy-1,4-diphenyl-buten-(1)-on-(4) 1488
 2-Hydroxy-4'-methyl-chalkon 1489
 1-Methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) 1495
 1-Hydroxy-3-äthyl-anthron und 2-Äthyl-anthracendiol-(4,10) 1496
 10-Hydroxy-10-äthyl-anthron 1497
 7-Hydroxy-2-acetyl-9,10-dihydro-phenanthren 1499
 2-Hydroxy-3-acetyl-9,10-dihydro-phenanthren 1501
 2-Hydroxy-1-propyl-fluorenon-(9) und 2-Hydroxy-3-propyl-fluorenon-(9) 1501
C₁₆H₁₄O₃ 4-Acetoxy-desoxybenzoin 1260
 α -Acetoxy-desoxybenzoin 1281
 6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon 1295

- 2-Acetoxy-4-methyl-benzophenon 1300
Essigsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1304
- 9-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen 1333
- 7-Acetoxy-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1334
- 9-Acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1338
- 10-Hydroperoxy-10-äthyl-anthron und 10-Hydroxy-9-äthyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxo-anthracen 1497
- $C_{16}H_{14}O_3S$ 3-*p*-Tolylsulfon-1-phenyl-propen-(2)-on-(1) 806
[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure 1291
[2-Methyl-4-benzoyl-phenylmercapto]-essigsäure 1294
- $C_{16}H_{14}O_4$ [4-Benzoyl-phenoxy]-essigsäure-methylester 1240
- $C_{16}H_{15}BrO_2$ 3-Brom-4-äthoxy-desoxybenzoin 1265
 α -Brom-4-äthoxy-desoxybenzoin 1266
- $C_{16}H_{15}ClO_2$ 3-Chlor-4-äthoxy-desoxybenzoin 1262
5-Chlor-6-methoxy-3-methyl-desoxybenzoin 1364
- $C_{16}H_{15}NO_2$ 2-Methoxy-chalkon-oxim 1457
3-Methoxy-chalkon-oxim 1463
2'-Methoxy-chalkon-oxim 1469
3'-Methoxy-chalkon-oxim 1471
4'-Methoxy-chalkon-oxim 1473
1-[4-Methoxy-phenyl]-indanon-(3)-oxim 1483
5-Methoxy-1-phenyl-indanon-(3)-oxim vgl. 1483
- $C_{16}H_{15}NO_3$ Benzoin-[O-acetyl-oxim] 1284
6-Hydroxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim] 1297
- $C_{16}H_{15}NO_3S$ [2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure 1291
- $C_{16}H_{15}NO_4$ 4'-Nitro-4-methoxy-2-methyl-desoxybenzoin 1361
1-Nitro-4-phenyl-2-[3-hydroxy-phenyl]-butanon-(4) 1376
1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1381
- $C_{16}H_{15}NO_5$ *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glutaminsäure 1112
- $C_{16}H_{15}N_3O_2$ 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3)-semicarbazon 1482
- $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Dioxim $C_{16}H_{16}N_2O_3$ aus 3'-Methoxy-chalkon vgl. 1471
- $C_{16}H_{16}N_2O_4$ 4'-Nitro-4-methoxy-2-methyl-desoxybenzoin-oxim 1361
- $C_{16}H_{16}OS$ 2-Methylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1348
2-Benzylmercapto-1-phenyl-propanon-(1) vgl. 1348
[1-Phenyl-vinyl]-[α -methylmercapto-benzyl]-äther vgl. 1348
3-Methylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1352
- $C_{16}H_{16}O_2$ 2-Propyloxy-benzophenon 1228
2-Isopropyloxy-benzophenon 1228
4-Propyloxy-benzophenon 1239
2-Äthoxy-desoxybenzoin 1256
4-Äthoxy-desoxybenzoin 1258
2'-Äthoxy-desoxybenzoin 1268
4'-Äthoxy-desoxybenzoin 1270
 α -Äthoxy-desoxybenzoin 1279
4'-Äthoxy-4-methyl-benzophenon 1301
3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1340
3-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1342
3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1345
2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1357
3-Methoxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) 1360
4-Methoxy-2-methyl-desoxybenzoin 1360
4-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin 1362
6-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin 1363
4'-Methoxy-4-methyl-desoxybenzoin 1364
6-Methoxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol 1368
4-Methoxy-3-benzyl-1-acetyl-benzol 1368
6-Methoxy-3.4-dimethyl-benzophenon 1369
1-[5-Methoxy-biphenyl-(2)]-propanon-(1) 1370
1-[6-Methoxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) 1371
1-[4'-Methoxy-biphenyl-(4)]-propanon-(1) 1371
2-Methoxy-5-oxo-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1372
2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) 1373
7-Methoxy-4-oxo-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1373
10-Methoxy-8-oxo-2-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1373
7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1374
9-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1374
7-Methoxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1375

- 1-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2) 1375
 3-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2) 1375
 3-Hydroxy-1.3-diphenyl-butanon-(1) 1376
 1-Phenyl-3-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-propanon-(3) 1377
 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-butanon-(1) 1383
 4-Hydroxy-3-acetyl-bibenzyl 1384
 4'-Hydroxy-2'.6'-dimethyl-desoxybenzoin 1385
 2.2'-Dimethyl-benzoin 1386
 4.4'-Dimethyl-benzoin 1387
 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) 1388
 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) 1388
 6'-Hydroxy-2.6.3'-trimethyl-benzophenon 1390
 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-butanon-(1) 1390
 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-butanon-(1) 1390
 1-Methyl-2-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) 1390
 2-Hydroxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1392
 7-Hydroxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1393
C₁₆H₁₆O₃ 1-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-butanon-(3) 1152
C₁₆H₁₆O₃S 2-Methylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1348
 2-Benzylsulfon-1-phenyl-propanon-(1) vgl. 1348
 3-Methylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1352
C₁₆H₁₇BrO₂ 1-[4-Brom-1-propyloxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1147
C₁₆H₁₇NO 9-Hydroxy-1-äthylimino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen 1334
C₁₆H₁₇NO₂ 2-Propyloxy-benzophenon-oxim 1231
 2-Isopropyloxy-benzophenon-oxim 1231
 4'-Äthoxy-desoxybenzoin-oxim 1271
 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-methyl-oxim] 1297
 2-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-oxim 1373
C₁₆H₁₇NO₃ *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-valin 1112
C₁₆H₁₇NO₃S *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-methionin 1112
C₁₆H₁₇N₃O₂ 2-Äthoxy-benzophenon-semicarbazon 1232
 2-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1256
 3-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1257
 4-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1262
 2'-Methoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1268
 Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-acetaldehyd-semicarbazon 1292
 Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-acetaldehyd-semicarbazon 1292
 7-Methoxy-4-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1335
 10-Methoxy-4-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1336
 8-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1337
 7-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1337
 6-Methoxy-1-semicarbazono-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1338
 4-Methoxy-7-semicarbazono-7.8.9.10-tetrahydro-cyclohepta[*de*]naphthalin 1339
 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)-semicarbazon 1347
 3-Hydroxy-1.3-diphenyl-propanon-(1)-semicarbazon 1349
 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-aceton-semicarbazon 1356
 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-aceton-semicarbazon 1367
 Hydroxy-phenyl-*p*-tolyl-acetaldehyd-semicarbazon 1367
 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(3)-semicarbazon 1372
[C₁₆H₁₇OS][⊕] Dimethyl-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfonium 1290
 Dimethyl-[4-methyl-2-benzoyl-phenyl]-sulfonium 1299
[C₁₆H₁₇OS]CH₃O₄S 1299
 Dimethyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1331
[C₁₆H₁₇OS]Br 1331
[C₁₆H₁₇OS]₂SO₄ 1331
[C₁₆H₁₇OS]NO₃ 1331
C₁₆H₁₈O₂ 1-[1-Äthoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(1) 1153
 2-Methyl-4-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) 1158
 6-Methoxy-1-oxo-2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin 1159

- 3-[4-Methoxy-benzyliden]-
bicyclo[3.2.1]octanon-(2) 1159
- 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-
1.2.3.4.9.10-hexahydro-
phenanthren 1159
- 8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-
2.3.4.4a.9.10-hexahydro-
phenanthren 1160
- 3-Hydroxy-1.2.4.5-tetramethyl-
3-phenyl-cyclohexadien-(1.4)-
on-(6) 1161
- 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-
hexanon-(1) 1161
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
hexanon-(1) 1161
- $C_{16}H_{18}O_3$ Benzoin-dimethylacetal 1282
- $C_{16}H_{18}O_5S_2$ s. bei $[C_{15}H_{15}OS]^{\oplus}$
- $C_{16}H_{19}BrO_2$ 1-Brom-8-methoxy-2-oxo-
4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-
octahydro-phenanthren 1046
- $C_{16}H_{19}NO_2$ 6-Methoxy-1-hydroxyimino-
2-[cyclopenten-(2)-yl]-tetralin
1159
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
hexanon-(1)-oxim 1161
- $C_{16}H_{19}N_3O_2$ 7-Methoxy-1-semicarbazono-
1.2.3.4.9.10-hexahydro-
phenanthren 1156
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
pentanon-(1)-semicarbazon 1157
- 2-Methyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-
butanon-(4)-semicarbazon 1158
- $C_{16}H_{20}O_2$ 3-Butyloxy-1-phenyl-
cyclohexen-(3)-on-(5) 1030
- 1-[4-Äthoxy-phenyl]-2-cyclohexyliden-
äthanon-(1) 1037
- 10-Äthoxy-1-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-
octahydro-phenanthren 1041
- 10-Äthoxy-4-oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-
octahydro-phenanthren 1041
- 2-[Cyclopenten-(2)-yl]-1-[4-methoxy-
phenyl]-butanon-(1) 1043
- 6-Methoxy-1-oxo-2-cyclopentyl-
tetralin 1044
- 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren 1044
- 8-Methoxy-2-oxo-4a-methyl-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren 1045
- 7-Methoxy-3-oxo-3a.6-dimethyl-
2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin
1047
- 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-
norbornanon-(3) 1047
- 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-phenyl-
norbornanon-(2) 1047
- 1.7.7-Trimethyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-
norbornanon-(2) 1048
- 7-Hydroxy-2-acetyl-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren 1048
- $C_{16}H_{20}O_3$ 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-
pentin-(3)-al-(5)-diäthylacetal
1028
- $C_{16}H_{20}O_4$ [2-Methyl-4-(2-oxo-1-methyl-
cyclohexyl)-phenoxy]-essigsäure
877
- $C_{16}H_{21}NO_2$ 10-Äthoxy-1-hydroxyimino-
1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-
phenanthren 1041
- 10-Äthoxy-4-hydroxyimino-
1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-
phenanthren 1042
- 6-Methoxy-1-hydroxyimino-
2-cyclopentyl-tetralin 1044
- $C_{16}H_{21}N_3O_2$ 2-[Cyclohexen-(1)-yl]-
1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2)-
semicarbazon 1036
- 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-
cyclohexanon-(4)-semicarbazon
1037
- 7-Methoxy-1-semicarbazono-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren 1039
- 9-Methoxy-1-semicarbazono-
1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-
phenanthren 1040
- $C_{16}H_{22}O_2$ 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-
8-*tert*-butyl-tetralin vgl. 841
- 1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-
cyclohexanon-(2) 876
- 2-Cyclopentyl-1-[4-methoxy-phenyl]-
butanon-(1) 882
- 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-
hepten-(4)-on-(3) 883
- 2.2-Dimethyl-5-*tert*-butyl-3-phenyl-
2.5-dihydro-furanol-(5) 883
- 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-
nonen-(2)-on-(1) 884
- 1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-
nonen-(2)-on-(1) 884
- 1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-
nonen-(2)-on-(1) 884
- 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-
butanon-(1) 885
- 1-[1-Methyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-
cyclohexyl]-propanon-(1) 885
- 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-
naphthyl-(1)]-hexanon-(1) 886
- 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-
naphthyl-(2)]-hexanon-(1) 887
- 1-[2-Hydroxy-3-propyl-
5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-
propanon-(1) 887

- C₁₆H₂₃NO₂** 2-[2-Diäthylamino-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd 819
 1-[4-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hexanon-(1)-oxim 886
 1-[1-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-hexanon-(1)-oxim 887
C₁₆H₂₃N₃O₂ 2-Pentyl-3-[4-methoxy-phenyl]-acrylaldehyd-semicarbazone 874
 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazone 876
 1-[3-(3-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazone 878
 1-[3-(4-Methoxy-phenyl)-propyl]-cyclopentanon-(2)-semicarbazone 879
 7-Methoxy-1-semicarbazono-5-methyl-8-isopropyl-tetralin 880
 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propanon-(1)-semicarbazone 881

C₁₇-Gruppe

- C₁₇H₉BrO₂** 3-Brom-8-hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1638
C₁₇H₉ClOS 2-Chlor-3-mercapto-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1632
C₁₇H₁₀BrNO₄ 6-Brom-4-nitro-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1607
C₁₇H₁₀Br₂O₂ 4.6-Dibrom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1606
 4.5-Dibrom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1612
C₁₇H₁₀Br₄O Verbindung C₁₇H₁₀Br₄O aus 1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1574
C₁₇H₁₀Cl₂O₂ [2.5-Dichlor-phenyl]-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton 1608
C₁₇H₁₀N₂O₆ 4-[2.4-Dinitro-phenoxy]-naphthaldehyd-(1) 1115
C₁₇H₁₀OSe 3-Hydroseleno-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1632
C₁₇H₁₀OTe 3-Hydrotelluro-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1636
C₁₇H₁₀O₂ 5-Hydroxy-11-oxo-11*H*-benzo[a]fluoren 1627
 5-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benzo[c]^e-fluoren 1627
 6-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benzo[c]^e-fluoren 1628
 1-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]^e-anthracen 1628
 2-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]^e-anthracen 1629
 3-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]^e-anthracen 1629
 4-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]^e-anthracen 1637
 6-Hydroxy-7-oxo-7*H*-benz[de]^e-anthracen 1638
C₁₇H₁₁BrO₂ 4-Brom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1605
 6-Brom-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1606
 4-Brom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1611
 5-Brom-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1611
C₁₇H₁₁Br₂NO₄ 5-[4-Nitro-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1571
C₁₇H₁₁Br₃O₂ 5-[4-Brom-phenyl]-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1570
C₁₇H₁₁ClO₂ 3-Hydroxy-4-oxo-1-[4-chlor-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin 1609
C₁₇H₁₁IO₂ [2-Jod-phenyl]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton 1607
C₁₇H₁₁NO₄ 4-Nitro-2-hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1607
 3-Hydroxy-4-oxo-1-[3-nitro-benzyliden]-1.4-dihydro-naphthalin 1610
 4-Nitro-1-hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1612
C₁₇H₁₂Br₂O₂ 5-Phenyl-1-[3.5-dibrom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1570
C₁₇H₁₂Br₂O₃ 5.4'-Dibrom-2-acetoxy-chalkon 1461
C₁₇H₁₂Br₄O₃ 1.2-Dibrom-3-[4-brom-phenyl]-1-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3) 1344
C₁₇H₁₂N₂O 1-[α-Diazo-benzyl]-naphthol-(2) 1605
C₁₇H₁₂O₂ 2-Hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1604
 4-Hydroxy-1-benzoyl-naphthalin 1608
 3-Hydroxy-4-oxo-1-benzyliden-1.4-dihydro-naphthalin 1609
 1-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1610
 3-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1612
 6-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1613
 [4-Hydroxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-keton 1614
 11-Hydroxy-17-oxo-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1614
 Verbindung C₁₇H₁₂O₂ s. bei 1-Hydroxy-2-benzoyl-naphthalin 1610

- C₁₇H₁₂O₃** 3-Acetoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4) 1559
- C₁₇H₁₃BrO₂** 3-Methoxy-9-bromacetyl-phenanthren 1568
- 5-Phenyl-1-[5-brom-2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1570
- 5-Brom-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1575
- C₁₇H₁₃ClO** Verbindung C₁₇H₁₃ClO aus 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1574
- C₁₇H₁₃ClO₂** 5-[3-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1572
- 5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1572
- 5-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1575
- C₁₇H₁₃NO₂** Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-oxim 1611
- 11-Hydroxy-17-hydroxyimino-16.17-dihydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren 1615
- C₁₇H₁₃NO₄** 3-[4-Nitro-benzyloxy]-2-methyl-indenon-(1) 1025
- C₁₇H₁₄BrClO₂** α -Chlor-3-brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1493
- 3-Chlor- α -brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1493
- C₁₇H₁₄Br₂O₂** 5. α -Dibrom-2-methoxy-4'-methyl-chalkon 1491
3. α -Dibrom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1494
- C₁₇H₁₄Cl₂O₂** 3. α -Dichlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1492
- 5.8-Dichlor-10-methoxy-1.4-dimethyl-anthron und 5.8-Dichlor-10-methoxy-1.4-dimethyl-anthrol-(9) 1498
- C₁₇H₁₄N₂O** Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-hydrazon 1605
- C₁₇H₁₄O₂** 3-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propin-(2)-on-(1) 1557
- 2-[2-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) 1561
- 2-[3-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) 1561
- 2-[4-Methoxy-benzyliden]-indanon-(1) 1561
- 2-Methoxy-1-acetyl-phenanthren 1563
- 2-Methoxy-x-acetyl-phenanthren vgl. 1563
- 4-Methoxy-1-acetyl-phenanthren 1563
- 6-Methoxy-1-acetyl-phenanthren und 6-Methoxy-2-acetyl-phenanthren 1564
- 1-Methoxy-2-acetyl-phenanthren 1564
- 7-Methoxy-2-acetyl-phenanthren und 7-Methoxy-3-acetyl-phenanthren 1565
- 4-Methoxy-3-acetyl-phenanthren 1566
- 6-Methoxy-3-acetyl-phenanthren 1566
- 3-Methoxy-9-acetyl-phenanthren 1568
- 10-Methoxy-9-acetyl-phenanthren 1569
- 9-Methoxyacetyl-phenanthren 1569
- 3-Hydroxy-1.5-diphenyl-pentin-(1)-on-(5) 1569
- 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-on-(1) 1569
- 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1570
- 4-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) 1573
- 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1573
- 4-Hydroxy-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) vgl. 1576
- 1-[1-Hydroxy-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) 1578
- 3-Hydroxy-17-oxo-12.15.16.17-tetrahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren 1579
- C₁₇H₁₄O₃** Acrylsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1313
- α -Acetoxy-chalkon 1480
- 10-Acetoxy-2-methyl-anthron und 10-Acetoxy-2-methyl-anthrol-(9) 1484
- 3-Acetoxy-1.2-dimethyl-fluorenon-(9) 1487
- 3-Acetoxy-1.4-dimethyl-fluorenon-(9) 1488
- 10-Hydroperoxy-10-propenyl-anthron und 10-Hydroxy-9-propenyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxyanthracen 1577
- C₁₇H₁₄O₄** β -Methoxycarbonyloxy-chalkon 1477
- C₁₇H₁₅BrCl₂O₂** 1.2-Dichlor-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolylpropanon-(3) 1379
- 2-Chlor-1-brom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolylpropanon-(3) 1379
- C₁₇H₁₅BrO₂** 4'-Brom- β -äthoxy-chalkon 1478
- α -Brom- β -äthoxy-chalkon 1479
- α -Brom-4'-methoxy-4-methyl-chalkon 1489
- 5-Brom-2-methoxy-4'-methyl-chalkon 1489
- 3-Brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1493
- α -Brom-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1493
- 1-Methyl-2-[5-brom-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) 1496

- 1-Brom-2-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1506
- $C_{17}H_{15}Br_2ClO_2$ 2-Chlor-1-brom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1380
- 1.2-Dibrom-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1381
- $C_{17}H_{15}Br_2NO_4$ 4.5-Dibrom-1-hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-pentanon-(3) 1395
- $C_{17}H_{15}Br_2O_2$ 1.2-Dibrom-1-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1377
- 1.2-Dibrom-1-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1381
- $C_{17}H_{15}ClO_2$ 2-Chlor- β -äthoxy-chalkon 1478
- 3-Chlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1492
- α -Chlor-4-methoxy-4'-methyl-chalkon 1492
- 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) 1495
- 7-Methoxy-2-chloracetyl-9.10-dihydro-phenanthren 1500
- 2-Chlor-1-hydroxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1505
- $C_{17}H_{15}Cl_3O_2$ 1.2-Dichlor-1-[3-chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1378
- $C_{17}H_{15}NO_2$ 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-äthanon-(1)-oxim 1563
- 1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1564
- $C_{17}H_{15}NO_4$ 1-Hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3) 1502
- $C_{17}H_{15}NO_5$ 6-Nitro-2-methyl-2'-acetoxyacetyl-biphenyl 1372
- $C_{17}H_{15}N_3O_2$ 2-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon 1559
- 3-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(4)-semicarbazon 1560
- 10-Methoxy-phenanthren-carbaldehyd-(9)-semicarbazon 1560
- $C_{17}H_{16}BrClO_2$ 2-Chlor-1-brom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1379
- 8-Chlor-7-methoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1394
- $C_{17}H_{16}Br_2O_2$ 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-propanon-(1) 1341
- 1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1379
- 2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(1) 1382
- $C_{17}H_{16}Cl_2O_2$ 1.2-Dichlor-1-[4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1378
- $C_{17}H_{16}O_2$ 4'-Äthoxy-chalkon 1473
- β -Äthoxy-chalkon 1477
- 4'-Methoxy-4-methyl-chalkon 1488
- 4-Methoxy-4'-methyl-chalkon 1491
- β -Methoxy-4'-methyl-chalkon 1494
- 8-Methoxy-4-oxo-5-phenyl-tetralin 1494
- 1-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-tetralin 1495
- 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5) 1495
- 10-Methoxy-1.3-dimethyl-anthron und 10-Methoxy-1.3-dimethyl-anthrol-(9) 1497
- 10-Methoxy-2.4-dimethyl-anthron und 10-Methoxy-2.4-dimethyl-anthrol-(9) 1498
- 10-Methoxy-1.4-dimethyl-anthron und 10-Methoxy-1.4-dimethyl-anthrol-(9) 1498
- 7-Methoxy-2.3-dimethyl-anthron und 7-Methoxy-2.3-dimethyl-anthrol-(9) 1499
- 10-Methoxy-2.3-dimethyl-anthron und 10-Methoxy-2.3-dimethyl-anthrol-(9) 1499
- 7-Methoxy-2-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren 1500
- 2-Methoxy-3-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren 1501
- 5-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-penten-(1)-on-(3) 1502
- 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-penten-(4)-on-(3) 1503
- 3-Hydroxy-1.1-dimethyl-3-phenyl-indanon-(2) 1507
- 1-Hydroxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3) 1507
- 5-Hydroxy-11-oxo-5-methyl-5.6.11.12-tetrahydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten und 11-Hydroxy-5-methyl-5.6.11.12-tetrahydro-5.11-epoxy-dibenzo[*a,e*]cycloocten 1507
- 10-Hydroxy-10-propyl-anthron 1507
- 1-[7-Hydroxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) 1508
- 3-Hydroxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1509
- $C_{17}H_{16}O_2S$ Thioessigsäure-*S*-[3-oxo-1.3-diphenyl-propylester] 1354

- C₁₇H₁₆O₃** Propionsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
 3-Phenyl-1-[2-acetoxy-phenyl]-propanon-(3) 1343
 1-Acetoxy-1.3-diphenyl-aceton 1356
 1-Acetoxy-1.1-diphenyl-aceton vgl. 1366
 2-Acetoxy-1.2-diphenyl-propanon-(1) vgl. 1366
 6-Acetoxy-3.4-dimethyl-benzophenon 1369
 10-Hydroperoxy-10-propyl-anthron und 10-Hydroxy-9-propyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen 1508
- C₁₇H₁₆O₃S** 3-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-propionsäure 1291
 [3-Oxo-1.3-diphenyl-propylmercapto]-essigsäure 1354
 [2-Oxo-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthylmercapto]-essigsäure 1366
- C₁₇H₁₆O₄** Kohlensäure-äthylester-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester] 1281
 Milchsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1323
- C₁₇H₁₇BrO₂** 2-[4-Brom-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1382
 2-Methoxy-1-bromacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1392
 7-Methoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1394
 3-Brom-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1399
 4-Brom-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1400
- C₁₇H₁₇ClO₂** 1-Methyl-2-[5-chlor-6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) 1391
 7-Methoxy-2-chloracetyl-1.2.9.10-tetrahydro-phenanthren 1392
 8-Chlor-7-methoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1393
 7-Methoxy-9-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1393
- C₁₇H₁₇NO₂** 1-Hydroxyimino-2-[4-methoxy-phenyl]-tetralin 1495
 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1500
- C₁₇H₁₇NO₃** Benzoin-[O-propionyl-oxim] 1284
 6-Methoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim] 1298
 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-oxim] 1359
- C₁₇H₁₇NO₄** [4-Benzoyl-phenoxyl]-essigsäure-[2-hydroxy-äthylamid] 1240
 3'-Nitro-4-butyloxy-benzophenon 1247
 1-Nitro-4-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(4) 1376
 4-Nitro-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1376
 2-[4-Nitro-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1382
 1-Hydroxy-1-[2-nitro-phenyl]-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1395
 3-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1400
 4-Nitro-6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1400
- C₁₇H₁₇N₃O₂** 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(3)-semicarbazon 1482
 3-Hydroxy-1.4-diphenyl-buten-(1)-on-(4)-semicarbazon vgl. 1488
- C₁₇H₁₇N₃O₃S** [2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthylmercapto]-essigsäure 1291
- C₁₇H₁₈N₂O** 2'-Hydroxy-chalkon-[2-amino-äthylimin] 1469
- C₁₇H₁₈OS** 3-Äthylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1352
 4-Methylmercapto-1.2-diphenyl-butanon-(1) 1383
- C₁₇H₁₈O₂** 2-Butyloxy-benzophenon 1228
 2-Isobutyloxy-benzophenon 1228
 4-Butyloxy-benzophenon 1239
 4-Propyloxy-desoxybenzoin 1258
 4-Isopropyloxy-desoxybenzoin 1259
 4'-Propyloxy-desoxybenzoin 1270
 4-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin 1362
 6-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin 1364
 1-Äthoxy-1.1-diphenyl-aceton 1367
 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1384
 4-Methoxy-2.6-dimethyl-desoxybenzoin 1385
 4-Methoxy-2.2'-dimethyl-desoxybenzoin 1386
 4-Methoxy-2.4'-dimethyl-desoxybenzoin 1386
 6-Methoxy-3.4-dimethyl-desoxybenzoin 1386
 1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(2) 1387
 1-[4-Methoxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) 1388
 2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon 1389
 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon 1389

- 4'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-benzophenon 1389
- 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5) 1390
- 2-Methoxy-1-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1392
- 7-Methoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1393
- 7-Methoxy-4-oxo-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1394
- 1-Phenyl-3-[4-hydroxy-3-acetyl-phenyl]-propan 1395
- 2-Hydroxy-1.2-di-*p*-tolyl-propanon-(1) 1396
- 1-[4-Hydroxy-bibenzyl-(3)]-propanon-(1) 1396
- 2.4.6-Trimethyl-benzoin 1397
- 2'.4'.6'-Trimethyl-benzoin 1397
- 1-[6-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1) 1398
- 1-[4-Hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(1) 1398
- 2.4.6-Trimethyl-stilbendiol-(α,α') 1398
- 4-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1399
- 6-Hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon 1399
- 4-Hydroxy-3-methyl-6-isopropyl-benzophenon 1400
- 6'-Hydroxy-2.4.6.3'-tetramethyl-benzophenon 1401
- 1.3-Dimethyl-5-[4-hydroxy-3.5-dimethyl-benzyliden]-cyclohexadien-(3.6)-on-(2) 1402
- 1-[2-Hydroxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1) 1402
- 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1) 1402
- 2-Methyl-4-[6-hydroxy-biphenyl-(3)]-butanon-(4) 1402
- 2'-[α -Hydroxy-isopropyl]-2-acetyl-biphenyl 1403
- 3-Hydroxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1403
- C₁₇H₁₉BrO₂** 5-Brom-3-methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(4) 1162
- C₁₇H₁₉NO** 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-imin 1384
- C₁₇H₁₉NO₂** 2-[2-Dimethylamino-äthoxy]-benzophenon 1229
- 2-Butyloxy-benzophenon-oxim 1231
- 2-Isobutyloxy-benzophenon-oxim 1232
- 4-Propyloxy-desoxybenzoin-oxim 1261
- 4-Isopropyloxy-desoxybenzoin-oxim 1261
- 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-oxim 1384
- 2-Hydroxy-1.2-di-*p*-tolyl-propanon-(1)-oxim 1396
- C₁₇H₁₉NO₃** *N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-glycin-butylester 1111
- N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-leucin 1112
- N*-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-isoleucin 1112
- C₁₇H₁₉N₃O₂** 2-Propyloxy-benzophenon-semicarbazon 1232
- 2-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1257
- 4-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1262
- 2'-Äthoxy-desoxybenzoin-semicarbazon 1268
- 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3)-semicarbazon 1345
- 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-semicarbazon 1358
- 4-Methoxy-2-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1360
- 4-Methoxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1363
- 1-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2)-semicarbazon 1375
- 3-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(2)-semicarbazon 1375
- [C₁₇H₁₉OS][⊕]** Methyl-äthyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1331
- [C₁₇H₁₉OS]Br** 1331
- [C₁₇H₁₉OS]HSO₄** 1331
- [C₁₇H₁₉OS]NO₃** 1331
- C₁₇H₂₆N₄O₃** *N* α -[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-arginin 1113
- C₁₇H₂₆O₂** 3-Methyl-1-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-pentanon-(4) 1162
- 2-Methyl-5-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-pentanon-(5) 1162
- 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-heptanon-(1) 1162
- 4-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentanon-(3) 1163
- 2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyliden-norpinanon-(3) 1163
- 3-Hydroxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1165
- 3-Hydroxy-17-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1166

- $C_{17}H_{20}O_5S_2$ s. bei $[C_{16}H_{17}OS]^{\oplus}$
 $C_{17}H_{21}ClO_2$ 7-Methoxy-2-chloracetyl-
 1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
 phenanthren 1048
 $C_{17}H_{21}NO_3$ 10-Methoxy-4-acetoxyimino-
 1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-
 phenanthren 1042
 $C_{17}H_{21}N_3O_2$ 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-
 hexanon-(1)-semicarbazone 1161
 $C_{17}H_{22}O_2$ 7-Methoxy-2-acetyl-
 1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
 phenanthren vgl. 1048
 1-Oxo-2-[α -hydroxy-benzyl]-decalin
 1049
 2-Hydroxy-2.6.6-trimethyl-4-benzyl-
 norpinanon-(3) 1050
 2-Hydroxy-7.7-dimethyl-1-phenacyl-
 norbornan 1050
 $C_{17}H_{22}O_2$ 1-[4-Acetoxy-3-cyclohexyl-
 phenyl]-propanon-(1) 881
 9-Acetoxy-8-oxo-4.5.6.7-tetramethyl-
 3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-äthano-
 inden oder 8-Acetoxy-9-oxo-
 4.5.6.7-tetramethyl-3a.4.7.7a-
 tetrahydro-4.7-äthano-inden
 vgl. 882
 $C_{17}H_{23}NO_2$ 2-[2-Hydroxy-7.7-dimethyl-
 norbornyl-(1)]-1-phenyl-
 äthanon-(1)-oxim 1050
 $C_{17}H_{24}O_2$ 2-Cyclohexyl-1-[4-methoxy-
 phenyl]-butanon-(1) 884
 2-[2-Methyl-cyclopentyl]-
 1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1)
 885
 7-Methoxy-1-oxo-5-methyl-2-äthyl-
 8-isopropyl-tetralin 887
 $C_{17}H_{25}NO_2$ 2-[β -Diäthylamino-
 isopropoxy]-3-allyl-
 benzaldehyd 819
 $C_{17}H_{25}NO_3$ 2-[3-Diäthylamino-2-hydroxy-
 propoxy]-3-allyl-benzaldehyd
 820
 $C_{17}H_{25}N_3O_2$ 1-[2-Äthoxy-äthyl]-1-phenyl-
 cyclohexanon-(2)-semicarbazone
 876
 6-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-5-phenyl-
 hepten-(4)-on-(3)-semicarbazone 884
 1-[4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-
 butanon-(1)-semicarbazone 885

C_{18} -Gruppe

- $C_{18}H_9Cl_3O_2$ 6.12.12-Trichlor-11-hydroxy-
 5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen
 und 6.6.12-Trichlor-5.11-dioxo-
 5.6.11.12-tetrahydro-naphthacen
 1641
 $C_{18}H_{10}Cl_2O_2$ 6.12-Dichlor-11-hydroxy-
 5-oxo-5.12-dihydro-naphthacen,
 6.12-Dichlor-naphthacendiol-(5.11),
 6.12-Dichlor-5.11-dioxo-
 5.5a.6.11-tetrahydro-naphthacen
 und 6.12-Dichlor-5.11-dioxo-
 5.6.11.12-tetrahydro-
 naphthacen 1640
 $C_{18}H_{12}OSe$ 3-Methylseleno-7-oxo-
 7H-benz[de]anthracen
 vgl. 1633
 $C_{18}H_{12}O_2$ 3-Methoxy-11-oxo-
 11H-benzo[b]fluoren 1627
 7-Methoxy-11-oxo-11H-benzo[a]_s
 fluoren 1627
 5-Methoxy-7-oxo-7H-benzo[c]_s
 fluoren 1628
 6-Methoxy-7-oxo-7H-benzo[c]_s
 fluoren 1628
 1-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]_s
 anthracen 1628
 2-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]_s
 anthracen 1629
 3-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]_s
 anthracen 1629
 11-Methoxy-7-oxo-7H-benz[de]_s
 anthracen 1639
 12-Hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-
 naphthacen 1639
 Naphthacendiol-(5.12) 1639
 11-Hydroxy-5-oxo-5.12-dihydro-
 naphthacen, Naphthacen_s
 diol-(5.11), 5.11-Dioxo-
 5.5a.6.11-tetrahydro-naphthacen
 und 5.11-Dioxo-5.6.11.12-tetrahydro-
 naphthacen 1640
 6-Hydroxy-7-oxo-10-methyl-
 7H-benzo[c]fluoren 1642
 1-Hydroxy-7-oxo-7.12-dihydro-
 pleiaden 1642
 6-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-
 7H-benz[de]anthracen 1643
 8-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-
 7H-benz[de]anthracen vgl. 1643
 3-Hydroxy-7-oxo-1-methyl-
 7H-benz[de]anthracen 1643
 3-Hydroxy-7-oxo-2-methyl-
 7H-benz[de]anthracen 1644
 $C_{18}H_{13}BrO_2$ Benzyl-[3-brom-4-hydroxy-
 naphthyl-(1)]-keton 1616
 Benzyl-[4-brom-1-hydroxy-
 naphthyl-(2)]-keton 1618
 Verbindung $C_{18}H_{13}BrO_2$ s. bei Benzyl-
 [3-brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton
 1616
 $C_{18}H_{13}BrO_3$ 6-Brom-11-acetoxy-5-oxo-
 5.6-dihydro-dibenzo[a,e]_s
 cycloocten 1562

- 12-Brom-11-acetoxy-5-oxo-5.6-dihydro-dibenzo[*a,e*]cycloocten
vgl. 1562
- 6-Acetoxy-3-bromacetyl-phenanthren 1567
- $C_{18}H_{13}NO_3S$ [4-Nitro-phenylmercapto-
methyl]-[naphthyl-(2)]-keton 1141
- $C_{18}H_{13}NO_4$ [3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-
[naphthyl-(1)]-keton 1609
- Benzyl-[4-nitro-1-hydroxy-
naphthyl-(2)]-keton 1618
- $C_{18}H_{13}NO_5S$ [4-Nitro-phenylsulfonmethyl]-
[naphthyl-(2)]-keton 1141
- $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ 5.5-Dibrom-1-methoxy-
1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-
on-(4) vgl. 1574
- 1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-phenyl]-
5-*p*-tolyl-pentadien-(1.4)-
on-(3) 1580
- $C_{18}H_{14}O_2$ 2-Methoxy-1-benzoyl-naphthalin
1604
- 4-Methoxy-1-benzoyl-naphthalin 1608
- [2-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-
keton 1609
- [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-
keton 1609
- 1-Methoxy-2-benzoyl-naphthalin 1610
- 6-Methoxy-2-benzoyl-naphthalin 1613
- [2-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-
keton 1613
- [4-Methoxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-
keton 1614
- 11-Methoxy-17-oxo-16.17-dihydro-
15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1614
- Benzyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-
keton 1615
- Benzyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-
keton 1616
- Benzyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-
keton 1617
- Benzyl-[6-hydroxy-naphthyl-(2)]-
keton 1618
- [4-Hydroxy-benzyl]-[naphthyl-(2)]-
keton 1618
- 2-Hydroxy-1-phenyl-2-[naphthyl-(2)]-
äthanon-(1) 1619
- p*-Tolyl-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-
keton 1619
- 11-Hydroxy-17-oxo-3-methyl-
16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]-
phenanthren 1619
- Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$ s. bei Benzyl-
[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton 1616
- Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$ s. bei Benzyl-
[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton 1617
- $C_{18}H_{14}O_3$ 11-Acetoxy-5-oxo-5.6-dihydro-
dibenzo[*a,e*]cycloocten 1562
- 6-Acetoxy-1-acetyl-phenanthren und
6-Acetoxy-2-acetyl-phenanthren
1564
- 7-Acetoxy-2-acetyl-phenanthren und
7-Acetoxy-3-acetyl-phenanthren
1565
- 2-Acetoxyacetyl-phenanthren 1565
- 6-Acetoxy-3-acetyl-phenanthren 1566
- 3-Acetoxyacetyl-phenanthren 1567
- 9-Acetoxyacetyl-phenanthren 1569
- $C_{18}H_{15}BrO_3$ 7-Acetoxy-2-bromacetyl-
9.10-dihydro-phenanthren 1501
- $C_{18}H_{15}ClO_2$ 5-[3-Chlor-phenyl]-
1-[4-methoxy-phenyl]-
pentadien-(1.4)-on-(3) 1572
- 5-[4-Chlor-phenyl]-1-[4-methoxy-
phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3)
1573
- $C_{18}H_{15}NO$ Phenyl-[2-hydroxy-
naphthyl-(1)]-keton-methylimin
1605
- Phenyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-
keton-imin 1605
- $C_{18}H_{15}NO_2$ [4-Hydroxy-benzyl]-
[naphthyl-(2)]-keton-oxim 1618
- Hydroxy-phenyl-[naphthyl-(1)]-
acetaldehyd-oxim 1619
- $C_{18}H_{16}Br_2O_2$ 3.5-Dibrom-2-äthoxy-
4'-methyl-chalkon 1490
- $C_{18}H_{16}O_2$ 17-Oxo-16-hydroxymethylen-
12.13.14.15.16.17-hexahydro-
11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
E III 7 4171
- 5-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-
pentadien-(1.4)-on-(3) 1571
- 1-Methoxy-1.2-diphenyl-
cyclopenten-(2)-on-(4) 1574
- 4-Methoxy-1.3-diphenyl-
cyclopenten-(3)-on-(2) 1576
- 1-Oxo-2-[2-methoxy-benzyliden]-
tetralin 1576
- 1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyliden]-
tetralin 1577
- 1-Methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-
indanon-(3) 1577
- 3-Äthyl-2-[4-methoxy-phenyl]-
indenon-(1) 1577
- 1-[4-Methoxy-phenanthryl-(1)]-
propanon-(1) 1578
- 1-[1-Methoxy-phenanthryl-(2)]-
propanon-(1) 1578
- 6-Methoxy-1-methyl-3-acetyl-
phenanthren 1579
- 3-Methoxy-17-oxo-12.15.16.17-
tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]-
phenanthren 1579
- 3-Hydroxy-1-methyl-2.3-diphenyl-
cyclopenten-(1)-on-(5) 1580
- 1-Hydroxy-4-oxo-2.3-dimethyl-
1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin
1581

- 10-[1-Hydroxy-buten-(2)-yl]-anthron 1582
- 8-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen 1583
- 3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren 1583
- 17-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren 1584
- $C_{18}H_{16}O_3$ 10-Acetoxy-1.3-dimethyl-anthron und 10-Acetoxy-1.3-dimethyl-anthrol-(9) 1498
- 7-Acetoxy-2-acetyl-9.10-dihydro-phenanthren 1500
- 10-Hydroperoxy-10-[buten-(1)-yl]-anthron und 10-Hydroxy-9-[buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen 1582
- $C_{18}H_{17}BrO_2$ 5-Brom-2-äthoxy-4'-methyl-chalkon 1490
- 2-Brom-1-äthoxy-2-methyl-1-phenyl-indanon-(3) 1496
- 4-Brom-2-hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5) und 4-Brom-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) 1511
- x*-Brom-3-hydroxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) vgl. 1523
- $C_{18}H_{17}BrO_3$ 2-Brom-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
- 7-Acetoxy-9-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1394
- $C_{18}H_{17}Br_3O_2$ 3.4.4-Tribrom-2-hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-pentanon-(5) und 3.4.4-Tribrom-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) 1405
- $C_{18}H_{17}Br_5O_2$ Verbindung $C_{18}H_{17}Br_5O_2$ aus 3.4.4-Tribrom-2-hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-pentanon-(5) oder 3.4.4-Tribrom-2.2-dimethyl-3.5-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) vgl. 1405
- $C_{18}H_{17}ClO_2$ 2-Chlor- β -propyloxy-chalkon 1478
- 2-Chlor-1-methoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1505
- $C_{18}H_{17}FO_3$ 2-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
- 3-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] und 4-Fluor-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
- $C_{18}H_{17}NO_2$ 1-Methoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-oxim 1575
- 8-Hydroxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen 1583
- $C_{18}H_{17}NO_3$ 4'-Methoxy-chalkon-[O-acetyl-oxim] 1474
- $C_{18}H_{17}NO_4$ 6-Acetoxy-3-methyl-benzophenon-[O-acetyl-oxim] 1298
- $C_{18}H_{17}N_3O_2$ 1-[7-Methoxy-phenanthryl-(2 oder 3)]-äthanon-(1)-semicarbazon vgl. 1565
- 1-[6-Methoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1567
- 1-[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1568
- Semicarbazon $C_{18}H_{17}N_3O_2$ aus 2-Methoxy-*x*-acetyl-phenanthren vgl. 1563
- $C_{18}H_{18}Br_2O_2$ 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-propanon-(1) 1341
- 2.3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-isopropyloxy-phenyl]-propanon-(1) 1341
- 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-benzoin 1411
- 4.4'-Dibrom-2.6.2'.6'-tetramethyl-stilbendiol-(α,α') 1411
- $C_{18}H_{18}N_2O_3S_3$ 5-Nitro-2-diäthylthiocarbamoyldithio-benzophenon 1235
- $C_{18}H_{18}N_4O_4$ 1-Hydroxy-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-penten-(4)-on-(3)-semicarbazon 1502
- $C_{18}H_{18}O_2$ α -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon E III 7 3890
- β -Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon E III 7 3892
- β -Hydroxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon E III 7 3892
- α -Hydroxy-2.4.6-trimethyl-chalkon E III 7 3896
- 2-Hydroxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd E III 7 3902
- 4'-Propyloxy-chalkon 1473
- 4'-Isopropyloxy-chalkon 1473
- 6'-Methoxy-3'.4'-dimethyl-chalkon 1503
- 2-Oxo-1-[3-methoxy-benzyl]-tetralin 1503
- [4-Methoxy-phenyl]-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton 1504
- 7-Methoxy-1-oxo-2-benzyl-tetralin 1504
- 1-Oxo-2-[4-methoxy-benzyl]-tetralin 1504

4-Oxo-6-methyl-[4-methoxy-phenyl]-tetralin 1504
 1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3) 1507
 1-[7-Methoxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) 1508
 3-Methoxy-1-[9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-propanon-(1) 1508
 5-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-fluorenon-(9) und 4-Methoxy-3-methyl-7-isopropyl-fluorenon-(9) 1509
 3-Methoxy-17-oxo-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1509
 9-Methoxy-6-oxo-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-benz[*de*]_santhracen 1510
 3-Methoxy-17-oxo-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren vgl. 1510
 6-Phenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-hexen-(1)-on-(3) 1510
 2-Hydroxy-2-methyl-3,5-diphenyl-penten-(3)-on-(5) und 2,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-2,5-dihydro-furanol-(5) 1511
 10-Hydroxy-10-butyl-anthron 1519
 10-Hydroxy-10-isobutyl-anthron 1519
 1-[7-Hydroxy-9,10-dihydro-phenanthryl-(2)]-butanon-(1) 1519
 8-Hydroxy-1-oxo-1,2,3,4,4a,11,12,12a-octahydro-chrysen 1519
 3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östrapentaen-(1,3,5,7,9)-on-(16) 1520
 2-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1521
 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östrapentaen-(1,3,5,7,9)-on-(17), Isequilenin, Equilenin 1521
 6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 6-Hydroxy-östrapentaen-(1,3,5,7,9)-on-(17) 1531

C₁₈H₁₈O₃ Buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1305
 Isobuttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1306
 1-[6-Propionyloxy-biphenyl-(3)]-propanon-(1) 1371
 7-Acetoxy-9-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren 1393
C₁₈H₁₈O₄ O-Methyl-milchsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1323
 2-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 3-Hydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 α-Hydroxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 β-Hydroxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
C₁₈H₁₈O₅ 2,3-Dihydroxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1327
C₁₈H₁₈O₅S Schwefelsäure-[17-oxo-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 1530
C₁₈H₁₈NO₂ 3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-12,13,14,15,16,17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1530
C₁₈H₁₈N₃O₂ 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopenten-(1)-on-(5)-semicarbazon 1495
C₁₈H₂₀BrIO₂ Verbindung C₁₈H₂₀BrIO₂ aus Östron vgl. 1176
C₁₈H₂₀N₂O 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(1)-on-(4)-phenylhydrazon und 2-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(4)-phenylhydrazon vgl. 834
C₁₈H₂₀N₂O₆ 2,4-Dinitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1198
C₁₈H₂₀O Verbindung C₁₈H₂₀O (?) aus 3-Methoxy-östratrien-(1,3,5(10))-on-(17) vgl. 1183
C₁₈H₂₀O₂ 4-Pentyloxy-benzophenon 1239
 4-Butyloxy-desoxybenzoin 1259
 4-Isobutyloxy-desoxybenzoin 1259
 4-Propyloxy-2-methyl-desoxybenzoin 1360
 2,2-Dimethyl-3-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1395
 2-[4-Methoxy-phenyl]-1-*p*-tolyl-butanon-(1) 1396
 2'-Methoxy-2,3,5,6-tetramethyl-benzophenon 1400
 3'-Methoxy-2,3,5,6-tetramethyl-benzophenon 1401

- 4'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-benzophenon 1401
- 6'-Methoxy-2.4.6.3'-tetramethyl-benzophenon 1401
- 1-[6-Methoxy-biphenyl-(3)]-pentanon-(1) 1402
- 10-Methoxy-8-oxo-2-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthren 1403
- 3-Methoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1403
- 3-Methoxy-15-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1404
- 3-Methoxy-17-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren vgl. 1404
- 1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1407
- 2-Hydroxy-1.2-diphenyl-hexanon-(1) 1408
- 3-Hydroxy-2.2-dimethyl-3.4-diphenyl-butanon-(4) 1409
- 2-Hydroxy-2-phenyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) 1409
- 1-[4-Hydroxy-bibenzylyl-(3)]-butanon-(1) 1409
- 2.3.4.6-Tetramethyl-benzoin 1409
- 2.4.6.4'-Tetramethyl-benzoin 1409
- 2.6.2'.6'-Tetramethyl-benzoin 1410
- 2.6.2'.6'-Tetramethyl-stilbendiol-(*α.α'*) 1410
- 1-Phenyl-1-[6-hydroxy-2.4-dimethyl-phenyl]-butanon-(2) und 4.6-Dimethyl-2-äthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) 1411
- 2-Methyl-4-[6-hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4) 1412
- 2-Methyl-4-[4-hydroxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4) 1412
- 1-[6-Hydroxy-biphenyl-(3)]-hexanon-(1) 1412
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).6)-on-(17), Isoequilin 1414
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).7)-on-(17), Lumiequilin, Equilin 1415
- 3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(16) 1417
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).8)-on-(17) 1418
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-östratetraen-(1.3.5(10).9(11))-on-(17) 1420
- 3-Hydroxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1422
- 3-Hydroxy-17-oxo-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren und 3-Hydroxy-15-oxo-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1422
- C₁₈H₂₀O₃** 2-Hydroperoxy-1-phenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) 1409
- C₁₈H₂₀O₃S** Schwefelsäure-[17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 1417
- C₁₈H₂₁NO₂** 4-Butyloxy-desoxybenzoin-oxim 1261
- 4-Isobutyloxy-desoxybenzoin-oxim 1261
- 3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1417
- C₁₈H₂₁NO₄** 2-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1196
- 4-Nitro-3-hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1197
- C₁₈H₂₁N₃O₂** 2-Butyloxy-benzophenon-semicarbazon 1232
- 2-Isobutyloxy-benzophenon-semicarbazon 1233
- 4-Äthoxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1363
- 2-Methyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1)-semicarbazon 1384

- 1-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(2)-semicarbazon 1388
- 1-Methyl-2-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-cyclopentanon-(5)-semicarbazon 1391
- 7-Methoxy-4-semicarbazono-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1394
- $[C_{18}H_{21}OS]^{\oplus}$ Diäthyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1331
- $[C_{18}H_{21}OS]Br$ 1331
- $[C_{18}H_{21}OS]HSO_4$ 1331
- $[C_{18}H_{21}OS]NO_3$ 1331
- Methyl-propyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1331
- $[C_{18}H_{21}OS]Br$ 1331
- Methyl-propyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1332
- $[C_{18}H_{21}OS]NO_3$ 1332
- $C_{18}H_{22}OS$ 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanthion-(2) 1165
- $C_{18}H_{22}O_2$ 1-Methyl-4-isopropyliden-2-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) 1162
- 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-heptanon-(1) 1163
- 2.2-Dimethyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-valeraldehyd 1163
- 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2) 1164
- 3-Methoxy-12-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1165
- 3-Methoxy-17-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vgl. 1166
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1) 1167
- 1-[6-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1) 1167
- 3-Hydroxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(16) 1168
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17), Östron 1169
- 17-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(3) 1198
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) 1199
- Folliculosteron vgl. 1199
- 6-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1200
- 3-Hydroxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1200
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren vgl. 1200
- $C_{18}H_{22}O_3$ [1-Hydroperoxy-2-methyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton 1166
- Benzoin-diäthylacetal 1282
- Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal 1292
- $C_{18}H_{22}O_5S$ Schwefelsäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] 1192
- $C_{18}H_{23}NO_2$ 2-[2-Diallylamino-äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd 819
- 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-norbornanon-(2)-oxim 1165
- 3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1193
- Folliculosteron-oxim vgl. 1199
- 3-Hydroxy-17-hydroxyimino-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1200
- $C_{18}H_{23}N_3O_2$ 4-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-[naphthyl-(1)]-pentanon-(3)-semicarbazon 1163
- 3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1417
- $C_{18}H_{23}O_5P$ Phosphorsäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] 1193
- $C_{18}H_{24}N_2O_5$ 5.5-Bis-äthoxycarbonylamino-2-methyl-1-phenyl-pentin-(3)-ol-(2) 1028

C₁₈H₂₄O₂ 9-Oxo-4a-[2-äthoxy-äthyl]-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren 1049

6-Methoxy-1.4a-dimethyl-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthren-carbaldehyd-(1),
12-Methoxy-podocarpatrien-
(8.11.13)-al-(16) 1051

4-[4-Oxo-cyclohexen-(2)-yl]-
3-[4-hydroxy-phenyl]-hexan 1051

1-Hydroxy-7-oxo-2.4b-dimethyl-
1-äthynyl-1.2.3.4.4a.4b.5.6.7.9.
10.10a-dodecahydro-phenanthren
1053

C₁₈H₂₅NO₂ 9-Hydroxyimino-4a-[2-äthoxy-
äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-
octahydro-phenanthren 1049

C₁₈H₂₆O₂ 1-[4-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-
naphthyl-(1)]-hexanon-(4) 886

1-Methyl-4-isopropyl-2-[4-methoxy-
benzyl]-cyclohexanon-(3) 888

1-[1-Äthyl-2-(4-hydroxy-phenyl)-
butyl]-cyclohexanon-(4) 888

17-Hydroxy-3-oxo-13-methyl-
[5⁽¹⁰⁾]-tetradecahydro-
1H-cyclopenta[*a*]-

phenanthren, 17-Hydroxy-
östren-(5(10))-on-(3) 889

4a-[2-Äthoxy-äthyl]-
1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-
phenanthrol-(9) vgl. 1049

C₁₈H₂₇NO₂ 1-[4-Äthoxy-
5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-
hexanon-(4)-oxim 887

C₁₈H₂₇NO₃ 2-[2-(2-Diäthylamino-äthoxy)-
äthoxy]-3-allyl-benzaldehyd 819

C₁₉-Gruppe

C₁₉H₁₀Br₄O₂ 3.5.3'.5'-Tetrabrom-
4'-hydroxy-fuchson 1645

C₁₉H₁₂BrNO₅ 6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-
1-benzoyl-naphthalin 1608

C₁₉H₁₂Br₂O₃ 4.6-Dibrom-2-acetoxy-
1-benzoyl-naphthalin 1607

4.5-Dibrom-1-acetoxy-2-benzoyl-
naphthalin 1612

C₁₉H₁₂O₂ 3-Hydroxy-2-phenyl-
phenalenon-(1) E III 7 4291

3-Hydroxy-9-phenyl-phenalenon-(1)
E III 7 4292

2-Hydroxy-1-benzoyl-acenaphthylen
E III 7 4292

1-[3-Hydroxy-benzyliden]-
acenaphthenon-(2) 1685

C₁₉H₁₂O₃ 5-Acetoxy-11-oxo-
11H-benzo[*a*]fluoren 1627

5-Acetoxy-7-oxo-7H-benzo[*c*]-
fluoren 1628

3-Acetoxy-7-oxo-7H-benz[*de*]-
anthracen 1631

4-Acetoxy-7-oxo-7H-benz[*de*]-
anthracen 1637

C₁₉H₁₃BrO₃ 4-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-
naphthalin 1606

6-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-
naphthalin 1606

4-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-
naphthalin 1611

5-Brom-1-acetoxy-2-benzoyl-
naphthalin 1612

C₁₉H₁₃ClO₂ 3-[2-Chlor-äthoxy]-7-oxo-
7H-benz[*de*]anthracen 1630

1-Phenyl-3-[4-chlor-1-hydroxy-
naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)
1651

C₁₉H₁₃ClO₃ 3-Acetoxy-4-oxo-1-[4-chlor-
benzyliden]-1.4-dihydro-
naphthalin 1610

C₁₉H₁₃NO₃S 4-[4-Nitro-phenylmercapto]-
benzophenon 1250

3'-Nitro-4-phenylmercapto-
benzophenon 1252

C₁₉H₁₃NO₄ 3'-Nitro-4-phenoxy-
benzophenon 1247

4'-Nitro-4-phenoxy-benzophenon 1248
4''-Nitro-4'-hydroxy-fuchson 1646

1-Phenyl-3-[4-nitro-1-hydroxy-
naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)
1651

1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-hydroxy-
naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)
1651

C₁₉H₁₃NO₅ 4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-
naphthalin 1607

4-Nitro-1-acetoxy-2-benzoyl-
naphthalin 1612

C₁₉H₁₄Br₂O₂ 4-Benzoyloxy-1-dibromacetyl-
naphthalin 1128

C₁₉H₁₄O₂ 1-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-
2.3-dihydro-phenalen und 1-Phenyl-
phenalendiol-(1.3) E III 6 5838

4-Phenoxy-benzophenon 1239
3-Äthoxy-7-oxo-7H-benz[*de*]-
anthracen 1629

5-Methoxy-7-oxo-7.12-dihydro-
benz[*a*]anthracen 1641

7-Hydroxy-5-methoxy-
benz[*a*]anthracen 1642

1-Methoxy-7-oxo-7.12-dihydro-
pleiaden 1643

11-Methoxy-7-oxo-1-methyl-
7H-benz[*de*]anthracen 1643

3-Methoxy-7-oxo-2-methyl-
7H-benz[*de*]anthracen 1644

- 4'-Hydroxy-fuchson, Benzaurin 1644
 4-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon 1647
 6-Hydroxy-3-phenyl-benzophenon 1647
 4-[4-Hydroxy-phenyl]-benzophenon 1648
 1-Phenyl-3-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) 1649
 1-Phenyl-3-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) 1650
 1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) 1651
 9-Hydroxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen 1653
 8-Hydroxy-7-oxo-1.11-dimethyl-7*H*-benz[*de*]anthracen 1655
C₁₉H₁₄O₃ 2-[2-Hydroxy-phenoxy]-benzophenon 1229
 4-[4-Hydroxy-phenoxy]-benzophenon 1240
 1-Acetoxy-2-benzoyl-naphthalin 1611
 11-Acetoxy-17-oxo-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1615
 3-[2-Hydroxy-äthoxy]-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen 1631
C₁₉H₁₄O₃S 4-Phenylsulfon-benzophenon 1251
C₁₉H₁₅BrO₂ 4-Benzyl-1-bromacetyl-naphthalin 1127
C₁₉H₁₅BrO₃ 5-Brom-1-acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1576
C₁₉H₁₅ClO₃ 5-Chlor-1-acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1575
C₁₉H₁₅NO₂ 4-Phenoxy-benzophenon-oxim 1242
C₁₉H₁₆O₂ 4-Benzyl-1-acetyl-naphthalin 1126
 4-Äthoxy-1-benzoyl-naphthalin 1608
 6-Äthoxy-2-benzoyl-naphthalin 1613
 Benzyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1615
 Benzyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1616
 Benzyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-keton 1618
 3-Methoxy-2-[naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol 1619
 11-Methoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1620
 9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-5.6-dihydro-4*H*-benz[*de*]anthracen 1620
 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-hepten-(5)-in-(2)-on-(4) 1620
 1-Phenyl-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3) 1621
C₁₉H₁₆O₃ 4-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) 1573
 3-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1573
 1-Acetoxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1575
C₁₉H₁₆O₅S 4-Hydroxy-1-[4-hydroxy-benzhydryliden]-cyclohexadien-(2.5)-sulfonsäure-(4) vgl. 1645
C₁₉H₁₇ClO₃ 2-Chlor-1-acetoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1506
C₁₉H₁₇NO Benzyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton-imin 1616
C₁₉H₁₇N₃O₃ 1-[6-Acetoxy-phenanthryl-(3)]-äthanon-(1)-semicarbazon 1567
C₁₉H₁₈Cl₂N₂O₃ [1-Methyl-3-(4-methoxy-phenyl)-allyliden]-[(2.4-dichlor-phenoxy)-acetyl]-hydrazin 814
C₁₉H₁₈O₂ 3-Benzyl-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1030
 5-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1571
 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) 1580
 3-Isopropyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1) 1581
 3-Methoxy-9.10-dimethyl-2-acetyl-anthracen 1582
 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen 1583
 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1584
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1585
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1585
 3-Methoxy-17-oxo-15-methyl-12.13.14.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren und 3-Methoxy-15-oxo-17-methyl-12.13.14.15-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1586
 5-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1587
 2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) 1590
 5-Hydroxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) 1591
 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(4) 1592

- 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(2)
vgl. 1592
- 10-Hydroxy-8-methyl-2-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(9)
1593
- Verbindung $C_{19}H_{18}O_2$ s. bei
3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_s-phenanthren 1585
- $C_{19}H_{18}O_3$ 3-Acetoxy-17-oxo-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_s-phenanthren 1510
- 10-Hydroperoxy-10-[3-methyl-buten-(1)-yl]-anthron und 9-[3-Methyl-buten-(1)-yl]-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracenol-(10) 1591
- $C_{19}H_{18}O_3S$ [3-Oxo-1.5-diphenyl-penten-(4)-ylmercapto]-essigsäure 1503
- $C_{19}H_{18}O_4$ 4-Methoxy-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1325
4-Hydroxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1326
- $C_{19}H_{19}BrO_2$ 2-Brom-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1506
 α -Brom-4-methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1516
- $C_{19}H_{19}ClO_2$ 2-Chlor-1-äthoxy-2-äthyl-1-phenyl-indanon-(3) 1505
4-Chlor-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_s-phenanthren 1530
- $C_{19}H_{19}IO_3$ 5-Jod-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1306
- $C_{19}H_{19}NO_2$ 1-[3-Methoxy-9.10-dimethyl-anthryl-(2)]-äthanon-(1)-oxim
vgl. 1582
8-Methoxy-1-hydroxyimino-1.2.3.4.11.12-hexahydro-chrysen 1583
3-Methoxy-16-hydroxyimino-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_s-phenanthren 1584
2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxim 1591
- $C_{19}H_{19}NO_4$ 2'-Nitro- β -methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon 1514
2-Nitro- β -methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1517
- $C_{19}H_{19}N_3O_2$ 3-Methoxy-17-semicarbazono-12.15.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1579
- $C_{19}H_{20}Br_2O_2$ 2,3-Dibrom-3-phenyl-1-[4-butyloxy-phenyl]-propanon-(1) 1342
1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-isopropyl-phenyl]-propanon-(3) 1406
1.2-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1406
1.2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1406
2.3-Dibrom-1-[2-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) 1407
2.3-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) 1408
- $C_{19}H_{20}N_4O_5$ 1-[2-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]
vgl. 863
1-[6-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] vgl. 864
1-[2-Hydroxy-4-methyl-phenyl]-hexen-(2)-on-(1)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] vgl. 864
2-Methyl-5-[2-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]
vgl. 864
2-Methyl-5-[6-hydroxy-3-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]
vgl. 864
2-Methyl-5-[2-hydroxy-4-methyl-phenyl]-penten-(3)-on-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] vgl. 864
- $C_{19}H_{20}O$ Verbindung $C_{19}H_{20}O$ aus
2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1590
- $C_{19}H_{20}O_2$ 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1) E III 7 3907
4'-Butyloxy-chalkon 1473
1-Äthoxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-indanon-(3) 1507
4'-Methoxy-4-isopropyl-chalkon 1511
4-Methoxy-4'-isopropyl-chalkon 1512
2'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon 1512
4'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon 1513
 β -Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon 1513
2-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1515
4-Methoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1515

- α -Methoxy-2'-4'.6'-trimethyl-chalkon 1516
 6-Methoxy-2-oxo-1-phenäthyl-tetralin 1518
 3-Methoxy-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-1-acetyl-benzol 1518
 1-[7-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(2)]-butanon-(1) 1519
 8-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.4a.11.12.12a-octahydro-chrysen 1520
 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1520
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1525
 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1531
 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.16.17-hexahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1532
 9-Methoxy-6-oxo-3-methyl-2.3.3a.4.5.6-hexahydro-1*H*-benz[*de*]anthracen 1532
 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-penten-(3)-on-(5) und 2.2-Dimethyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-2.5-dihydro-furanol-(5) 1532
 4'-Hydroxy-3'-methyl-6'-isopropyl-chalkon 1534
 2-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2) 1534
 10-Hydroxy-10-isopentyl-anthron 1536
 2-Methyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(4) 1536
 2.2-Dimethyl-4-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-butanon-(3) 1536
 2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17a) 1536
 12-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen 1537
 3-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-18-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) 1538
 6-Hydroxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1539
 3-Hydroxy-17-oxo-13.16-dimethyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-16-methyl-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) 1540
C₁₉H₂₀O₃ Valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1306
 2-Methyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1306
 Isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1306
 Pivalinsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1307
 1-[4-Propionyloxy-3-benzyl-phenyl]-propanon-(1) 1389
 α -Acetoxy-2.4.6-trimethyl-desoxybenzoin 1398
C₁₉H₂₀O₄ 2-Methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 4-Methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 β -Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
 α -Hydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1324
C₁₉H₂₀O₅ [2-Methoxy-äthoxy]-essigsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1323
 3-Hydroxy-4-methoxy-buttersäure-[4-phenyl-phenacylester] 1327
 2.3-Dimethoxy-propionsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1327
 2.3-Dihydroxy-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1327
 α,β -Dihydroxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1328
C₁₉H₂₁BrO₂ 1-Brom-2-hydroxy-2-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(4) 1424
C₁₉H₂₁ClO₃ Kohlensäure-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester]-chlorid 1190
C₁₉H₂₁ClO₄ 4-{2-[2-(2-Chlor-äthoxy)-äthoxy]-äthoxy}-benzophenon 1240
C₁₉H₂₁NO β -Methoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon-imin 1513
C₁₉H₂₁N₃O₂ 2-Hydroxy-2-methyl-3.5-diphenyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazon 1511
 3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1530

- C₁₉H₂₂O₂** 4-Pentyloxy-desoxybenzoin 1259
 4-Isopentyloxy-desoxybenzoin 1259
 4-Butyloxy-2-methyl-desoxybenzoin 1360
 4-Isobutyloxy-2-methyl-desoxybenzoin 1360
 4-Butyloxy-3-methyl-desoxybenzoin 1363
 4-Propyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin 1385
 3-Äthoxy-12-oxo-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1404
 2.2-Dimethyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1405
 2-Methyl-4-[4-methoxy-3-benzyl-phenyl]-butanon-(4) 1412
 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2) 1412
 8-Methoxy-12-oxo-1.2.3.4.4a.4b.5.6.12.12a-decahydro-chrysen 1414
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1416
 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1418
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1419
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1421
 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1421
 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vgl. 1422
 3-Methoxy-17-oxo-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren und 3-Methoxy-15-oxo-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1423
 1-Hydroxy-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(4) und 4-Hydroxy-1-phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) 1423
 1-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1424
 2-Hydroxy-2-phenyl-1-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-propanon-(1) 1424
 2-Methyl-4-[4-hydroxy-bibenzyl-(3)]-butanon-(4) 1425
 2.4.6.2'.4'-Pentamethyl-benzoin 1425
 5-Hydroxy-2.2-dimethyl-5.5-diphenyl-pentanon-(3) 1425
 6-Hydroxy-4.4-diphenyl-heptanon-(3) und 2-Methyl-5-äthyl-4.4-diphenyl-tetrahydro-furanol-(5) 1425
C₁₉H₂₂O₃ 3-Acetoxy-17-oxo-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1166
 2-Methyl-4-[6-(2-hydroxy-äthoxy)-biphenyl-(3)]-butanon-(4) 1403
C₁₉H₂₂O₄ Verbindung C₁₉H₂₂O₄ aus 7-Methoxy-1-oxo-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-phenanthren vgl. 1160
C₁₉H₂₃BrO₂ Verbindung C₁₉H₂₃BrO₂ aus 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) vgl. 1182
C₁₉H₂₃NO₂ Isobuttersäure-[2-methyl-1-(6-methoxy-naphthyl-(2))-propylidenamid] 1155
 4-Isopentyloxy-desoxybenzoin-oxim 1262
 3-Methoxy-17-hydroxyimino-15-methyl-7.8.9.11.12.13.14.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren oder 3-Methoxy-15-hydroxyimino-17-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vgl. 1423
C₁₉H₂₃NO₄ 2-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1197
 4-Nitro-3-methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1198
[C₁₉H₂₃OS][⊕] Methyl-butyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1332
 [C₁₉H₂₃OS]Br 1332
 [C₁₉H₂₃OS]HSO₄ 1332
 [C₁₉H₂₃OS]NO₃ 1332
C₁₉H₂₄O₂ 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octanon-(1) 1166
 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octanon-(1) 1167
 3-Methoxy-12-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1167

- 3-Methoxy-16-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1168
- 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1181
- 6-Methoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1200
- 3-Methoxy-15-oxo-14-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1201
- 2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) 1201
- 3-Hydroxy-17-oxo-1.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-1-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) 1203
- 1-Hydroxy-17-oxo-4.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 1-Hydroxy-4-methyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) 1203
- C₁₉H₂₅NO₂** 3-Methoxy-17-hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1194
- 2-Hydroxy-7-hydroxyimino-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen 1203
- C₁₉H₂₅N₃O₂** 2.2-Dimethyl-3-[6-methoxynaphthyl-(2)]-valeraldehyd-semicarbazon 1163
- 3-Hydroxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1149
- Folliculosteron-semicarbazon vgl. 1199
- C₁₉H₂₅N₃O₅S** Schwefelsäure-[17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 1196
- C₁₉H₂₆O₂** Androsten-(11)-dion-(3.17) vgl. 933
- 1-[1-Methyl-3-äthyl-4-(4-methoxyphenyl)-cyclohexen-(3)-yl]-propanon-(1) 1052
- 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2), Doisyrolaldehyd 1052
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ^{1.4}-dodecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androstadien-(1.4)-on-(3) 1053
- 17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-Δ^{3.5}-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androstadien-(3.5)-on-(7) 1055
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-Δ^{3.5}-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren vgl. 1055
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ^{4.6}-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androstadien-(4.6)-on-(3) 1057
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ^{4.11}-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androstadien-(4.11)-on-(3) 1058
- C₁₉H₂₇N₃O₂** 9-Semicarbazono-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1049
- 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon 1051
- C₁₉H₂₅O₂** 1-[1-Äthyl-2-(4-methoxyphenyl)-butyl]-cyclohexanon-(4) 888
- 2-Hydroxy-8-oxo-4a-methyl-Δ^{6a}-hexadecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-18-nor-androsten-(13(17a))-on-(17) 889
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ¹-tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androsten-(1)-on-(3) 890
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-Δ¹²-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vgl. 891
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ¹⁴-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androsten-(4)-on-(3), Testosteron 891
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁴-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-androsten-(4)-on-(17) 911
- 17-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-androsten-(5)-on-(4) 912

- 17-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_s phenanthren, 17-Hydroxy-androsten-(5)-on-(7) 913
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_s phenanthren, 3-Hydroxy-androsten-(5)-on-(17) 914
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^9(11)$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_s phenanthren, 3-Hydroxy-androsten-(9(11))-on-(17) 931
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_s phenanthren, 3-Hydroxy-androsten-(11)-on-(17) 932
- 17-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-3.5-cyclo-androstanon-(6) 933
- 6-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren, 6-Hydroxy-3.5-cyclo-androstanon-(17) 934
- C₁₉H₂₈O₅S** Schwefelsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] 908
- Schwefelsäure-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_s phenanthrenyl-(3)-ester] 926
- C₁₉H₂₉NO₂** 17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 909
- 3-Hydroxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 927
- 6-Hydroxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]_s phenanthren 935
- C₁₉H₂₉O₃P** Phosphorsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] 908
- C₁₉H₃₀N₂O** 3-Hydroxy-17-hydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 927
- C₁₉H₃₀O₂** Verbindung C₁₉H₃₀O₂ (?) aus 3-Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) vgl. 949

C₂₀-Gruppe

- C₂₀H₁₈Cl₂O₂** 2-Chlor-10-hydroxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron 1687
- C₂₀H₁₄BrClO₂** 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[4-brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) 1659
- C₂₀H₁₄O** 2-Benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) vgl. 1659
- C₂₀H₁₄O₂** 1-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3) 1684
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3) 1684
- 3-Methoxy-2-phenyl-phenalenon-(1) 1684
- 1-[4-Methoxy-benzyliden]-acenaphthenon-(2) 1685
- 10-Hydroxy-10-phenyl-anthron 1686
- C₂₀H₁₄O₂S** 4-Acetylmercapto-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen 1637
- C₂₀H₁₄O₃** 1-Acetoxy-7-oxo-7.12-dihydro-pleiaden 1643
- 10-Hydroperoxy-10-phenyl-anthron und 10-Hydroxy-9-phenyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen 1686
- C₂₀H₁₅BrO₂** 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[4-brom-phenyl]-äthanon-(2) 1656
- C₂₀H₁₅ClO₂** 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-äthanon-(2) 1656
- 2-Methyl-1-[2-chlor-phenyl]-3-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) 1659
- C₂₀H₁₅NO₃S** 5-Nitro-2-*p*-tolylmercapto-benzophenon 1234
- C₂₀H₁₅NO₄** 2-[4-Nitro-benzyloxy]-benzophenon 1229
- 5-Nitro-2-*p*-tolylloxy-benzophenon 1234
- 3-Nitro-4-*p*-tolylloxy-benzophenon 1247
- 1-[2-Nitro-phenyl]-3-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) 1652
- C₂₀H₁₅NO₄S** 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzophenon 1235
- 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylmercapto]-benzophenon 1251
- C₂₀H₁₅NO₅S** 5-Nitro-2-*p*-tolylsulfon-benzophenon 1234
- C₂₀H₁₅NO₆S** 5-Nitro-2-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon 1235
- 3-Nitro-4-[6-hydroxy-3-methyl-phenylsulfon]-benzophenon 1251

- C₂₀H₁₆Br₂O₂** 1,2-Dibrom-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propanon-(3) 1621
- C₂₀H₁₆OS** α -Phenylmercapto-desoxybenzoin 1290
1-Mercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) 1657
- C₂₀H₁₆O₂** 2-Benzyl oxy-benzophenon 1228
3-Benzyl oxy-benzophenon 1236
4-Benzyl oxy-benzophenon 1239
4-Phenoxy-desoxybenzoin 1260
 α -Phenoxy-desoxybenzoin 1280
3-Propyloxy-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1630
3-Isopropyloxy-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1630
4'-Methoxy-fuchson 1645
3-Methoxy-fuchson 1646
3-Methoxy-2-phenyl-benzophenon 1646
6-Methoxy-3-phenyl-benzophenon 1647
4'-Methoxy-4-phenyl-benzophenon 1647
4-[4-Methoxy-phenyl]-benzophenon 1648
1-Phenyl-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) 1649
1-Phenyl-3-[3-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) vgl. 1649
1-Phenyl-3-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) 1650
1-Phenyl-3-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-propen-(2)-on-(1) 1650
1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3) 1652
9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen 1653
[4-Methoxy-phenyl]-[acenaphthenyl-(5)]-keton 1654
8-Methoxy-12-oxo-7-methyl-7.12-dihydro-benz[a]anthracen und 12-Hydroxy-8-methoxy-7-methyl-benz[a]anthracen 1654
1-Hydroxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) 1656
Hydroxy-phenyl-[biphenyl-(2)]-acetaldehyd 1658
2-[α -Hydroxy-benzyl]-2.3-dihydro-phenalenon-(1) 1659
3-Hydroxy-7-oxo-1.5-dimethyl-7.12-dihydro-pleiaden 1660
- C₂₀H₁₆O₃** 2-[2-Methoxy-phenoxy]-benzophenon 1229
4-[4-Methoxy-phenoxy]-benzophenon 1240
2-Acetoxy-1-phenacyl-naphthalin 1616
Benzyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton 1617
11-Acetoxy-17-oxo-3-methyl-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1620
- 3-[2-Methoxy-äthoxy]-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracen 1631
- C₂₀H₁₇NO** 2-[α -Hydroxy-benzyl]-benzophenon-imin 1659
- C₂₀H₁₇NO₂** 2-Benzyl oxy-benzophenon-oxim 1232
3-Benzyl oxy-benzophenon-oxim 1236
4-Benzyl oxy-benzophenon-oxim 1242
4'-Methoxy-4-phenyl-benzophenon-oxim 1648
9-Methoxy-3-hydroxyimino-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen 1653
- C₂₀H₁₈O₂** 1-[6-Benzyl oxy-naphthyl-(2)]-propanon-(1) 1148
4-Hydroxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) 1622
- C₂₀H₁₈O₃** 1-Acetoxy-4-oxo-2.3-dimethyl-1-phenyl-1.4-dihydro-naphthalin 1581
3-Acetoxy-16-oxo-13-methyl-12.13.16.17-tetrahydro-11*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1584
- C₂₀H₁₈O₅S** 4-Hydroxy-3-methoxy-1-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5)-sulfonsäure-(4) vgl. 1646
- C₂₀H₁₈O₆** 9.9.10-Triacetoxy-9.10-dihydro-anthracen 1453
- C₂₀H₁₉BrO₂** 1-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1587
- C₂₀H₁₉BrO₃** 3-Brom- α -acetoxy-2.4.6-trimethyl-chalkon 1514
 α -Brom- β -acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1517
- C₂₀H₁₉ClO₂** 1-[3-Chlor-4-methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1587
- C₂₀H₁₉NO** Phenyl-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton-isopropylimin 1605
- C₂₀H₁₉N₃O₂** α -[2-Cyan-äthoxy]-desoxybenzoin-[O-(2-cyan-äthyl)-oxim] 1286
1-[3-Methoxy-2-(naphthyl-(2))-phenyl]-äthanon-(1)-semicarbazon 1619
- C₂₀H₂₀Br₂O₃** 4.4'-Dibrom- α -acetoxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-desoxybenzoin 1411
- C₂₀H₂₀N₂O₂** 4-Methoxy-zimtaldehyd-azin 803
- C₂₀H₂₀O₂** 5-Phenyl-1-[4-propyloxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) 1571
1-[4-Methoxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5) 1587

- 5-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1588
- 4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1588
- 4-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) 1589
- 2-Methoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1589
- 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x) 1592
- 2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen 1593
- 2-Hydroxy-1.5-diphenyl-cycloocten-(1)-on-(6) vgl. 1594
- 5-Hydroxy-1.1.3-trimethyl-4.5-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) 1594
- 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren 1594
- $C_{20}H_{20}O_3$ 2-Methyl-penten-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1313
- 2-Isopropyl-acrylsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1314
- α -Acetoxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1517
- 2-Acetoxy-3-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acrylaldehyd 1518
- 10-Acetoxy-10-butyl-anthron 1519
- 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren 1527
- $C_{20}H_{20}O_4$ 3-Methoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacylester] 1326
- 2-Methoxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1326
- [17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure 1528
- $C_{20}H_{20}O_5$ 4.5-Dihydroxy-hexen-(2)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1328
- $C_{20}H_{21}NO_2$ 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-p-tolyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-oxim 1587
- $C_{20}H_{21}N_3O_2$ 3-Hydroxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(4)-semicarbazon 1592
- [$C_{20}H_{21}OS$][®] Diallyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1332
- [$C_{20}H_{21}OS$]Br 1332
- $C_{20}H_{22}Br_2O_2$ 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-benzoin 1429
- 3.3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-stilbendiol-(α,α') 1429
- $C_{20}H_{22}O_2$ 4'-Methoxy-2'-methyl-5'-isopropyl-chalkon 1534
- 2-[4-Methoxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2) 1535
- 1-Cyclopentyl-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(2) 1535
- 2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen 1537
- 12-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen 1538
- 3-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren 1539
- 6-Methoxy-17-oxo-13-äthyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren 1540
- 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[3-acetyl-phenyl]-hexen-(3) 1541
- 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexen-(3) 1541
- 3-Phenyl-4-[4-glykolyol-phenyl]-hexen-(3) 1542
- Cyclohexyl-[α -hydroxy-benzhydryl]-keton 1543
- 6-Hydroxy-3-cyclohexyl-desoxybenzoin 1543
- 2.4-Dimethyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(3) 1543
- 2.2-Dimethyl-4-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-pentanon-(3) 1544
- 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-3-[naphthyl-(1)]-norbornanon-(2) 1544
- 2-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-2-[naphthyl-(1)]-norbornanon-(3) vgl. 1544
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11H-cyclopenta[a]phenanthren 1544
- Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ aus 3-Hydroxy-1.7.7-trimethyl-3-[naphthyl-(1)]-norbornanon-(2) vgl. 1544
- $C_{20}H_{22}O_3$ Hexansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1307
- 2-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1307
- 4-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1307

- 3-Methyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1307
- 2-Äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1307
- 2.2-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- 3.3-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- 2.3-Dimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- α -Acetoxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-desoxybenzoin 1410
- 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-8*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1414
- 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-9.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1417
- 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1420
- 6-Hydroperoxy-1-äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5) 1543
- $C_{20}H_{22}O_4$ α -Methoxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1325
- $C_{20}H_{22}O_5$ [2-Äthoxy-äthoxy]-essigsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1323
- $C_{20}H_{23}BrO_3$ 16-Brom-3-acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1196
- $C_{20}H_{23}NO$ 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(2)-on-(1)-imin 1533
- $C_{20}H_{23}NO_2$ 6-Hydroxy-3-cyclohexyl-desoxybenzoin-oxim 1543
- $C_{20}H_{23}NO_4$ 1-Cyclohexyl-4-[4-nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) 1429
- $C_{20}H_{23}N_3O_2$ 3-Methoxy-1-[1-semicarbazono-äthyl]-2-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-benzol 1519
- 3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1530
- 2-Hydroxy-2-methyl-5-phenyl-3-*p*-tolyl-penten-(3)-on-(5)-semicarbazon 1533
- $C_{20}H_{24}O_2$ 2-Heptyloxy-benzophenon 1228
- 4-Heptyloxy-benzophenon 1239
- 4-Hexyloxy-desoxybenzoin 1259
- 4-Isopentyloxy-3-methyl-desoxybenzoin 1363
- 4-Butyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin 1385
- 2-Äthyl-1-phenyl-2-[4-methoxy-benzyl]-butanon-(1) 1424
- 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-2-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren 1426
- 1-Hydroxy-2.2-dimethyl-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1426
- 3-[4-Hydroxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan 1426
- 4.4'-Diisopropyl-benzoin 1427
- 2.4.6.2'.4'.6'.6'-Hexamethyl-benzoin 1428
- 2.4.6.2'.4'.6'.6'-Hexamethyl-stilbendiol-(α,α') 1428
- 1-Cyclohexyl-4-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-butanon-(4) 1429
- 3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-19-nor-pregnatetraen-(1.3.5(10).16)-on-(20) 1430
- $C_{20}H_{24}O_3$ 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1186
- 3-Acetoxy-17-oxo-13-methyl-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1199
- 4-[2-Butyloxy-äthoxy]-desoxybenzoin 1260
- Acetyl-Derivat $C_{20}H_{24}O_3$ aus Folliculosteron s. bei 3-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) 1199
- $C_{20}H_{24}O_4$ Kohlensäure-methylester-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 1189
- [17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure 1191
- $C_{20}H_{25}NO_2$ 2-Heptyloxy-benzophenon-oxim 1232
- 4-[2-Diäthylamino-äthoxy]-desoxybenzoin 1261
- $C_{20}H_{25}NO_4$ 3-Hydroxy-17-carboxy_smethoxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1194
- [17-Hydroxyimino-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure 1194

C₂₀H₂₅N₃O₂ 4-Butyloxy-3-methyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1363
 4-Propyloxy-2.5-dimethyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1385
 7-Methoxy-2-methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbaldehyd-(2)-semicarbazon 1413
 3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.11.12.13.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1420
[C₂₀H₂₅OS][⊕] Dipropyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1332
[C₂₀H₂₅OS]Br 1332
[C₂₀H₂₅OS]HSO₄ 1332
[C₂₀H₂₅OS]NO₃ 1332
C₂₀H₂₆O₂ 3-Äthoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1184
 2-Methoxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen 1202
 3-Methoxy-17-oxo-1.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1203
 1-Methoxy-17-oxo-4.13-dimethyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1204
 2-Hydroxy-7-oxo-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.11.11a.11b.12.13-dodecahydro-4b*H*-cyclohepta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17b) 1205
 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17a) vgl. 1205
 3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-19-nor-pregnatrien-(1.3.5(10))-on-(20) 1205
C₂₀H₂₆O₃ 3-Methoxymethoxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1185
C₂₀H₂₇ClO₃ Kohlensäure-[3-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁴-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester]-chlorid 902
 Kohlensäure-[17-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester]-chlorid 925

C₂₀H₂₇NO₂ 3-Hydroxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17b oder 17a)-oxim vgl. 1205
C₂₀H₂₇NO₃ 9-Acetoxyimino-4a-[2-äthoxy-äthyl]-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1049
C₂₀H₂₇N₃O₂ 3-Methoxy-12-semicarbazono-13(?) -methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vgl. 1167
 3-Methoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1195
C₂₀H₂₈O₂ 6-Hydroxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(3), Hinokion 1059
 6-Hydroxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, 12-Hydroxy-abietatrien-(8.11.13)-on-(17), Sugiöl 1061
 17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl-Δ^{4.11}-dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-17-methyl-androstadien-(4.11)-on-(3) 1065
C₂₀H₂₈O₃ 2-Formyloxy-8-oxo-4a-methyl-Δ^{6a}-hexadecahydro-chrysen 889
 17-Formyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁴-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 895
 3-Formyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 921
C₂₀H₂₉NO₂ 6-Hydroxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1062
C₂₀H₂₉NO₃ 17-Carbamoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁴-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 902
 Carbamidsäure-[17-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-ester] 926
C₂₀H₃₀O₂ 3-Methoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-Δ⁵-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 920
 6-Methoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren 934

- 7-Hydroxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadecahydro-chrysen, 17a-Hydroxy-D-homo-androsten-(4)-on-(3) 935
- 2-Hydroxy-7-oxo-4a.6a-dimethyl- Δ^{12} -hexadecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-D-homo-androsten-(5)-on-(17a) 936
- 3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren und 3-Hydroxy-13-methyl-17-acetyl- $\Delta^{5(10)}$ -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-19-nor-pregnen-(5)-on-(20) und 3-Hydroxy-19-nor-pregnen-(5(10))-on-(20) 937
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-16-methyl-androsten-(4)-on-(3) 937
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxy-17-methyl-androsten-(4)-on-(3) 939
- 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-hydroxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 17-Hydroxymethyl-androsten-(4)-on-(3) 942
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-formyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren, 3-Hydroxy-androsten-(5)-carbaldehyd-(17) 943
- $C_{20}H_{31}N_3O_2$ 1-[1-Äthyl-2-(4-methoxyphenyl)-butyl]-cyclohexanon-(4)-semicarbazon 889
- 2-Hydroxy-8-semicarbazono-4a-methyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen 890
- 17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 910
- 3-Hydroxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 928
- 6-Hydroxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[a]phenanthren 935
- Semicarbazon $C_{20}H_{31}N_3O_2$ aus 3-Hydroxy-androsten-(11)-on-(17) vgl. 933
- $C_{20}H_{34}O_3$ Verbindung $C_{20}H_{34}O_3$ (?) aus 3-Hydroxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17) vgl. 1076

C_{21} -Gruppe

- $C_{21}H_{12}O_2$ 5-Hydroxy-7-oxo-7H-indeno[1.2-a]phenanthren 1714
- 5-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren 1714
- 11-Hydroxy-13-oxo-13H-dibenzo[a,g]fluoren 1714
- 9-Hydroxy-5-oxo-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen und 5.9-Dioxo-9.13b-dihydro-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen 1715
- $C_{21}H_{13}D_5O_2$ 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-[pentadeuterio-phenyl]-propanon-(3) 1662
- $C_{21}H_{14}Br_4O_2$ 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-äthoxy-fuchson 1645
- $C_{21}H_{14}Cl_2O_2$ 1.8-Dichlor-10-methoxy-10-phenyl-anthron 1687
- 2-Chlor-10-methoxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron 1687
- $C_{21}H_{14}O_2$ 3-Phenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-indenon-(1) 1704
- [Naphthyl-(2)]-[3-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton 1705
- 9-Hydroxy-5-oxo-9.13b-dihydro-5H-naphth[3.2.1-de]anthracen 1706
- $C_{21}H_{14}O_3$ 2-Acetoxy-1-benzoyl-acenaphthylen 1685
- $C_{21}H_{15}BO_6$ 6-Diacetoxyboryloxy-7-oxo-7H-benz[de]anthracen 1638
- $C_{21}H_{15}ClO_2$ 2-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) 1692
- $C_{21}H_{15}NOS$ Thiocysansäure-[2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthylester] 1657
- $C_{21}H_{15}NO_3S$ 4'-[4-Nitro-phenylmercapto]-chalkon 1476
- $C_{21}H_{16}Br_2O_2$ 5.5'-Dibrom-4'-hydroxy-3.3'-dimethyl-fuchson 1666
- $C_{21}H_{16}ClNO_5S$ 3-[6-Chlor-3-nitro-phenylsulfon]-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1353
- $C_{21}H_{16}N_2O_2$ Verbindung $C_{21}H_{16}N_2O_2$ aus Benzoin vgl. 1277
- $C_{21}H_{16}O_2$ 2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) E III 7 4306
- 1-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) E III 7 4307
- 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(1)]-propin-(1)-on-(3) 1684
- 3-Äthoxy-9-phenyl-phenalenon-(1) 1685
- 10-Methoxy-10-phenyl-anthron 1686
- 7-Methoxy-3-oxo-2-benzyliden-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin 1688
- 4-Methoxy-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalenon-(1) 1688

- 2.3-Diphenyl-2*H*-chromenol-(2) 1689
 2.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 1690
 1-Phenyl-5-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-pentadien-(1.3)-on-(5) 1692
 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) 1693
 10-Hydroxy-10-benzyl-anthron 1694
 1-Phenyl-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthanon-(1) 1695
 [2-Oxo-1.2-dihydro-naphthyl-(1)]-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan vgl. 1696
C₂₁H₁₆O₃ 6-Acetoxy-3-phenyl-benzophenon 1647
 4-[4-Acetoxy-phenyl]-benzophenon 1648
 10-Methylperoxy-10-phenyl-anthron 1686
 10-Hydroperoxy-10-benzyl-anthron und 10-Hydroxy-9-benzyl-9.10-dihydro-9.10-epidioxy-anthracen 1694
C₂₁H₁₆O₃S β -Phenylsulfon-chalkon 1479
C₂₁H₁₇BrO₂ 2-Brom-1-hydroxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) 1662
C₂₁H₁₇BrO₃S 2-Brom-3-phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1355
C₂₁H₁₇ClO₂ 5-Chlor-4-benzyloxy-3-acetyl-biphenyl 1303
C₂₁H₁₇ClO₂S α -[5-Chlor-2-methoxy-phenylmercapto]-desoxybenzoin 1290
C₂₁H₁₈OS α -*p*-Tolylmercapto-desoxybenzoin 1290
C₂₁H₁₈O₂ 4-Benzyloxy-desoxybenzoin 1260
 4-Benzyloxy-3-acetyl-biphenyl 1302
 6-Benzyloxy-3-acetyl-biphenyl 1303
 1-Phenoxy-1.3-diphenyl-aceton 1356
 3-Butyloxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]-anthracen 1630
 3-Isobutyloxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]-anthracen 1630
 1-Phenyl-3-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) 1649
 1-Phenyl-3-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-propen-(1)-on-(3) 1650
 Phenyl-[2-methoxy-benzhydryl]-keton und Phenyl-[4-methoxy-benzhydryl]-keton 1655
 [2-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-keton 1655
 [4-Methoxy-phenyl]-benzhydryl-keton 1656
 1-Methoxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) 1656
 4'-Methoxy-2-benzyl-benzophenon 1658
 3-Methoxy-7-oxo-1.5-dimethyl-7.12-dihydro-pleiaden 1660
 1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton 1660
 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton 1660
 1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3) und 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) 1661
 1-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) 1661
 2.3-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-propanon-(1) 1662
 2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1) 1662
 Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-benzhydryl]-keton und 4-Methyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) 1664
 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanon-(2) 1664
 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-*m*-tolyl-äthanon-(2) 1665
 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-*o*-tolyl-äthanon-(2) 1665
 4'-Hydroxy-2.2'-dimethyl-fuchson 1665
 4'-Hydroxy-3.3'-dimethyl-fuchson 1666
C₂₁H₁₈O₃ 1-Phenyl-3-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-propanon-(3) 1621
 3-[2-Äthoxy-äthoxy]-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen 1631
C₂₁H₁₈O₃S 3-Phenylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1353
C₂₁H₁₈O₇S₂ α -Methoxy-styrol-disulfonsäure-(β , β)-diphenylester 801
C₂₁H₁₉NO₂ 2-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim] 1231
 3-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim] 1236
 4-Methoxy-benzophenon-[O-benzyl-oxim] 1241
 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-aceton-oxim 1661
 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim 1663
 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-*o*-tolyl-äthanon-(2)-oxim 1664
C₂₁H₁₉N₃O₂ 2-Benzyloxy-benzophenon-semicarbazon 1233
 1-[4-Methoxy-phenyl]-3-[naphthyl-(2)]-propen-(1)-on-(3)-semicarbazon 1652
C₂₁H₂₀O₂ 3-Benzyliden-1-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) 1622
 [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1623
C₂₁H₂₀O₃ 5-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1588
 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1588
 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) 1589

- 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) 1591
- $C_{21}H_{20}O_4$ 2-Oxo-hepten-(3)-säure-(7)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1331
- $C_{21}H_{20}O_5$ Dimethyl-butendisäure-methylester-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1321
- $C_{21}H_{21}NO_3$ 2-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxim vgl. 1589
- 4-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-oxim vgl. 1589
- $C_{21}H_{22}O_2$ α -Allyloxy-2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1516
- 17-Oxo-16-isopropoxy-methylen-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1586
- 5-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) 1588
- 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1588
- 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) 1589
- 2-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1589
- 3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x) 1592
- 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren 1594
- 6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2) und 6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(3) 1595
- 6-Hydroxy-1.3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1) 1595
- $C_{21}H_{22}O_8$ 2-[4-Acetoxy-phenyl]-3-[4-acetyl-phenyl]-penten-(2) 1535
- 10-Acetoxy-10-isopentyl-anthron 1536
- 2-Hydroperoxy-1-methyl-2-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-1.2-dihydro-naphthalin 1596
- $C_{21}H_{22}O_4$ 3-Äthoxy-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1326
- 2-Äthoxy-3-methyl-crotonsäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1326
- 3-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1)-säure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1326
- [17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]^ephenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester 1529
- $C_{21}H_{23}ClO_3$ 7-Chlor-heptansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- $C_{21}H_{23}N_3O_2$ 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x)-semicarbazon vgl. 1592
- 2-Methoxy-7-semicarbazono-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9-hexahydro-chrysen 1593
- $C_{21}H_{24}O_2$ α -Hydroxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-chalkon E III 7 3918
- 1-Cyclopentyl-1-phenyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(2) 1535
- 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexen-(3) 1542
- 2-Cyclohexyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanon-(1) 1542
- 3-Methoxy-17-oxo-13-propyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1545
- 3-Hydroxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1545
- $C_{21}H_{24}O_3$ Heptansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- 2-Methyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- 2-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1308
- 3-Methyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 3-Methyl-hexansäure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 2-Äthyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 2.3-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 3-Methyl-2-äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 2.4-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1309
- 3.3-Dimethyl-valeriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1310
- 2-Methyl-2-äthyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1310
- 2.3.3-Trimethyl-buttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1310
- $C_{21}H_{24}O_4$ α -Isopropoxy-isobuttersäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1324
- α -Äthoxy-isovaleriansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1325
- β -[1.1-Diäthoxy-äthoxy]-chalkon 1477
- $C_{21}H_{25}ClO_2$ 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan 1427
- $C_{21}H_{25}N_3O_2$ 2-Methoxy-7-semicarbazono-6a-methyl-5.6.6a.7.8.9.10.10a-octahydro-chrysen 1537

- C₂₁H₂₆O₂** 3-Allyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren 1184
 4-Heptyloxy-desoxybenzoin 1259
 6-Isopentyloxy-3.4-dimethyl-desoxybenzoin 1387
 3-[4-Methoxy-phenyl]-4-[4-acetyl-phenyl]-hexan 1426
 3-Methoxy-11-oxo-17-isopropyl-7.8.9.11.14.15.16.17-octahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1430
 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-2-allyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren, 3-Hydroxy-2-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) 1431
 3-Hydroxy-17-oxo-13-methyl-4-allyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren, 3-Hydroxy-4-allyl-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) 1431
 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl- $\Delta^{4.11}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren, 17-Hydroxy-pregnadien-(4.11)-in-(20)-on-(3) 1431
- C₂₁H₂₆O₃** 3-Propionyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren 1187
 2-Acetoxy-7-oxo-6a-methyl-4b.5.6.6a.7.8.9.10.10a.10b.11.12-dodecahydro-chrysen 1202
 2-Hydroperoxy-1.2-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(1) 1430
- C₂₁H₂₆O₄** Kohlensäure-äthylester-[17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthrenyl-(3)-ester] 1190
 [17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester 1191
 2-[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure 1192
- C₂₁H₂₇NOS** 3-[2-Diäthylamino-äthylmercapto]-1.3-diphenylpropanon-(1) 1355
- C₂₁H₂₇N₃O₂** 2-Heptyloxy-benzophenon-semicarbazon 1233
- C₂₁H₂₇N₃O₃** 3-Acetoxy-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren 1196
- C₂₁H₂₈Cl₂O₃** 3-Dichloracetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 924
- C₂₁H₂₈O₂** 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-2.7.8.9.10.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren 1204
 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren, 17-Hydroxy-pregnen-(4)-in-(20)-on-(3) 1206
 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-2.3.4.7.8.9.10.11.12.13-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]₅phenanthren, 3-Hydroxy-pregnatrien-(5.14.16)-on-(20) 1208
- C₂₁H₂₈O₃** 17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1.4}$ -dodecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1054
 17-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1055
 3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1056
 17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1057
 17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4.11}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1058
- C₂₁H₂₈BrO₃** 2-Brom-17-acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 910
 6-Brom-17-acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 911
 16-Brom-3-acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 929

- C₂₁H₂₉ClO₃** 17-Chloracetox-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 897
- C₂₁H₂₉Cl₂NO₃** 3-Dichloracetox-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 927
- C₂₁H₂₉NO₂** 17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1208
- C₂₁H₂₉N₃O₂** 3-Hydroxy-13-methyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1206
- C₂₁H₃₀O₂** 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1055
- 6-Methoxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1059
- 6-Methoxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1061
- 6-Methoxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1) 1063
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren vgl. 1065
- 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[2-hydroxy-äthyliden]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 21-Hydroxy-pregnadien-(4.17(20))-on-(3) 1066
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 17-Hydroxy-pregnadien-(4.20)-on-(3) 1067
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5.16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-pregnadien-(5.16)-on-(20) 1069
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-pregnadien-(5.17(20))-al-(21) 1071
- 3-Oxo-10.17-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]- $\Delta^{4.13}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 20-Hydroxy-17-methyl-18-nor-pregnadien-(4.13)-on-(3) 1073
- C₂₁H₃₀O₂S** 3-[2-Hydroxy-äthylmerapto]-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1057
- C₂₁H₃₀O₃** 17-Acetox-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 890
- 17-Acetox-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 895
- 17-Acetox-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 912
- 17-Acetox-4-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 912
- 3-Acetox-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 913
- 17-Acetox-7-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 913
- 3-Acetox-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 921
- 3-Acetox-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{9(11)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 932
- 3-Acetox-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 933
- 17-Acetox-6-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclopenta[*a*]phenanthren 933
- 6-Acetox-17-oxo-10.13-dimethyl-hexadecahydro-3.5-cyclopenta[*a*]phenanthren 935
- C₂₁H₃₀O₄** Kohlensäure-methylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(17)-ester] 900
- Kohlensäure-methylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 925

- [17-Oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure 926
- C₂₁H₃₁BrO₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 960
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 966
- C₂₁H₃₁ClO₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 959
- C₂₁H₃₁IO₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 960
- C₂₁H₃₁NO₂** 6-Methoxy-9-hydroxyimino-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1062
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1071
- C₂₁H₃₁NO₃** 17-Acetoxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 891
- 17-Acetoxy-4-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 913
- 17-Acetoxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 914
- 3-Acetoxy-17-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 927
- C₂₁H₃₁N₃O₂** 6-Hydroxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1060
- 6-Hydroxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1062
- C₂₁H₃₁N₃O₃** 2-Formyloxy-8-semicarbazono-4a-methyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen 890
- C₂₁H₃₂O₂** 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^{12} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 891
- 8-Hydroxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen, 3-Hydroxy-17a-methyl-D-homo-androsten-(5)-on-(17) 944
- 1-Hydroxy-8-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^{6a} -hexadecahydro-chrysen, 17a-Hydroxy-17a-methyl-D-homo-androsten-(4)-on-(3) 945
- 12-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 12-Hydroxy-pregnen-(3)-on-(20) 946
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3) 946
- 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1-hydroxy-äthyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 20-Hydroxy-pregnen-(4)-on-(3) 947
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-pregnen-(5)-on-(3) 948
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-pregnen-(5)-on-(20) 949
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-5-pregnen-(11)-on-(20) 961
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-pregnen-(16)-on-(20) 962
- 3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-pregnen-(17(20))-on-(11) 967
- 3-Hydroxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-pregnen-(20)-on-(11) 968
- C₂₁H₃₃NO** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetimido- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 956
- C₂₁H₃₃NO₂** 8-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen 945
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 957

- C₂₁H₃₃N₃O₂** 3-Methoxy-17-semicarbazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 928
- 17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 941
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-semicarbazonomethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 944
- C₂₁H₃₃O₅P** Phosphorsäure-dimethylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] 909
- C₂₁H₃₄NO₅P** Phosphorsäure-dimethylester-[3-hydroxyimino-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthrenyl-(17)-ester] 909
- C₂₁H₃₄N₂O₂** 2- $[\beta.\beta'$ -Bis-diäthylamino-isopropoxy]-3-allyl-benzaldehyd 819

C₂₂-Gruppe

- C₂₂H₁₄Br₂N₂O₂** 3-Brom-4-hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin 1117
- C₂₂H₁₄O₂** 5-Methoxy-7-oxo-7*H*-dibenzo[*b,g*]fluoren 1714
- 11-Methoxy-13-oxo-13*H*-dibenzo[*a,g*]fluoren 1715
- 9-Hydroxy-5-oxo-6-methyl-5*H*-naphth[3.2.1-*de*]anthracen, 9-Hydroxy-5-oxo-8-methyl-5*H*-naphth[3.2.1-*de*]anthracen und 5.9-Dioxo-6-methyl-9.13*b*-dihydro-5*H*-naphth[3.2.1-*de*]anthracen 1715
- C₂₂H₁₅ClO₃** 10-Chlor-10-[4-acetoxo-phenyl]-anthron 1688
- C₂₂H₁₆BrClO₂** 4'-Chlor-5-brom-2-benzyloxy-chalkon 1460
- C₂₂H₁₆Br₂O₂** 3,5-Dibrom-2-benzyloxy-chalkon 1460
- C₂₂H₁₆N₂O₂** 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin 1114
- 4-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-azin 1117
- C₂₂H₁₆O₂** 6-Methoxy-2.3-diphenyl-indenon-(1) 1704
- 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1) 1704
- 2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-indenon-(1) 1704
- 10-[4-Methoxy-benzyliden]-anthron 1705
- [Naphthyl-(1)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1705
- [Naphthyl-(2)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1705
- 1-Hydroxy-2-oxo-1.4-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin 1706
- 2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(1)]-äthanon-(1) 1707
- 2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) 1707
- C₂₂H₁₆O₃** 10-Acetoxo-10-phenyl-anthron 1686
- 5-Acetoxo-6-acetyl-chrysen 1689
- C₂₂H₁₇BrO₂** 5-Brom-2-benzyloxy-chalkon 1459
- 1-Brom-2-oxo-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1.2-dihydro-naphthalin 1696
- C₂₂H₁₇ClO₂** 2-Chlor-1-methoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) 1693
- 1-Chlor-2-oxo-1-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1.2-dihydro-naphthalin 1696
- C₂₂H₁₇NO₂** 1-Hydroxy-2-hydroxyimino-1.4-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin 1706
- 2-Hydroxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1708
- C₂₂H₁₇NO₄** 3-Nitro-4-[4-methoxy-styryl]-benzophenon 1691
- C₂₂H₁₈O₂** 1-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-[2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthyl-(1)]-äther 1026
- 3.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 1689
- 2-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1)-on-(3) 1689
- 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1)-on-(3) 1690
- 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 1690
- 4-Methoxy-4'-phenyl-chalkon 1691
- 1-Methoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) 1694
- 1-Oxo-3-methyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin 1694
- 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1) 1695
- 1-Hydroxy-4-oxo-1.2-diphenyl-tetralin 1697
- 3-Hydroxy-1-phenyl-3-benzyl-indanon-(2) 1697
- 3-Hydroxy-1-methyl-1.3-diphenyl-indanon-(2) 1698
- 10-Hydroxy-1.4-dimethyl-10-phenyl-anthron 1698

- 9-Hydroxy-10-oxo-9-[2-methyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren 1698
- 10-[2-Methyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) vgl. 1698
- 9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren 1698
- 10-[4-Methyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) vgl. 1698
- $C_{22}H_{18}O_3$ 2-Hydroxy-7,7'-dimethoxy-[1,2']binaphthyl oder 3-Hydroxy-6,7'-dimethoxy-[2,2']binaphthyl vgl. 828
- $C_{22}H_{18}O_3S$ α -*p*-Tolylsulfon-chalkon 1480
- [2-Oxo-1.1.2-triphenyl-äthylmercapto]-essigsäure 1657
- $C_{22}H_{19}NO_2$ 1-[4-Methoxy-phenyl]-2-[fluorenyl-(2)]-äthanon-(1)-oxim 1695
- 1-Hydroxy-4-hydroxyimino-1.2-diphenyl-tetralin 1697
- $C_{22}H_{20}N_2O_4$ *N,N'*-Bis-[hydroxy-(4-hydroxy-naphthyl-(1))-methyl]-hydrazin 1116
- $C_{22}H_{20}OS$ 3-*p*-Tolylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1353
- 3-Benzylmercapto-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1354
- $C_{22}H_{20}O_2$ 3-Pentyloxy-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen 1631
- 1.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-acetone 1660
- 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1662
- 2.2-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(1) 1663
- 2-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-*p*-tolyl-äthanon-(1) 1665
- 1-Methoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1-phenyl-2.3-dihydro-phenalen 1666
- [7-Methyl-indanyl-(4)]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1666
- [7-Methyl-indanyl-(4)]-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1667
- [7-Methyl-indanyl-(4)]-[7-methoxy-naphthyl-(1)]-keton 1667
- 2-Hydroxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) 1670
- 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-butanon-(2) 1670
- Phenyl-[6-hydroxy-2.3-dimethyl-benzhydryl]-keton und 4.5-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) 1671
- Phenyl-[6-hydroxy-2.5-dimethyl-benzhydryl]-keton und 4.7-Dimethyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzofuranol-(2) 1671
- 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-*p*-tolyl-propanon-(3) 1671
- 4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin 1673
- $C_{22}H_{20}O_3$ 4-[2-Phenoxy-äthoxy]-desoxybenzoin 1260
- 5-Acetoxy-1.3-dibenzyliden-cyclohexanon-(2) 1622
- 4-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(2)-on-(5) 1623
- 2-Acetoxy-2.3-diphenyl-1-isopropyliden-cyclopenten-(3)-on-(5) vgl. 1623
- 2-Hydroperoxy-2-methyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) 1670
- $C_{22}H_{20}O_3S$ 3-*p*-Tolylsulfon-1.3-diphenyl-propanon-(1) 1353
- $C_{22}H_{21}NO_2$ 4'-Methoxy-4-methyl-benzophenon-[O-benzyl-oxim] 1301
- $C_{22}H_{21}N_3O_2$ 1.3-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-propanon-(3)-semicarbazone 1661
- $C_{22}H_{22}O_2$ 1-[4-Methoxy-benzyliden]-3-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(2) 1623
- 1-Methyl-5-benzyliden-3-[4-methoxy-benzyliden]-cyclohexanon-(4) 1624
- 4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin 1625
- $C_{22}H_{22}O_3$ 2-Acetoxy-1.5-diphenyl-cycloocten-(1)-on-(6) 1594
- 3-Acetoxy-1-methyl-7-isopropyl-9-acetyl-phenanthren 1595
- $C_{22}H_{24}Cl_2O_3$ 3-[4-Chloracetoxy-phenyl]-4-[4-chloracetyl-phenyl]-hexan 1427
- $C_{22}H_{24}N_2O_2$ *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-3-allyl-benzyliden]-äthylendiamin 820
- Bis-[6-methoxy-3.4-dihydro-2*H*-naphthyliden-(1)]-hydrazin 824
- Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_2$ aus 4-Hydroxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-naphthalin vgl. 1625
- $C_{22}H_{24}O_2$ 3-Hydroxy-1-pentyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) 1596
- $C_{22}H_{24}O_4$ 3-Hydroxy-3-äthyl-hexen-(4)-säure-(6)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1326

- [17-Oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-äthylester 1529
- Verbindung $C_{22}H_{24}O_4$ (?) aus 6-Methoxy-5-methyl-indanon-(3) vgl. 831
- $C_{22}H_{26}O_2$ 1-Hydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) E III 7 3922
- 2-Cyclohexyl-2-phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-äthanon-(1) 1542
- 3-Methoxy-17-oxo-13-butyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1546
- $C_{22}H_{26}O_3$ Octansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1310
- 2-Äthyl-hexansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1310
- α -Acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexamethyl-desoxybenzoin 1429
- Verbindung $C_{22}H_{26}O_3$ aus 3-Methoxy-östrapentaen-(1.3.5.7.9)-on-(17) vgl. 1526
- $C_{22}H_{26}O_4$ 2-Hydroxy-octansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1325
- $C_{22}H_{28}O_2$ 4-Octyloxy-desoxybenzoin 1260
- 4-Hydroxy-1.4-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) und 2.5-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]tetrahydro-furanol-(2) 1432
- 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethylbenzoin 1433
- 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Octamethylstilbendiol-(α,α') 1433
- 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethylbenzoin 1434
- 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Octamethylstilbendiol-(α,α') 1434
- $C_{22}H_{28}O_3$ 3-Butyryloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1187
- 3-Isobutyryloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1187
- 3-Acetoxy-D-dihomo-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17b oder 17a) vgl. 1205
- 3-Acetoxy-13-methyl-17-acetyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1206
- 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butanon-(1) 1432
- 2-Hydroperoxy-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-propanon-(1) 1433
- $C_{22}H_{26}O_4$ 2-[17-Oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthrenyl-(3)-oxy]-propionsäure-methylester 1192
- $C_{22}H_{29}BrO_2$ 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) vgl. 1210
- 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) 1211
- $C_{22}H_{29}NO_4$ 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) vgl. 1210
- $C_{22}H_{29}N_3O_2$ 6-Isopentyloxy-3.4-dimethyl-desoxybenzoin-semicarbazon 1387
- $[C_{22}H_{29}OS]^{\oplus}$ Dibutyl-[4-phenyl-phenacyl]-sulfonium 1332
- $[C_{22}H_{29}OS]Br$ 1332
- $[C_{22}H_{29}OS]HSO_4$ 1332
- $[C_{22}H_{29}OS]NO_3$ 1332
- $C_{22}H_{30}O_2$ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) 1209
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) 1209
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) 1210
- 3-Hydroxy-13-methyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]-2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 3-Hydroxy-19.24-dinor-cholatrien-(5.7.9)-on-(22) 1211
- $C_{22}H_{30}O_3$ 17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{1.4}$ -dodecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1054
- 17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1058
- 6-Acetoxy-2-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1060
- 6-Acetoxy-9-oxo-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1062
- 3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-methylen- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1064
- $C_{22}H_{31}BrO_3$ 17-[2-Brom-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 898

- C₂₂H₃₁N₃O₂** 17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1208
- C₂₂H₃₁N₃O₃** 17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1054
- C₂₂H₃₂O** 1-Dodecyl-naphthol-(2) vgl. 1209
4-Dodecyl-naphthol-(1) vgl. 1210
- C₂₂H₃₂O₂** 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-allyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]⁺phenanthren, 17-Hydroxy-21.24-dinor-choladien-(4.22)-on-(3) 1074
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetonyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-21.24-dinor-choladien-(5.17(20))-on-(22) 1075
3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-isopropyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-16-isopropyliden-androsten-(5)-on-(17) 1076
3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-16-methyl-pregnadien-(5.16)-on-(20) 1077
2-Hydroxy-4a.6a-dimethyl-6b-acetyl- Δ^{10} -hexadecahydro-cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-*a*]⁺phenanthren, 3-Hydroxy-16.17-methano-pregnen-(5)-on-(20) 1078
- C₂₂H₃₂O₃** 17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 897
17-Propionyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 912
7-Acetoxy-2-oxo-4a.6a-dimethyl- $\Delta^{1(12a)}$ -hexadecahydro-chrysen 936
3-Acetoxy-19-nor-pregnen-(5)-on-(20) oder 3-Acetoxy-19-nor-pregnen-(5(10))-on-(20) vgl. 937
17-Acetoxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 938
3-Acetoxy-17-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 938
- 17-Acetoxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 940
3-Oxo-10.13-dimethyl-17-acetoxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 942
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-formyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 943
- C₂₂H₃₂O₃S** 17-Methylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 904
- C₂₂H₃₂O₄** Kohlensäure-äthylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]⁺phenanthrenyl-(17)-ester] 901
17-Methoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 903
[17-Oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]⁺phenanthrenyl-(3)-oxy]-essigsäure-methylester 926
- C₂₂H₃₃ClO₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-chlor-acetonyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 970
3-Hydroxy-10.13.17-trimethyl-17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 976
- C₂₂H₃₃NO₂** 17-Hydroxy-3-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-allyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1075
- C₂₂H₃₃N₃O₂** 6-Methoxy-2-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1060
6-Methoxy-9-semicarbazono-1.1.4a-trimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren 1063
6-Methoxy-1.4a-dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-carbaldehyd-(1)-semicarbazon 1064
17-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1068

- 3-Semicarbazono-10.17-dimethyl-
17-[1-hydroxy-äthyl]-
 $\Delta^{4,13}$ -dodecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1074
- $C_{22}H_{33}N_3O_3$ 17-Acetoxy-3-semicarbazono-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
910
- 3-Acetoxy-17-semicarbazono-
10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 929
- $C_{22}H_{34}O_2$ 3-Methoxy-10.13-dimethyl-
17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
953
- 6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl-
hexadecahydro-3.5-cyclo-
cyclopenta[*a*]phenanthren 968
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-
17-propionyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-21-methyl-
pregnen-(5)-on-(20) 969
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-acetonyl-
 Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren, 3-Hydroxy-
21-methyl-pregnen-(5)-on-(21)
970
- 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[β -hydroxy-
isopropyl]- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
21-Hydroxy-20-methyl-
pregnen-(4)-on-(3) 971
- 3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-
17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-16-methyl-
pregnen-(5)-on-(20) 973
- 3-Hydroxy-10.13.17-trimethyl-
17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-17-methyl-
pregnen-(5)-on-(20) 976
- $C_{22}H_{34}O_3S$ 17-Äthylmercaptoacetoxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
904
- $C_{22}H_{35}NO_2$ 3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-
17-acetohydroximoyl-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
975
- $C_{22}H_{35}N_3O_2$ 17-Hydroxy-3-semicarbazono-
10.13-dimethyl-17-äthyl-
 Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
947

17-Hydroxy-3-semicarbazono-
10.13-dimethyl-17-äthyl-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
949

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-
17-[1-semicarbazono-äthyl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
958

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-
17-[1-semicarbazono-äthyl]-
 Δ^{16} -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
966

$C_{22}H_{36}O_3$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-
17-dimethoxymethyl-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
943

C_{23} -Gruppe

$C_{23}H_{13}BrO_2$ α -Brom-5-hydroxy-11-oxo-
6-phenyl-11*H*-benzo[*a*]fluoren
1726

$C_{23}H_{13}NO_4$ 3-Hydroxy-7-oxo-1-[3-nitro-
phenyl]-7*H*-benz[*de*]anthracen
1726

$C_{23}H_{14}OSe$ 3-Phenylseleno-7-oxo-
7*H*-benz[*de*]anthracen 1633

$C_{23}H_{14}O_2$ 5-Hydroxy-11-oxo-10-phenyl-
11*H*-benzo[*a*]fluoren 1725

5-Hydroxy-11-oxo-10-phenyl-
11*H*-benzo[*b*]fluoren 1725

5-Hydroxy-10-oxo-11-phenyl-
10*H*-benzo[*b*]fluoren 1725

3-Hydroxy-7-oxo-1-phenyl-
7*H*-benz[*de*]anthracen 1726

3-Hydroxy-7-oxo-2-phenyl-
7*H*-benz[*de*]anthracen 1726

$C_{23}H_{14}O_3$ 5-Acetoxy-7-oxo-
7*H*-indeno[1.2-*a*]phenanthren 1714

5-Acetoxy-13-oxo-
13*H*-dibenzo[*a,g*]fluoren 1714

11-Acetoxy-13-oxo-
13*H*-dibenzo[*a,g*]fluoren 1715

9-Acetoxy-5-oxo-
5*H*-naphth[3.2.1-*de*]anthracen
1715

$C_{23}H_{15}BrO_2$ 7-Brom-3-hydroxy-4-oxo-
1-benzhydryliden-1.4-dihydro-
naphthalin 1717

$C_{23}H_{16}Br_2O_2$ 1-[3.5-Dibrom-2-hydroxy-
phenyl]-5-[biphenyl-(4)]-
pentadien-(1.4)-on-(3) 1708

$C_{23}H_{16}O_2$ 2-Phenoxy-1-benzoyl-naphthalin
1605

- 3-Hydroxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin und
4-Benzhydryl-naphthochinon-(1.2) 1716
- 1-[2-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) 1717
- 1-[3-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) 1717
- 1-[4-Hydroxy-phenyl]-3-[anthryl-(9)]-propen-(2)-on-(1) 1718
- 7-Hydroxy-9-oxo-1.1-diphenyl-1a.2-dihydro-1*H*-cyclopropa[*b*]^e-naphthalin vgl. 1725
- $C_{23}H_{17}BrO_2$ 4-Brom-3-hydroxy-1.3.5-triphenyl-pentin-(1)-on-(5) 1708
- $C_{23}H_{17}BrO_3$ 1-Brom-2-oxo-1-[2-acetoxy-naphthyl-(1)-methyl]-1.2-dihydro-naphthalin 1696
- $C_{23}H_{17}ClO_3$ 2-Chlor-1-acetoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) 1693
- $C_{23}H_{18}Br_2O_2$ 3.5-Dibrom-2-benzyloxy-4'-methyl-chalkon 1490
- $C_{23}H_{18}O_2$ 1-Phenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) 1706
- 2-Methoxy-1.2-di-[naphthyl-(2)]-äthanon-(1) 1707
- 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) 1709
- $C_{23}H_{18}O_3$ 2.3-Diphenyl-1-[4-acetoxy-phenyl]-propen-(2)-on-(1) 1691
- $C_{23}H_{19}BrO_2$ 5-Brom-2-benzyloxy-4'-methyl-chalkon 1490
- α -Brom-4-benzyloxy-4'-methyl-chalkon 1493
- $C_{23}H_{19}ClO_2$ α -Chlor-4-benzyloxy-4'-methyl-chalkon 1492
- 2-Chlor-1-äthoxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) 1693
- $C_{23}H_{20}Br_2O_2$ 1.2-Dibrom-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1380
- $C_{23}H_{20}Cl_2O_2$ 1.2-Dichlor-1-[4-benzyloxy-phenyl]-3-*p*-tolyl-propanon-(3) 1378
- $C_{23}H_{20}O_2$ 4-Benzyloxy-4'-methyl-chalkon 1491
- 1-Äthoxy-1.3-diphenyl-indanon-(2) 1694
- 2.4-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 1696
- 4-Hydroxy-1.3.4-triphenyl-penten-(2)-on-(1) 1698
- 2-Methyl-2.3.5-triphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) 1699
- 2-Methyl-1.2-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalindiol-(1.4) 1699
- 2-Methyl-3.4-diphenyl-3.4-dihydro-naphthalindiol-(1.4) 1699
- 9-Hydroxy-10-oxo-9-[2.4-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren, 9-Hydroxy-10-oxo-9-[2.5-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren und 9-Hydroxy-10-oxo-9-[3.4-dimethyl-benzyl]-9.10-dihydro-phenanthren 1700
- 10-[*x.x*-Dimethyl-benzyloxy]-phenanthrol-(9) vgl. 1700
- $C_{23}H_{20}O_3$ 3-Acetoxy-1.1.3-triphenyl-aceton 1661
- $C_{23}H_{20}O_3S$ 3-[2-Oxo-1.1.2-triphenyl-äthylmercapto]-propionsäure 1658
- $C_{23}H_{21}BrO_2$ Brom-Derivat $C_{23}H_{21}BrO_2$ aus 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-phenyl-benzophenon vgl. 1673
- $C_{23}H_{21}NO_3$ 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-oxim 1663
- $C_{23}H_{22}BrNO_4$ 4-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1668
- 2-Brom-4-nitro-3.4-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(1) 1669
- $C_{23}H_{22}Br_2O_2$ 2.3-Dibrom-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propanon-(1) 1625
- $C_{23}H_{22}O_2$ 1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) 1667
- 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-2-benzyl-propanon-(1) 1669
- 2-Methoxymethyl-1.1.3-triphenyl-propanon-(3) 1670
- 2-Methyl-2.3-diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propanon-(3) 1671
- 5'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-2'-phenyl-benzophenon 1672
- 2.4.6-Trimethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-benzophenon 1672
- 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-phenyl-benzophenon 1672
- 1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-3-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-propen-(2)-on-(1) 1673
- 2-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) 1673
- 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-2-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthanon-(2) 1674
- $C_{23}H_{22}O_3$ 2-Hydroperoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) 1674
- $C_{23}H_{22}O_3S$ 2-*p*-Tolylsulfon-1.1-diphenyl-butanon-(3) 1388
- $C_{23}H_{22}O_5S_2$ Methyl-[2.2-di-*p*-tolyl-sulfon-1-phenyl-vinyl]-äther 801

- C₂₃H₂₃NO₂** 1,4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-oxim 1668
- C₂₃H₂₄O₂** 1-Methyl-3-[4-methoxy-benzyliden]-5-[4-methyl-benzyliden]-cyclohexanon-(4) 1624
- C₂₃H₂₄O₃** 6-Acetoxy-1,3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2) und 6-Acetoxy-1,3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(3) 1595
6-Acetoxy-1,3-dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1) 1596
- C₂₃H₂₅BrO₃** β -Brom- α -acetoxy-2,4,6,2',4',6'-hexamethyl-chalkon 1545
- C₂₃H₂₆O₄** 8-Oxo-nonansäure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1330
- C₂₃H₂₇ClO₂** 4-Chlor-1-methoxy-1,4-bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 1547
- C₂₃H₂₈O** 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(3) oder und 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2) vgl. 1535
- C₂₃H₂₈O₂** 1-Methoxy-1,4-bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3) 1546
8-Hydroxy-2-oxo-4a,6a-dimethyl-3,4,4a,4b,5,6,6a,11,11a,11b,12,13-dodecahydro-2H-indeno[2,1-a]phenanthren 1548
- C₂₃H₂₈O₃** Nonansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1310
- C₂₃H₂₉NO₂** 1-Methoxy-1,4-bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-buten-(1)-on-(3)-oxim 1547
- C₂₃H₃₀OS** 3-Octylmercapto-1,3-diphenylpropanon-(1) 1353
- C₂₃H₃₀O₂** 2,4,6-Triisopropyl-benzoin 1435
2,4,6-Triisopropyl-stilbendiol-(α,α') 1435
2-Hydroxy-1,3-bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(1) 1435
- C₂₃H₃₀O₃** 3-Valeryloxy-17-oxo-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1187
3-Pivaloyloxy-17-oxo-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren 1188
17-Acetoxy-3-oxo-10,13-dimethyl-17-äthynyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1207
- 3-Oxo-10,13-dimethyl-17-[2-acetoxy-vinyl]- $\Delta^{4,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1208
- 3-Acetoxy-10,13-dimethyl-17-acetyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13-decahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1209
- Verbindung C₂₃H₃₀O₃ (?) aus 21-Acetoxy-pregnatrien-(4,16,20)-on-(3) vgl. 1208
- C₂₃H₃₁NO₃** Diäthylcarbaminsäure-[17-oxo-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(3)-ester] 1191
- C₂₃H₃₂BrIO₃** 17-Brom-3-acetoxy-10,13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 961
- [C₂₃H₃₂NOS][®] Methyl-diäthyl-[3-(3-oxo-1,3-diphenyl-propylmercapto)-propyl]-ammonium 1355
[C₂₃H₃₂NOS]I 1355
- C₂₃H₃₂O₂** 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) vgl. 1209
1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) 1210
1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) 1211
1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-dodecanon-(1) 1211
- C₂₃H₃₂O₃** 17-Butenyloxy-3-oxo-10,13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 899
17-Butyryloxy-3-oxo-10,13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-3H-cyclopenta[a]phenanthren 1054
3-Acetoxy-10,13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1065
3-Oxo-10,13-dimethyl-17-[2-acetoxy-äthyliden]- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1067
17-Acetoxy-3-oxo-10,13-dimethyl-17-vinyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1068
3-Acetoxy-10,13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1070

- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-äthyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1071
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{14.16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1072
- 3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1073
- 3-Oxo-10.17-dimethyl-17-[1-acetoxy-äthyl]- $\Delta^{4.13}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1074
- C₂₃H₃₂O₅** Bernsteinsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthrenyl-(17)-ester] 900
- 17-Acetoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 904
- Bernsteinsäure-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthrenyl-(3)-ester] 924
- Verbindung **C₂₃H₃₂O₅** aus 17-Hydroxy-pregnadien-(4.20)-on-(3) vgl. 1068
- C₂₃H₃₃BrO₃** 1-Brom-8-acetoxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen 945
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-bromacetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 966
- 3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-[2-brom-äthyliden]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 967
- C₂₃H₃₃ClO₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-chlor-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 959
- C₂₃H₃₃IO₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-jodacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 960
- C₂₃H₃₃NO₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- $\Delta^{5.16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1071
- C₂₃H₃₄N₂O₃** 3-Acetoxy-17-acetylhydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 928
- C₂₃H₃₄O** 4-Methoxy-1-dodecyl-naphthalin vgl. 1210
- 6-Methoxy-2-dodecyl-naphthalin vgl. 1211
- C₂₃H₃₄O₂** 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-*sec*-butyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 3-Hydroxy-16-*sec*-butyliden-androsten-(5)-on-(17) 1078
- C₂₃H₃₄O₃** 17-Butyryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 898
- 17-Isobutyryloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 898
- 17-Propionyloxy-3-oxo-10.13.16-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 938
- 17-Propionyloxy-3-oxo-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 941
- 8-Acetoxy-2-oxo-1.10a.12a-trimethyl- Δ^6 -hexadecahydro-chrysen 944
- 10.13-Dimethyl-17-acetoxyacetyl- Δ^2 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 946
- 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1-acetoxy-äthyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 948
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 953
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{11} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 961
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{14} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 961
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 964
- 3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-äthyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 967
- 3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-17-vinyl-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 968

- C₂₃H₃₄O₈S** 17-[2-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 905
17-[3-Methylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 907
- C₂₃H₃₄O₄** Kohlensäure-propylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*][±]phenanthrenyl-(17)-ester] 901
17-Äthoxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 903
17-[3-Methoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 906
- C₂₃H₃₄O₅S₂** 3-Hydroxy-17.17-bis-carboxymethylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 930
- C₂₃H₃₅NO₃** Carbamidsäure-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*][±]phenanthrenyl-(17)-ester] 902
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 957
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetohydroximoyl- Δ^{16} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 965
- C₂₃H₃₅N₃O₃** 3-Acetoxy-17-semicarbazono-10.13.16-trimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 939
17-Acetoxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 941
3-Semicarbazono-10.13-dimethyl-17-acetoxymethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 942
- C₂₃H₃₆O₂** 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecanon-(11) 969
3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 971

- 6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*][±]phenanthren 977
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-butyryl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*][±]phenanthren, 3-Hydroxy-21-nor-cholen-(5)-on-(20) 978
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-24-nor-cholen-(5)-on-(22) 979
- C₂₃H₃₇NO₂** 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-phenyl]-undecanon-(11)-oxim 969
- C₂₃H₃₇N₃O₂** 3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 958
3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 972
3-Hydroxy-10.13.16-trimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 975
- C₂₃H₃₇O₅P** Phosphorsäure-diäthylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*][±]phenanthrenyl-(17)-ester] 909

C₂₄-Gruppe

- C₂₄H₁₅BrOS** 9-Brom-3-*p*-tolylmercapto-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracen 1632
- C₂₄H₁₆O₃** 9-Acetoxy-5-oxo-6-methyl-5*H*-naphth[3.2.1-*de*][±]anthracen und 9-Acetoxy-5-oxo-8-methyl-5*H*-naphth[3.2.1-*de*][±]anthracen 1716
- C₂₄H₁₈N₄O₅** 2.4-Dinitro-phenylhydrazon C₂₄H₁₈N₄O₅ einer Verbindung C₁₈H₁₄O₂ s. bei Benzyl-[4-hydroxy-naphthyl-(1)]-keton 1616
2.4-Dinitro-phenylhydrazon C₂₄H₁₈N₄O₅ einer Verbindung C₁₈H₁₄O₂ s. bei Benzyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton 1617
- C₂₄H₁₈O₂** 5-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) E III 7 4382
3-Methoxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin 1716
2-Hydroxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1718

- 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-
2-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2) 1721
- $C_{24}H_{19}NO_2$ 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-
1-[naphthyl-(1)]-äthanon-(2)-
oxim 1720
- $C_{24}H_{20}N_2O_2$ *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-
naphthyl-(1)-methylen]-
äthylendiamin 1112
- 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-azin 1114
- N,N'*-Bis-[1-hydroxy-naphthyl-(2)-
methylen]-äthylendiamin 1118
- N,N'*-Bis-[3-hydroxy-naphthyl-(2)-
methylen]-äthylendiamin 1120
- $C_{24}H_{20}O_2$ 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-methyl-
naphthyl-(1)]-äthanon-(1) 1710
- 1.2-Bis-[2-methyl-naphthyl-(1)]-
äthendiol-(1.2) 1710
- $C_{24}H_{20}O_4$ Kohlensäure-äthylester-[3-oxo-
1.2.3-triphenyl-propenylester]
1691
- $C_{24}H_{22}O_2$ 1-Isopropoxy-1.2-diphenyl-
indanon-(3) 1692
- 2.3-Dimethyl-1.2-diphenyl-
1.2-dihydro-naphthalindiol-(1.4)
1701
- $C_{24}H_{22}O_9S_2$ α -Äthoxycarbonylmethoxy-
styrol-disulfonsäure-(β,β)-
diphenylester 801
- $C_{24}H_{23}NO_4$ 4-[4-Nitro-benzyloxy]-
2-methyl-5-isopropyl-benzophenon
1399
- $C_{24}H_{24}N_2O_4$ *N,N'*-Bis-[hydroxy-
(4-methoxy-naphthyl-(1))-methyl]-
hydrazin 1116
- $C_{24}H_{24}O_2$ 2-Methoxy-1.2.3-triphenyl-
pentanon-(1) 1673
- 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-2'-benzyl-
benzophenon 1674
- 3'-Methoxy-2.4.6-trimethyl-4'-benzyl-
benzophenon 1674
- 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-
phenyl]-benzophenon 1675
- 3-Hydroxy-1.1-diphenyl-
3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
aceton. 1675
- 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-
3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
propanon-(3) 1675
- 2-Hydroxy-1.1-diphenyl-
3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
propanon-(3) 1676
- Phenyl-[4-hydroxy-2-methyl-
5-isopropyl-benzhydryl]-keton 1676
- Phenyl-[6-hydroxy-2-methyl-
5-isopropyl-benzhydryl]-keton
und 4-Methyl-7-isopropyl-
2.3-diphenyl-2.3-dihydro-
benzofuranol-(2) 1676
- 5-Hydroxy-8-oxo-2.3-dimethyl-
4a.7-diphenyl-1.4.4a.5.8.8a-
hexahydro-naphthalin 1677
- Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ s. bei Phenyl-
[6-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl-
benzhydryl]-keton und 4-Methyl-
7-isopropyl-2.3-dihydro-
benzofuranol-(2) 1676
- $C_{24}H_{24}O_3$ 4-Acetoxy-1-oxo-2.4a-diphenyl-
1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-
naphthalin vgl. 1625
- 2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-
3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
propanon-(3) 1676
- $C_{24}H_{24}O_4$ Verbindung $C_{24}H_{24}O_4$ aus
7-Methoxy-1-oxo-tetralin vgl. 825
- $C_{24}H_{24}O_7$ 4.5-Diacetoxy-hexen-(2)-
säure-(1)-[4-phenyl-
phenacylester] 1329
- $C_{24}H_{25}NO_4$ 3-[4-Nitro-phenoxy]-17-oxo-
13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1184
- $C_{24}H_{25}N_3O_2$ 1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-
phenyl]-butanon-(3)-semicarbazon 1668
- 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-
2-benzyl-propanon-(1)-
semicarbazon 1670
- $C_{24}H_{26}N_2O_2$ Verbindung $C_{24}H_{26}N_2O_2$ aus
5-Hydroxy-8-oxo-2.3-dimethyl-
4a.7-diphenyl-1.4.4a.5.8.8a-
hexahydro-naphthalin vgl. 1677
- $C_{24}H_{26}O_2$ [4-Methoxy-2-benzyl-
cyclohexadien-(3.5)-yl]-
[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton 1625
- $C_{24}H_{26}O_3$ 2.6-Dimethyl-octadien-(2.6)-
säure-(8)-[4-phenyl-
phenacylester] 1316
- $C_{24}H_{28}N_2O_2$ 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-
naphthaldehyd-(1)-azin 842
- 3-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-
naphthaldehyd-(2)-azin 843
- $C_{24}H_{28}O_3$ 2.6-Dimethyl-octen-(2)-
säure-(8)-[4-phenyl-
phenacylester] 1314
- $C_{24}H_{28}O_4$ 9-Oxo-decansäure-(1)-[4-phenyl-
phenacylester] 1330
- Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ s. bei
1-[2-Methoxy-phenyl]-
penten-(1)-on-(3) 831
- Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ s. bei
1-[4-Methoxy-phenyl]-
penten-(1)-on-(3) 832
- $C_{24}H_{30}O$ 2-Methyl-4-cyclopentyl-4-phenyl-
3-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(3)
oder/und 2-Methyl-4-cyclopentyl-
4-phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-
buten-(2) vgl. 1535

- C₂₄H₃₀O₃** α -Acetoxy-
2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-octamethyl-
desoxybenzoin 1434
 α -Acetoxy-2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-
octamethyl-desoxybenzoin 1434
- C₂₄H₃₆O₄** 2-Hydroxy-decansäure-(1)-
[4-phenyl-phenacylester] 1325
- C₂₄H₃₂O₂** 4-Decyloxy-desoxybenzoin 1260
2-Hydroxy-2-phenyl-
1-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-
propanon-(1) 1436
- C₂₄H₃₂O₃** 3-Hexanoyloxy-17-oxo-13-methyl-
7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1188
3-[3.3-Dimethyl-butyryloxy]-17-oxo-
13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1188
3-Acetoxy-13-methyl-17-[2-oxo-
1-methyl-propyl]-
2.3.4.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1211
2-Hydroperoxy-1-phenyl-
2-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-
propanon-(1) 1436
- C₂₄H₃₂O₄** [1-Lauroyl-naphthyl-(2)-oxy]-
essigsäure vgl. 1209
- C₂₄H₃₄O₂** 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-
naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) 1212
- C₂₄H₃₄O₃** 17-Valeryloxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dodecahydro-
3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1054
3-Propionyloxy-10.13-dimethyl-
17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1066
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-acetyliden- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1076
3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-
16-isopropyliden- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1076
3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-
17-acetyl- $\Delta^{5,16}$ -dodecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1077
2-Acetoxy-4a.6a-dimethyl-6b-acetyl-
 Δ^{10} -hexadecahydro-
cyclopropa[3.4]cyclopenta[1.2-*a*]
phenanthren 1078
- C₂₄H₃₄O₆** 17-[3-Acetoxy-propionyloxy]-
3-oxo-10.13-dimethyl-
 Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
906
- Bernsteinsäure-methylester-[17-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthrenyl-(3)-ester] 924
- C₂₄H₃₅BrO₃** 3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-
17-bromacetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 977
- C₂₄H₃₅ClO₂** 3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-
17-chloracetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
977
- C₂₄H₃₅ClO₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-[3-chlor-acetonyl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
970
- C₂₄H₃₅NO₂** 3-[2-Diäthylamino-äthoxy]-
17-oxo-13-methyl-
7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1192
- C₂₄H₃₅N₃O₃** 17-Acetoxy-3-semicarbazono-
10.13-dimethyl-17-vinyl-
 Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1069
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-[2-semicarbazono-äthyliden]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1072
- C₂₄H₃₆O₃** 17-Valeryloxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
898
17-Isovaleryloxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
899
3-Propionyloxy-10.13-dimethyl-
17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
956
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-propionyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
970
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-acetonyl-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
970
3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-
isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 972
3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-
17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
974

- 3-Acetoxy-10.13.17-trimethyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 976
- C₂₄H₃₆O₃S** 17-Propylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 904
- 17-Isopropylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 905
- 17-[2-Äthylmercapto-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 906
- 17-[2-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 907
- 17-[4-Methylmercapto-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 907
- C₂₄H₃₆O₄** 17-Propyloxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 903
- 17-Isopropyloxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 903
- 17-[3-Äthoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 906
- 17-[4-Methoxy-butyryloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 907
- C₂₄H₃₇NO₃** 17-[2-Dimethylamino-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 908
- 3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-acetohydroximoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 975
- C₂₄H₃₇N₃O₃** 17-Propionyloxy-3-semicarbazono-10.13.17-trimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 942

- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 959
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- Δ^{16} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 966
- C₂₄H₃₈O₂** 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-undecanon-(11) 978
- 3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 979
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-cholen-(5)-on-(22) 981
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-cholen-(5)-al-(24) 983
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-16-isopropyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-16-isopropyl-pregnen-(5)-on-(20) 984
- C₂₄H₃₉N₃O₂** 3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 973
- 6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]-hexadecahydro-3.5-cyclopenta[*a*]phenanthren 977

C₂₅-Gruppe

- C₂₅H₁₆O₂** 3-Hydroxy-2.4-diphenyl-phenalenon-(1) und 3-Hydroxy-2.9-diphenyl-phenalenon-(1) E III 7 4413
- C₂₅H₁₆O₂S** 4-Phenacylmercapto-7-oxo-7H-benz[*de*]anthracen 1638
- C₂₅H₁₆O₃** 5-Acetoxy-11-oxo-10-phenyl-11H-benzo[*b*]fluoren 1725
- C₂₅H₁₆O₄** Verbindung C₂₅H₁₆O₄ aus Kohlensäure-äthylester-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester] vgl. 1132
- C₂₅H₁₇NO₄** 7-Oxo-3-[3-nitro-4-methoxy-benzyl]-7H-benz[*de*]anthracen 1727

- $C_{25}H_{18}O_2$ 9-Hydroxy-7-oxo-1.8-diphenyl-7.8-dihydro-phenalen und 7-Hydroxy-9-oxo-1.8-diphenyl-9.9a-dihydro-phenalen E III 6 5950
- 3-Methoxy-17-oxo-16-benzyliden-16.17-dihydro-15*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1727
- 3-Hydroxy-2.3-diphenyl-3*H*-benzo[*f*]chromen 1728
- $C_{25}H_{18}O_3$ 3-Acetoxy-4-oxo-1-benzhydryliden-1.4-dihydro-naphthalin 1717
- $C_{25}H_{19}ClO_2$ 5-Chlor-2-methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1719
- $C_{25}H_{20}$ Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ (oder $C_{26}H_{22}$) aus [6-Hydroxy-2-phenyl-4.6-di-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton vgl. 1746
- $C_{25}H_{20}O_2$ 5-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4) 1718
- 2-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1719
- 5-Methoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1720
- 1.2-Diphenyl-4-[4-methoxy-benzyliden]-cyclopenten-(1)-on-(3) 1720
- 3-Hydroxy-1-methyl-2.3-diphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5) 1721
- 1-Hydroxy-1.3-diphenyl-1-[naphthyl-(1)]-propanon-(3) 1721
- $C_{25}H_{22}N_2O_2$ *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylene]-propylendiamin 1113
- $C_{25}H_{22}N_4O_5$ 10-Hydroxy-8-methyl-2-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(9)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] vgl. 1593
- Verbindung $C_{25}H_{22}N_4O_5$ aus 4-Äthoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) vgl. 1589
- $C_{25}H_{22}O_2$ 2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) 1710
- $C_{25}H_{23}NO_4$ 3-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-propanon-(1)-[O-acetyl-oxim] 1663
- $C_{25}H_{24}O_2$ 3-Benzyl oxy-17-oxo-13-methyl-12.13.14.15.16.17-hexahydro-11*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1527
- 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-hexen-(4)-on-(1) 1700
- 2-Methoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propen-(1)-on-(3) 1701
- Benzoyl-Derivat $C_{25}H_{24}O_2$ einer Verbindung $C_{18}H_{20}O$ (?) aus 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) vgl. 1183
- $C_{25}H_{24}O_3$ Undecadiin-(1.9)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] 1318
- 2-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-pentanon-(1) 1674
- 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4)-dimethylacetal 1709
- $C_{25}H_{25}NO_3$ 1.4-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3)-[O-acetyl-oxim] 1668
- $C_{25}H_{26}N_2O_6$ 2-Nitro-3-[4-nitro-benzyl oxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 2-Nitro-3-[4-nitro-benzyl oxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) vgl. 1197
- 4-Nitro-3-[4-nitro-benzyl oxy]-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) vgl. 1197
- $C_{25}H_{26}O_2$ 3'-Methoxy-2.3.5.6-tetramethyl-4'-benzyl-benzophenon 1677
- $C_{25}H_{26}O_3$ Benzoyl-Derivat $C_{25}H_{26}O_3$ aus Folliculosteron s. bei 3-Hydroxy-östratrien-(5.7.9)-on-(17) 1199
- $C_{25}H_{27}NO_4$ 3-[4-Nitro-benzyl oxy]-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1185
- $C_{25}H_{28}O_2$ 3-Benzyl oxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1184
- [4-Methoxy-2-benzyl-cyclohexadien-(3.5)-yl]-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton 1626
- $C_{25}H_{28}O_3$ Undecin-(5)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] 1316
- $C_{25}H_{30}N_4O_4$ Verbindung $C_{25}H_{30}N_4O_4$ aus 5-Acetoxy-1.1-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1588
- $C_{25}H_{30}O_3$ Undecen-(2)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] 1314
- Undecen-(5)-säure-(11)-[4-phenyl-phenacylester] 1314
- $C_{25}H_{32}O_3$ Undecansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1310

- α -Acetoxy-2.4.6-triisopropyl-desoxybenzoin 1435
- $C_{25}H_{34}O_3$ 3-Heptanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1188
- $C_{25}H_{36}N_2O_4$ 3-Acetoxy-17-diacetylhydrazono-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 928
- $C_{25}H_{36}O_2$ 3-Cyclohexyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1056
- $C_{25}H_{36}O_3$ 3-Butyryloxy-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1066
- 3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-*sec*-butyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1079
- $C_{25}H_{37}N_3O_3$ 3-Acetoxy-10.13.16-trimethyl-17-[1-semicarbazono-äthyl]- $\Delta^{5.16}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1077
- $C_{25}H_{38}N_2O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-acetylhydrazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 958
- $C_{25}H_{38}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-butyryl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 978
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 979
- 3-Formyloxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 983
- $C_{25}H_{38}O_4$ 17-Butyloxyacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 903
- 17-[3-Isopropoxy-propionyloxy]-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 906
- $C_{25}H_{38}N_3O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[semicarbazono-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 973

- $C_{25}H_{40}O_2$ 1-[4-Methoxy-phenyl]-octadecen-(9)-on-(1) 981
- 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13) 981
- 1-[3-Hydroxy-phenyl]-nonadecen-(10)-on-(2), Campnospermonol 984
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-24-methyl-cholen-(5)-on-(24) 985
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-16-*tert*-butyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-16-*tert*-butyl-pregnen-(5)-on-(20) 987
- $C_{25}H_{40}O_2S_2$ 3-Acetoxy-17.17-diäthylmercaptop-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 930
- $C_{25}H_{40}O_3$ 3.17.17-Triäthoxy-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1056
- $C_{25}H_{41}NO_2$ 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxy-phenyl]-tridecanon-(13)-oxim 981
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 985
- $C_{25}H_{41}N_3O_2$ 3-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methyl-propyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 980

C_{26} -Gruppe

- $C_{26}H_{16}N_2O_6S$ Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-sulfid 1252
- Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-sulfid 1252
- $C_{26}H_{16}N_2O_6Se$ Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-selenid 1252
- Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-selenid 1253
- $C_{26}H_{16}N_2O_7$ Bis-[4-(3-nitro-benzoyl)-phenyl]-äther 1248
- Bis-[4-(4-nitro-benzoyl)-phenyl]-äther 1248
- $C_{26}H_{16}O_2$ 1-[9-Hydroxy-fluorenyl-(9)]-fluorenon-(9) 1742
- $C_{26}H_{18}O_2$ 3-Methoxy-2.4-diphenyl-phenalenon-(1) 1737
- 3-Methoxy-2.9-diphenyl-phenalenon-(1) 1737

- 10-Phenyl-10-[4-hydroxy-phenyl]-anthron 1737
- 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-fluorenon-(9) 1738
- Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ s. bei 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-fluorenon-(9) 1738
- $C_{26}H_{19}ClO_2$ 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[4'-chlor-biphenyl-(2)]-äthanon-(2) 1729
- $C_{26}H_{19}ClO_3$ 5-Chlor-2-acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1720
- $C_{26}H_{26}N_2O_2$ 2-Hydroxy-benzophenon-azin 1232
- $C_{26}H_{20}OS$ 1-Phenylmercapto-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) 1657
- $C_{26}H_{20}O_2$ 7-Methoxy-9-oxo-1.8-diphenyl-9.9a-dihydro-phenalen E III 6 5950
- 1-Phenoxy-1.1.2-triphenyl-äthanon-(2) 1656
- 6-Methoxy-3.4'-diphenyl-benzophenon 1728
- 4'-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-benzophenon 1728
- 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[biphenyl-(2)]-äthanon-(2) 1729
- 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon und 1.1.3-Triphenyl-phthalanol-(3) 1729
- 4-[α -Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon 1730
- 4.4'-Diphenyl-benzoin und 4.4'-Diphenyl-stilbendiol-(α,α') 1731
- 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-1-[acenaphthenyl-(1)]-äthanon-(2) 1731
- $C_{26}H_{20}O_3$ 5-Acetoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(4) 1718
- $C_{26}H_{20}O_3S$ [2-Oxo-1.2-diphenyl-1-(naphthyl-(1))-äthylmercapto]-essigsäure 1721
- $C_{26}H_{21}NO$ 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-benzophenon-imin 1730
- $C_{26}H_{22}$ 1-Phenyl-3.5-di-*p*-tolyl-benzol(?) vgl. 1746
- $C_{26}H_{22}O_2$ 2-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1719
- 5-Äthoxy-1.2-diphenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4) 1720
- 1-Hydroxy-1-äthyl-3.3-diphenyl-1*H*.3*H*-benz[*de*]isochromen 1722
- $C_{26}H_{22}O_3$ Hydroxy-diphenyl-acetaldehyd-diphenylacetal 1293
- $C_{26}H_{24}N_4O_5$ 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] vgl. 1592
- $C_{26}H_{25}NO$ 3-Methoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x)-phenylimin vgl. 1592
- $C_{26}H_{26}O_3$ 2-Acetoxy-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1676
- $C_{26}H_{27}NO_4$ 3-Methoxy-17-oxo-13-methyl-16-[3-nitro-benzyliden]-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren 1678
- $C_{26}H_{28}O_2$ 2-Methoxymethyl-1.1-diphenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1678
- 2.4.6-Trimethyl-2'-[α -hydroxy-2.4.6-trimethyl-benzyl]-benzophenon 1678
- 2-Hydroxy-1.2-bis-[2-phenyl-cyclohexen-(3)-yl]-äthanon-(1) 1679
- $C_{26}H_{30}N_4O_4$ 3-[4-Nitro-benzoyloxy]-17-semicarbazono-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren 1195
- $C_{26}H_{31}NO_4$ 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[3-nitro-benzyliden]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1598
- $C_{26}H_{32}N_2O_2$ 3-Äthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(2)-azin 844
- $C_{26}H_{32}OS$ 3-Benzylmercapto-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1056
- $C_{26}H_{32}O_2$ 3-Benzoyloxy-17-oxo-10.13-dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1056
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-16-benzyliden-androsten-(5)-on-(17) 1597
- $C_{26}H_{32}O_3$ 3-Benzoyloxy-androsten-(11)-on-(17) vgl. 933
- Dodecen-(4)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1314
- $C_{26}H_{32}O_4$ Kohlensäure-phenylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthrenyl-(17)-ester] 901
- Kohlensäure-phenylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthrenyl-(3)-ester] 925

- 4-Hydroxy-4-butyl-octen-(2)-säure-(1)-[4-phenylphenacylester] 1326
- $C_{26}H_{33}NO_4$ 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-[3-nitrobenzyliden]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1549
- $C_{26}H_{34}Br_2O_2$ 3,3'-Dibrom-2.4.6.2'.4'.6'-hexaäthylstilbendiol-(α,α') 1437
- $C_{26}H_{34}O_2$ 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 3-Hydroxy-16-benzyl-androsten-(5)-on-(17) 1548
- 3-Hydroxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-1-benzyliden-androstanon-(17) 1548
- 17-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-benzyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 17-Hydroxy-17-benzyl-androsten-(4)-on-(3) 1549
- $C_{26}H_{34}O_3$ Laurinsäure-[4-phenylphenacylester] 1311
- $C_{26}H_{36}O_2$ 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthylbenzoin 1436
- 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaäthylstilbendiol-(α,α') 1436
- 7-Hydroxy-2.2-dimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenyl-heptanon-(5) 1438
- $C_{26}H_{36}O_3$ 3-Octanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1188
- $C_{26}H_{37}BrO_2$ 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) vgl. 1212
- 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) 1214
- $C_{26}H_{37}NO_4$ 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) vgl. 1213
- 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) 1214
- $C_{26}H_{38}O_2$ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) 1212
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) 1212
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) 1213
- $C_{26}H_{40}O$ 1-Hexadecyl-naphthol-(2) vgl. 1212
- 4-Hexadecyl-naphthol-(1) vgl. 1213
- $C_{26}H_{40}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 982
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 983
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-butyl]- Δ^{11} -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 983
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-16-isopropyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 984
- $C_{26}H_{41}NO_4$ Kohlensäure-[2-diäthylaminoäthylester]-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthrenyl-(17)-ester] 902
- $C_{26}H_{41}N_3O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methylpropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 980
- $C_{26}H_{42}O_2$ 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecen-(10)-on-(2) 984
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(24) 987
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) 988
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-methyl-hexanoyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-21-nor-cholesten-(5)-on-(20) 990
- $C_{26}H_{43}NO_2$ 1-[3-Methoxy-phenyl]-nonadecen-(10)-on-(2)-oxim vgl. 984
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 989
- $C_{26}H_{43}N_3O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methylpentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 986

$C_{26}H_{44}O_3$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17- $[\beta,\beta$ -diäthoxy-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 972

C_{27} -Gruppe

$C_{27}H_{16}O_2$ 1-Hydroxy-2-benzoylbenzo[*j*]fluoranthren und 1-Hydroxy-5-benzoylbenzo[*j*]fluoranthren 1748

$C_{27}H_{16}O_2$ 6b-Hydroxy-8-oxo-7.9-diphenyl-7.8-dihydro-6b*H*-cyclopent[*a*]_sacenaphthylen 1742

$C_{27}H_{18}O_5$ Acetyl-Derivat $C_{27}H_{18}O_5$ einer Verbindung $C_{25}H_{16}O_4$ aus Kohlensäure-äthylester-[2-acetylnaphthyl-(1)-ester] vgl. 1132

$C_{27}H_{20}O_2$ [2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-phenanthryl-(9)]-keton 1737
10-Phenyl-10-[4-methoxy-phenyl]-anthron 1738

9-Methoxy-3-oxo-1-phenyl-2-benzyliden-2.3-dihydro-phenalen 1738

3-Hydroxy-1.1.3-triphenylindanon-(2) 1739

$C_{27}H_{21}NO_5S_2$ 3-[4-Nitro-2-phenylmercapto-phenylsulfon]-1.3-diphenylpropanon-(1) 1354

$C_{27}H_{25}O_2$ 1-Hydroxy-1.1.3.3-tetraphenylacetone 1731
2.3.4-Triphenyl-chromanol-(2) 1731
2-Hydroxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3) 1732
2.3-Epoxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanol-(3) vgl. 1732
1-Hydroxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen 1733

$C_{27}H_{22}O_3$ 2-Hydroperoxy-1.1.2.3-tetraphenylpropanon-(3) 1732
Verbindung $C_{27}H_{22}O_3$ s. bei [2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-phenanthryl-(9)]-keton 1737

$C_{27}H_{24}O_2$ 1-Hydroxy-1-isopropyl-3.3-diphenyl-1*H*.3*H*-benz[*de*]_sisochromen 1722

$C_{27}H_{26}N_4O_5$ 3-Äthoxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbaldehyd-(x)-[2.4-dinitrophenylhydrazon] vgl. 1593

$C_{27}H_{26}O_3$ 4-Hydroperoxy-1-methyl-4-benzhydryl-2-benzyliden-cyclohexanon-(3) und 2-Hydroperoxy-1-methyl-2-benzhydryl-4-benzyliden-cyclohexanon-(3) 1711

$C_{27}H_{28}Br_2O_2$ 3.3'-Dibrom-4'-hydroxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson 1681

$C_{27}H_{29}BrO_3$ 2-Hydroperoxy-1-[4-bromphenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethylphenyl]-propanon-(3) 1680

$C_{27}H_{29}ClO_3$ 2-Hydroperoxy-1-[4-chlorphenyl]-1.3-bis-[2.4.6-trimethylphenyl]-propanon-(3) 1680

$C_{27}H_{30}O_2$ 3-Cinnamyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren 1185

2-Hydroxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1679

4'-Hydroxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson 1681

$C_{27}H_{30}O_3$ 2-Hydroperoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1680

$C_{27}H_{34}O_3S$ 17-Phenylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 905

$C_{27}H_{34}O_4$ Kohlensäure-benzylester-[3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(17)-ester] 901
Kohlensäure-benzylester-[17-oxo-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthrenyl-(3)-ester] 925

$C_{27}H_{36}O_3$ Tridecansäure-[4-phenylphenacylester] 1311
2-Hydroperoxy-1-cyclohexyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1550

$C_{27}H_{38}OS$ 3-Dodecylmercapto-1.3-diphenylpropanon-(1) 1353

$C_{27}H_{38}O_2$ 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxynaphthyl-(1)]-undecanon-(11) 1438

1-Cyclopentyl-11-[6-methoxynaphthyl-(2)]-undecanon-(11) 1438

7-Hydroxy-2.2.6-trimethyl-4-neopentyl-7.7-diphenylheptanon-(5) 1439

$C_{27}H_{38}O_7$ 3.17.21-Triacetoxy-pregnen-(5)-on-(20) vgl. 955

$C_{27}H_{39}NO_2$ 1-Cyclopentyl-11-[4-methoxynaphthyl-(1)]-undecanon-(11)-oxim 1438

1-Cyclopentyl-11-[6-methoxynaphthyl-(2)]-undecanon-(11)-oxim 1438

C₂₇H₄₀N₂O₄ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[1-diacetylhydrazono-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 959

C₂₇H₄₀O₂ 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) vgl. 1212
1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) 1213
1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) 1213
1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-hexadecanon-(1) 1214

C₂₇H₄₁ClO₃ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-chlor-4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 986

C₂₇H₄₂O 4-Methoxy-1-hexadecyl-naphthalin vgl. 1213

C₂₇H₄₂O₂ 3-Hydroxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{12,5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholestadien-(2.5)-on-(4) E III 7 3674

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholestadien-(3.5)-on-(7) E III 7 3676

3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2,4}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholestadien-(2.4)-on-(6) vgl. 1079

6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{4,6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 6-Hydroxy-cholestadien-(4.6)-on-(3) vgl. 1081

C₂₇H₄₂O₃ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 985

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-methyl-valeryl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 986

3-Acetoxy-10.13-dimethyl-16-*tert*-butyl-17-acetyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 987

C₂₇H₄₃BrO₂ 7-Brom-3-hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 997

C₂₇H₄₃NO₃ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 985

C₂₇H₄₃N₃O₃ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-semicarbazono-1-methyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 982

C₂₇H₄₃O₂ 2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^1 -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 2-Hydroxy-cholesten-(1)-on-(3) E III 7 3579

3-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholesten-(3)-on-(2) E III 7 3580

4-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 4-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) E III 7 3580

5-Hydroxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 5-Hydroxy-cholesten-(3)-on-(2) 992

2-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 2-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) 992

6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 6-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(3) 993

3-Hydroxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholesten-(4)-on-(6) 996

3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]_sphenanthren, 3-Hydroxy-cholesten-(5)-on-(7) 998

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-cholesten-(5)-on-(22) 1003

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-cholesten-(5)-on-(24)
1004

3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^8(14)$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-cholesten-(8(14))-on-(15) 1006

$C_{27}H_{45}NO_2$ 3-Hydroxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1002

C_{28} -Gruppe

$C_{28}H_{21}ClO_2$ 2-Chlor-1-benzyloxy-1.2-diphenyl-indanon-(3) 1693

$C_{28}H_{22}O_2$ 2.2.4.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furanol-(5) 1739

$C_{28}H_{22}O_2S$ Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-sulfid 1290

$C_{28}H_{22}O_3$ Bis-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-äther 1280

$C_{28}H_{23}NO_2$ 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-oxim 1739

$C_{28}H_{23}NO_3$ [2-Oxo-1.2-diphenyl-äthyl]-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther 1285

$C_{28}H_{23}N_3$ Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ s. bei Benzoin-hydrazon 1286

$C_{28}H_{24}N_2O$ 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-hydrazon 1740

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ *N,N'*-Bis-[2-hydroxy-3-phenyl-benzyliden]-äthylendiamin 1253

$C_{28}H_{24}N_2O_3$ Bis-[2-hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthyl]-äther 1285

$C_{28}H_{24}N_2S_2$ 4-Methylmercapto-benzophenon-azin 1251

$C_{28}H_{24}O_2$ 1-Methoxy-3-oxo-2.2-dimethyl-1.4-diphenyl-2.3-dihydro-phenalen 1733

3-Hydroxy-1.1.4.4-tetraphenyl-butanon-(2) 1733

2.2.3.5-Tetraphenyl-tetrahydro-furanol-(5) 1734

3-Hydroxy-1.3-diphenyl-2-benzhydryl-propanon-(1) 1734

5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.7-triphenyl-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-naphthalin 1734

$C_{28}H_{24}O_3S$ 2-*p*-Tolylsulfon-1.1.3-triphenyl-propanon-(3)
1662

$C_{28}H_{25}O_5P$ Phosphorsäure-[2-oxo-1.2-diphenyl-äthylester]-dibenzylester 1282

$C_{28}H_{26}N_2O_4$ *N α ,N ϵ* -Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methylen]-lysin 1114

$C_{28}H_{26}O_2$ 1-Hydroxy-1-butyl-3.3-diphenyl-1*H*.3*H*-benz[*de*]isochromen 1723

1-Hydroxy-1-*sec*-butyl-3.3-diphenyl-1*H*.3*H*-benz[*de*]isochromen
1723

5-Hydroxy-8-oxo-1.4a.5-triphenyl-1.2.3.4.4a.5.8.8a-octahydro-naphthalin 1724

7-Hydroxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-5-benzoyl-norbornen-(2) 1724

$C_{28}H_{28}O_2$ Verbindung $C_{28}H_{28}O_2$ aus 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)
vgl. 1115

$C_{28}H_{30}O_2$ 1.1.2-Trimethyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-5-benzoyl-cyclopentan 1701

$C_{28}H_{32}N_2O_2$ 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-azin 1034

$C_{28}H_{32}O_2$ 2-Hydroxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propanon-(3) 1681

$C_{28}H_{32}O_3$ 2-Hydroperoxy-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-propanon-(3) 1682

$C_{28}H_{34}O_2$ 3-Äthoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1625

$C_{28}H_{34}O_3$ 17-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-13-benzyliden- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1597

3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-15-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1598

$C_{28}H_{35}N_3O_3$ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] vgl. 1209

1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-dodecanon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] vgl. 1210

$C_{28}H_{36}O_2$ 3-Benzyl-10.13-dimethyl-17-acetyl- $\Delta^{3,5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1065

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-21-benzyliden-pregnen-(5)-on-(20) 1598

- C₂₈H₃₆O₃** Tetradecen-(4)-säure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1314
- 3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1548
- 3-Acetoxy-17-oxo-10.13-dimethyl-16-benzyliden-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1549
- C₂₈H₃₆O₃S** 17-Benzylmercaptoacetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 905
- C₂₈H₃₈O₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-phenyl-propionyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 3-Hydroxy-21-benzyl-pregnen-(5)-on-(20) 1550
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-cinnamoyl-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-21-benzyliden-pregnanon-(20) 1551
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 3-Hydroxy-20-methyl-21-phenyl-pregnen-(5)-on-(21) 1553
- C₂₈H₃₈O₃** Myristinsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1311
- C₂₈H₃₈O₄** 6-Hydroxy-6-methyl-tridecansäure-(13)-[4-phenyl-phenacylester] 1325
- C₂₈H₄₀O₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-phenyl-äthyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-20-methyl-21-phenyl-pregnanon-(21) 1439
- C₂₈H₄₀O₂** 2-Palmitoyloxy-1-acetyl-naphthalin 1123
- 3-Decanoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1189
- C₂₈H₄₀O₄** [1-Palmitoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure vgl. 1212
- C₂₈H₄₁BrO₂** 1-[3-Brom-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) vgl. 1215
- 1-[4-Brom-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1216
- C₂₈H₄₁NO₄** 1-[3-Nitro-4-hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) vgl. 1215
- 1-[4-Nitro-1-hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1217
- C₂₈H₄₂O₂** 7-Methoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]-6.9.10.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren 1214
- 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) 1214
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) 1215
- 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1216
- 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) 1217
- Verbindung C₂₈H₄₂O₂ s. bei 1-[1-Hydroxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1216
- C₂₈H₄₃ClO₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[6-chlor-5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 990
- C₂₈H₄₄O** 1-Octadecyl-naphthol-(2) vgl. 1215
- 4-Octadecyl-naphthol-(1) vgl. 1215
- C₂₈H₄₄O₂** 3-Methoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1080
- 6-Hydroxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^sphenanthren, 6-Hydroxy-ergostadien-(4.6)-on-(3) vgl. 1083
- 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-ergostadien-(8.22)-on-(7) 1084
- C₂₈H₄₄O₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 987
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 988
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-methyl-hexanoyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 991

$C_{28}H_{45}BrO_2$ 2-Brom-6-methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 995

$C_{28}H_{45}NO_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-hydroxyimino-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 989

$C_{28}H_{45}N_3O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-pentyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 986

$C_{28}H_{46}O_2$ 7-Methoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 996

3-Methoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 999

6-Methoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]-hexadecahydro-3.5-cyclo-cyclopenta[*a*]phenanthren 1006

3-Hydroxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^8(14)$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-ergosten-(8(14))-on-(15) 1008

$C_{28}H_{47}N_3O_2$ 5-Hydroxy-2-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 992

6-Hydroxy-3-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 995

3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1005

$C_{28}H_{48}O_2$ 6-Methoxy-3.5-cyclo-cholestanol-(24) (?) vgl. 1007

C_{29} -Gruppe

$C_{29}H_{18}O_2$ 7-Phenyl-9-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-phenalenon-(1) 1753

$C_{29}H_{18}O_3$ 1-Acetoxy-2-benzoyl-benzo[*j*]fluoranthren und 1-Acetoxy-5-benzoyl-benzo[*j*]fluoranthren 1748

$C_{29}H_{19}NO_4$ 5-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren und 10-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1750

7-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren und 8-Nitro-11b-hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1750

$C_{29}H_{20}O_2$ 11b-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-1.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1749

1-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1750

$C_{29}H_{21}ClO_2$ 4-Chlor-3-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) 1744
4-Chlor-1-hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) vgl. 1744

$C_{29}H_{22}O_2$ 1.1-Diphenyl-2-[2-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) 1742

1.1-Diphenyl-2-[4-methoxy-benzyliden]-indanon-(3) 1743

3-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) 1744

2.3.4-Triphenyl-5-benzyliden-2.5-dihydro-furanol-(2) vgl. 1744

1.2.3.5-Tetraphenyl-penten-(2)-dion-(1.4) bzw. 1.2.3.4-Tetraphenyl-pentadien-(2.4)-ol-(4)-on-(1) vgl. 1744

1-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) 1745

$C_{29}H_{24}O_2$ 6-Methyl-2.2-diphenyl-4-*p*-tolyl-2*H*-chromenol-(2) 1740

$C_{29}H_{25}N_3O_2$ 1-Hydroxy-1.1.3.4-tetraphenyl-buten-(2)-on-(4)-semicarbazon 1740

$C_{29}H_{26}O_2$ 1.1.4-Triphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(4) 1733

$C_{29}H_{26}O_3S$ 1-*p*-Tolylsulfon-1.2.4-triphenyl-butanon-(4) 1669

$C_{29}H_{32}O_3$ 2-Acetoxy-1-phenyl-1.3-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propanon-(3) 1679

- C₂₉H₃₉N₃O₂** 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[1-semicarbazono-3-phenylallyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1599
- C₂₉H₄₀O₂** 3-Benzoyloxy-10.13-dimethyl-17-[oxo-isopropyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 971
- C₂₉H₄₀O₃** Pentadecansäure-[4-phenylphenacylester] 1311
- C₂₉H₄₂O₂** 1-Cyclopentyl-13-[4-methoxynaphthyl-(1)]-tridecanon-(13) 1439
- 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-23-phenyl-24-nor-cholanon-(23) 1440
- C₂₉H₄₄O₂** 1-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) 1215
- 1-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) 1216
- 1-[1-Methoxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1216
- 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-octadecanon-(1) 1217
- 10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6.14}$ -octadecahydro-picen, 3-Hydroxy-27-nor-ursadien-(12.14)-al-(28) 1219
- 3-Hydroxy-30-nor-oleanadien-(12.18)-on-(11) vgl. 1221
- C₂₈H₄₄O₃** 3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2.4}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1079
- 3-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{2.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1080
- 4-Acetoxy-cholestadien-(4.6)-on-(3) vgl. 1080
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1081
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8.14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1082
- C₂₉H₄₅BrO₃** 4-Brom-3-acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 997
- C₂₉H₄₆O** 28-Nor-lupen-(x)-on-(3) vgl. 1022
- 4-Methoxy-1-octadecyl-naphthalin vgl. 1216
- C₂₉H₄₆O₂** 3-Äthoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{3.5}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1081
- 6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1081
- 3-Hydroxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthylhexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-stigmastadien-(5.22)-on-(7) 1085
- 10-Hydroxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-28-nor-ursen-(17)-on-(11), Nor- α -amyrenonol 1088
- 10-Hydroxy-5-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-28-nor-oleanen-(12)-on-(16) 1089
- 27-Nor-ursadien-(12.14)-diol-(3.28), Norchinovadiendiol vgl. 1220
- C₂₉H₄₆O₃** 17-Decanoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 899
- 2-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^{11} -tetradecahydro-3*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 991
- 3-Acetoxy-2-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^3 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 991
- 2-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 993
- 4-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 993
- 6-Acetoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 994

- 3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 996
- 3-Acetoxy-4-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 998
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1000
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1004
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1004
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1005
- 3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1006
- C₂₉H₄₇BrO₂** 2-Brom-6-äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 995
- 4-Brom-6-äthoxy-cholesten-(4)-on-(3) vgl. 996
- C₂₉H₄₇NO₃** 3-Acetoxy-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1002
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-hydroxyimino-1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1005
- C₂₉H₄₇N₃O₃** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 988

- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-semicarbazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 990
- C₂₉H₄₈OS** 3-Äthylmercapto-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1002
- C₂₉H₄₈O₂** 3-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^4 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 994
- 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-docosahydro-picen, 3-Hydroxy-24-nor-ursanon-(12) 1011
- 9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-acetyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen, 3-Hydroxy-30-nor-lupanon-(20) 1012
- C₂₉H₄₈O₃S** 3-Äthylsulfon-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1003
- C₂₉H₄₈NOS** 3-Äthylmercapto-7-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1003
- C₂₉H₄₉NO₂** Oxim **C₂₉H₄₉NO₂** aus 3-Hydroxy-30-nor-lupanon-(20) vgl. 1012

C₃₀-Gruppe

- C₃₀H₂₀O₂** 5-Methoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1753
- 7-Phenyl-9-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-phenalenon-(1) 1753
- 2-Hydroxy-1.2-di-[phenanthryl-(9)]-äthanon-(1) und 1.2-Di-[phenanthryl-(9)]-äthendiol-(1.2) 1754
- C₃₀H₂₂O₂** 2.3.4-Triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) 1748
- 2.3.5-Triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadien-(2.5)-on-(4) 1749
- 3-Hydroxy-1.2.3-triphenyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5) 1751

- 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-
1*H*.3*H*-benz[*de*]isochromen
1751
- 11-Oxo-8-hydroxymethyl-7.10-diphenyl-
7.8.9.10-tetrahydro-7.10-methano-
fluoranthren 1752
- $C_{30}H_{22}O_6$ Oxalsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1318
- $C_{30}H_{24}O_2$ 1.1-Diphenyl-2-[2-äthoxy-
benzyliden]-indanon-(3) 1743
- $C_{30}H_{26}O_3S_2$ Bis-[3-oxo-1.3-diphenyl-
propyl]-disulfid 1354
- $C_{30}H_{26}O_4$ Verbindung $C_{30}H_{26}O_4$ aus
4-Hydroxy-chalkon vgl. 1464
- $C_{30}H_{28}O_3$ 5-Acetoxy-8-oxo-
1.4a.7-triphenyl-
1.2.3.4.4a.5.8.8a-octahydro-
naphthalin 1724
- 7-Acetoxy-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-
5-benzoyl-norbornen-(2) 1724
- $C_{30}H_{34}O_3$ 2-Acetoxy-1.3-bis-
[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
1-*p*-tolyl-propanon-(3) 1681
- $C_{30}H_{36}O_2$ 2-Hydroxy-1.1.3-tris-
[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
propanon-(3) 1682
- $C_{30}H_{36}O_3$ 2-Hydroperoxy-1.1-diphenyl-
3-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-
propanon-(3) 1682
- 2-Hydroperoxy-1.1.3-tris-
[2.4.6-trimethyl-phenyl]-
propanon-(3) 1683
- $C_{30}H_{37}N_3O_5$ 4-Nitro-phenylhydrazon
 $C_{30}H_{37}N_3O_5$ aus
[1-Lauroyl-naphthyl-(2)-oxy]-
essigsäure s. bei 1-[2-Hydroxy-
naphthyl-(1)]-dodecanon-(1) 1209
- $C_{30}H_{38}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-cinnamoyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1598
- $C_{30}H_{38}O_4$ [3-Methyl-6-isopropyl-
cyclohexyloxy]-essigsäure-
[17-oxo-13-methyl-
12.13.14.15.16.17-hexahydro-
11*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthrenyl-(3)-ester] 1529
- $C_{30}H_{40}Br_2O_3$ 5.6-Dibrom-3-acetoxy-
10.13-dimethyl-17-[2-oxo-
1-methyl-2-phenyl-äthyl]-
hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1440
- $C_{30}H_{40}O_2$ 2.6.11.15-Tetramethyl-
17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-
cyclohexen-(6)-yl]-
heptadecaocäen-(2.4.6.8.10.12.
14.16)-al-(1), 3-Hydroxy-
8'-apo- β -carotinal-(8'),
 β -Citraurin 1599
- 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-
2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-
heptadecaocäen-(2.4.6.8.10.
12.14.16)-al-(1), 3'-Hydroxy-
8'-apo- α -carotinal-(8),
 α -Citraurin 1601
- $C_{30}H_{40}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-[3-phenyl-propionyl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1551
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-cinnamoyl-hexadecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1552
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-
1-methyl-2-phenyl-äthyl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1553
- $C_{30}H_{40}O_4$ 16-Hydroxy-hexadecen-(5)-
säure-(1)-[4-phenyl-
phenacylester] 1327
- 16-Hydroxy-hexadecen-(6)-säure-(1)-
[4-phenyl-phenacylester] 1327
- $C_{30}H_{41}NO_2$ 2.6.11.15-Tetramethyl-
17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-
cyclohexen-(6)-yl]-
heptadecaocäen-(2.4.6.8.10.12.
14.16)-al-(1)-oxim 1600
- 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-
2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-
heptadecaocäen-(2.4.6.8.10.
12.14.16)-al-(1)-oxim 1601
- $C_{30}H_{42}O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-
17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-
butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-24-phenyl-chole-(5)-
on-(24) 1554
- $C_{30}H_{42}O_3$ Palmitinsäure-[4-phenyl-
phenacylester] 1311
- 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13)-
[4-phenyl-phenacylester] 1311
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-
1-methyl-2-phenyl-äthyl]-
hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1439
- $C_{30}H_{42}O_4$ [3-Methyl-6-isopropyl-
cyclohexyloxy]-essigsäure-
[17-oxo-13-methyl-
7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthrenyl-(3)-ester]
1191
- $C_{30}H_{43}N_8O_2$ 3-Benzoyloxy-10.13-dimethyl-
17-[semicarbazono-isopropyl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
973

- $C_{30}H_{44}O_2$ 1-[4-Hydroxy-biphenyl-(3)]-octadecanon-(1) 1441
 1-[4'-Hydroxy-biphenyl-(4)]-octadecanon-(1) 1441
 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-24-phenyl-cholanon-(24) 1441
- $C_{30}H_{44}O_3$ 3-Lauroyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1189
 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8.14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-ergostatrien-(8.14.22)-on-(7) 1217
 3-Acetoxy-ergostatrien-(8(14).9(11).22)-on-(7) vgl. 1217
- $C_{30}H_{44}O_4$ 3-Hydroxy-ursen-(12)-trion-(11.5.16) vgl. 1094
 [1-Stearoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure vgl. 1215
- $C_{30}H_{46}O_2$ 1-[4-Hydroxy-3-äthyl-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1) 1221
 3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]- Δ^7 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-21.24-cyclo-euphadien-(7.24)-on-(21) 1222
 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6.12b}$ -octadecahydro-picen, 3-Hydroxy-D-friedo-ursadien-(9(11).14)-on-(12) 1222
 10-Hydroxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{11(14b).14}$ -octadecahydro-picen, 3-Hydroxy-oleanadien-(12.18)-on-(11) 1224
 10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6.12b}$ -octadecahydro-picen, 3-Hydroxy-D-friedo-oleanadien-(9(11).14)-on-(12) 1225
 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{12b} -octadecahydro-6a.14a-methano-picen, 3-Hydroxy-13.27-cyclo-ursen-(9(11))-on-(12) 1226
- Verbindung $C_{30}H_{46}O_2$ aus α -Amyrenonol vgl. 1095
- $C_{30}H_{46}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{18.14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1083
 3-Acetoxy-ergostadien-(8(14).9(11))-on-(7) vgl. 1083
 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1084
 3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14).9(11)}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1085
- $C_{30}H_{48}O$ Verbindung $C_{30}H_{48}O$ aus 3-Acetoxy-oleananon-(12) vgl. 1019
- $C_{30}H_{48}O_2$ 6-Äthoxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1083
 3-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen und 4-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen 1088
 3-Hydroxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-21.24-cyclo-tirucallen-(8)-on-(21) 1090
 10-Hydroxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-ursen-(9(11))-on-(12) 1092
 Iso- α -amyrenonol-II vgl. 1092
 10-Hydroxy-5-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-ursen-(12)-on-(16) 1093
 10-Hydroxy-13-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-ursen-(12)-on-(11), α -Amyrenonol 1094
 10-Hydroxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-oleanen-(9(11))-on-(12) 1097
 10-Hydroxy-5-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-oleanen-(12)-on-(16) 1098
 10-Hydroxy-6-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen, 3-Hydroxy-oleanen-(12)-on-(15) 1098

- 10-Hydroxy-13-oxo-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
 Δ^{14} -eicosahydro-picen,
3-Hydroxy-oleanen-(12)-on-(11)
1099
- 10-Hydroxy-1-oxo-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
 Δ^{14a} -eicosahydro-picen,
3-Hydroxy-oleanen-(13(18))-on-(19) 1104
- 10-Hydroxy-11-oxo-
2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-
octamethyl- Δ^9 -eicosahydro-
picen, 3-Hydroxy-friedelen-(3)-
on-(2) vgl. 1104
- 9-Oxo-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-
3a-hydroxymethyl-1-isopropenyl-
eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
chrysen, 28-Hydroxy-
lupen-(20(29))-on-(3), Betulon 1105
- 9-Hydroxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-
1-isopropenyl-3a-formyl-
eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
chrysen, 3-Hydroxy-
lupen-(20(29))-al-(28),
Betulinaldehyd 1105
- 9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-
hexamethyl-1-[1-formyl-vinyl]-
eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
chrysen, 3-Hydroxy-
lupen-(20(29))-al-(30) 1106
- $C_{30}H_{48}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-
 Δ^{15} -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1007
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-
 $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1007
- 3-Acetoxy-15-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]-
 $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1008
- $C_{30}H_{49}BrO_3$ 13-Brom-10-acetoxy-14-oxo-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
docosahydro-picen 1019
- $C_{30}H_{49}NO_2$ 21(oder 22)-Methoxy-
23(oder 24)-nor-oleanen-(13(18))-
on-(3)-oxim vgl. 1088
- 9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-
hexamethyl-1-[1-formohydroximoyl-
vinyl]-eicosahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1107
- $C_{30}H_{49}NO_4$ 9-Oxo-5a.5b.8.8.11a-
pentamethyl-3a-nitroxymethyl-
1-isopropyl-eicosahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1021
- $C_{30}H_{49}N_3O_3$ 3-Acetoxy-7-semicarbazono-
10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-
hexyl]- Δ^{15} -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
1002
- $C_{30}H_{50}O_2$ 3-Oxo-4.4.8.10.14-pentamethyl-
17-[1-hydroxy-1.5-dimethyl-
hexen-(4)-yl]-hexadecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren, 20-Hydroxy-
dammaren-(24)-on-(3) 1013
- 3-Hydroxy-7-oxo-4.4.10.13.14-
pentamethyl-17-[1.5-dimethyl-
hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-lanosten-(8)-on-(7) 1014
- 10-Hydroxy-14-oxo-
1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
docosahydro-picen, 3-Hydroxy-
ursanon-(12) 1016
- 10-Hydroxy-13-oxo-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
docosahydro-picen, 3-Hydroxy-
oleananon-(11) 1017
- 10-Hydroxy-14-oxo-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
docosahydro-picen, 3-Hydroxy-
oleananon-(12) 1018
- 11-Hydroxy-10-oxo-
2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-
octamethyl-docosahydro-picen,
2-Hydroxy-friedelanon-(3),
Cerin 1020
- 9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-
hexamethyl-1-[oxo-isopropyl]-
eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
chrysen, 3-Hydroxy-
lupanal-(29) 1022
- $C_{30}H_{51}NO_2$ 11-Hydroxy-10-hydroxyimino-
2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-
octamethyl-docosahydro-picen
1021
- 9-Hydroxy-3a.5a.5b.8.8.11a-
hexamethyl-1-[hydroxyimino-
isopropyl]-eicosahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen
1023
- $C_{30}H_{52}N_2O$ 10-Hydroxy-14-hydrazono-
2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-
docosahydro-picen 1019

C_{31} -Gruppe

- $C_{31}H_{16}O_3Se$ [9.10-Dioxo-9.10-dihydro-
anthryl-(1)]-[7-oxo-
7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-
selenid vgl. 1635

- $C_{31}H_{22}O_3$ 11b-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.11b-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren 1750
- 1-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-2.3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]^{*}phenanthren 1751
- $C_{31}H_{24}O_6$ Malonsäure-bis-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1318
- $C_{31}H_{26}O_2$ 3-Hydroxy-1.3.5-triphenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(4) 1745
- $C_{31}H_{28}O_2$ 3-[2-Hydroxy-2.2-diphenyl-äthyl]-1.5-diphenyl-penten-(1)-on-(5) 1740
- $C_{31}H_{30}O_2$ 2.3.5.6-Tetramethyl-2'-[2-methoxy-phenyl]-4'-benzyl-benzophenon 1735
- 2-Hydroxy-1.2.6-triphenyl-4-benzyl-hexanon-(5) 1735
- 1-Hydroxy-1-phenyl-3-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-2-benzhydryl-propanon-(3) 1735
- $C_{31}H_{42}O_3$ 3-Formyloxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1555
- $C_{31}H_{43}N_3O_2$ 2.6.11.15-Tetramethyl-17-[4-hydroxy-2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-heptadeca-octäen-(2.4.6.8.10.12.14.16)-al-(1)-semicarbazon 1600
- $C_{31}H_{44}O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^{*}phenanthren, 3-Hydroxy-20-methyl-21-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pregnen-(5)-on-(21) 1555
- $C_{31}H_{44}O_3$ Heptadecansäure-[4-phenyl-phenacyl-ester] 1312
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-oxo-1-methyl-3-phenyl-propyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]^{*}phenanthren 1440
- $C_{31}H_{46}O_2$ 1-[4-Methoxy-biphenyl-yl-(3)]-octadecanon-(1) 1441
- 1-[4'-Methoxy-biphenyl-yl-(4)]-octadecanon-(1) 1441
- $C_{31}H_{46}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- $\Delta^{8.14}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Acetoxy-stigmastatrien-(8.14.22)-on-(7) 1218
- 3-Acetoxy-stigmastatrien-(8(14).9(11).22)-on-(7) vgl. 1218
- 10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6.14}$ -octadecahydro-picen 1219
- 10-Acetoxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b).14}$ -octadecahydro-picen 1220
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b).14}$ -octadecahydro-picen 1220
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{1.14a}$ -octadecahydro-picen, 3-Acetoxy-30-nor-oleanadien-(13(18).19)-on-(11) 1220
- 3-Acetoxy-30-nor-oleanadien-(12.19)-on-(11) vgl. 1220
- 1-Acetoxy-2-oxo-3a.5b.7a.10.10.^{*}11b.13a-heptamethyl-3-methylen- $\Delta^{1(13b)}$ -octadecahydro-2*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1221
- $C_{31}H_{47}N_3O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[4-semicarbazono-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1442
- $C_{31}H_{48}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1085
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1086
- 10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-formyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen 1087
- 10-Acetoxy-13-oxo-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen 1088
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- $\Delta^{4a(14b)}$ -eicosahydro-picen 1089
- 10-Acetoxy-5-oxo-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1090
- $C_{31}H_{48}O_4$ Verbindung $C_{31}H_{48}O_4$ aus O-Acetyl-nor- α -amyrenonol vgl. 1088
- $C_{31}H_{50}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1009
- 3-Acetoxy-7-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1010

- 3-Acetoxy-6-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1010
- 10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.12a-heptamethyl-docosahydro-picen 1012
- 9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-acetyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1013
- $C_{31}H_{51}NO_3$ 3-Acetoxy-6-hydroxyimino-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1011
- $C_{31}H_{51}N_3O_3$ 3-Acetoxy-15-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.4.5-trimethyl-hexyl]- $\Delta^{8(14)}$ -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1008
- $C_{31}H_{52}O_2$ 11-Methoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen 1020
- $C_{31}H_{53}NO_2$ 11-Methoxy-10-hydroxyimino-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen 1021

C_{32} -Gruppe

- $C_{32}H_{19}NO_7$ 4-Nitro-benzoyl-Derivat $C_{32}H_{19}NO_7$ einer Verbindung $C_{25}H_{16}O_4$ aus Kohlensäure-äthylester-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester] vgl. 1132
- $C_{32}H_{21}Br_2O_2$ 1.1'-Dibrom-3.3'-dioxo-2.2'-dimethyl-1.1'-diphenyl-[2.2']biindanyl vgl. 1496
- $C_{32}H_{24}O_6$ Butendisäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1321
- $C_{32}H_{26}O_2$ 2-Hydroxymethyl-1.4.5.6-tetraphenyl-norbornen-(5)-on-(7) 1752
- $C_{32}H_{26}O_6$ Bernsteinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1319
- $C_{32}H_{26}O_8$ Weinsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1329
- $C_{32}H_{26}O_2$ [2-Hydroxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexen-(3)-yl]-*p*-tolyl-keton 1745
- 3-Hydroxy-1-methyl-1.3.5-triphenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(4) 1746
- $C_{32}H_{29}BrO_2$ 2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-penten-(1)-on-(5) 1741
- $C_{32}H_{31}BrO_2$ 2-Brom-3-hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5) 1736
- $C_{32}H_{32}O_2$ 2-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5) 1736
- 3-Hydroxy-1.1.3-triphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pentanon-(5) 1736
- $C_{32}H_{33}N_3O_2$ Bis-[3-(2-hydroxy-3-phenyl-benzylidenamino)-propyl]-amin 1253
- $C_{32}H_{34}O_6S_3$ s. bei $[C_{16}H_{17}OS]^\oplus$
- $C_{32}H_{40}O_8$ Octadecen-(7)-in-(9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] 1317
- Octadecatrien-(3.6.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] 1318
- Octadecatrien-(5.7.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] 1318
- $C_{32}H_{42}Br_4O_3$ 9.10.12.13-Tetrabrom-octadecansäure-(1)-[4-phenyl-phenacylester] 1312
- $C_{32}H_{42}O_3$ Octadecin-(9)-säure-[4-phenyl-phenacylester] 1316
- Octadecadien-(6.9)-säure-(18)-[4-phenyl-phenacylester] 1317
- $C_{32}H_{43}N_3O_3$ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] vgl. 1212
- 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] vgl. 1212
- $C_{32}H_{44}Br_2O_3$ 9.10-Dibrom-octadecansäure-[4-phenyl-phenacylester] 1312
- $C_{32}H_{44}O_3$ Octadecen-(9)-säure-[4-phenyl-phenacylester] 1315
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1555
- $C_{32}H_{45}BrO_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-brom-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1443
- $C_{32}H_{45}IO_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[3-jod-4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1443
- $C_{32}H_{46}O_3$ Stearinsäure-[4-phenyl-phenacylester] 1312
- 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[4-oxo-1-methyl-4-phenyl-butyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1442
- $C_{32}H_{46}O_5$ 3-Acetoxy-ursen-(12)-trion-(11.15.16) vgl. 1094
- $C_{32}H_{48}O_2$ 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-benzoin 1443
- 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaisopropyl-stilbendiol-($\alpha.\alpha'$) 1443

- C₃₂H₄₈O₃** 3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyliden-cyclopentyl]-1*H*-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1222
- 10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen 1223
- 10-Acetoxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{12b,14a}$ -octadecahydro-picen 1224
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- $\Delta^{1(14b),14}$ -octadecahydro-picen 1224
- 10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6b.9.9.12a.14a-octamethyl- $\Delta^{6,12b}$ -octadecahydro-picen 1225
- 10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6b.9.9.12a-heptamethyl- Δ^{12b} -octadecahydro-6a.14a-methano-picen 1226
- C₃₂H₄₈O₄** 3-Acetoxy-ursen-(12)-dion-(15.16) vgl. 1094
- 3-Acetoxy-oleanen-(12)-dion-(11.19) vgl. 1225
- C₃₂H₄₉N₃O₃** 10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-semicarbazonomethyl- $\Delta^{6,14}$ -octadecahydro-picen 1219
- C₃₂H₅₀N₂O₄** 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[5-diacetylhydrazono-1-methyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 989
- C₃₂H₅₀O₃** 3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[2-oxo-3-isopropyl-cyclopentyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1090
- 10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{12} -eicosahydro-picen 1091
- 10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1092
- 10-Acetoxy-5-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1093
- 10-Acetoxy-13-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1095
- 10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1095
- 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1096
- 10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1097
- 10-Acetoxy-5-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1098
- 10-Acetoxy-6-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1099
- 10-Acetoxy-8-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1099
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1100
- 10-Acetoxy-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-2-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1101
- 10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1102
- 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1103
- 10-Acetoxy-1-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl- Δ^{14a} -eicosahydro-picen 1104
- 10-Acetoxy-11-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl- Δ^9 -eicosahydro-picen 1104
- 9-Acetoxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-1-isopropenyl-3a-formyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*] ϵ -chrysen 1106
- 9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-formyl-vinyl]-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*] ϵ -chrysen 1107
- O-Acetyl-Derivat C₃₂H₅₀O₃ des Iso- α -amyrenonols-II vgl. 1092
- C₃₂H₅₁NO₃** 10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formohydroximoyl- Δ^{12} -eicosahydro-picen 1092
- 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-formohydroximoyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1096
- 10-Acetoxy-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-2-formohydroximoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1101
- 10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-formohydroximoyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1102
- C₃₂H₅₁N₃O₃** 3-Acetoxy-7-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexen-(2)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1086
- 10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-hexamethyl-4a-semicarbazonomethyl- $\Delta^{6a(14a)}$ -eicosahydro-picen 1087

- $C_{52}H_{52}N_2O_2$ 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-formohydrazonoyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1103
- $C_{32}H_{52}O_3$ 3-Acetoxy-7-oxo-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1014
- 3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1015
- 10-Acetoxy-14-oxo-1.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen 1016
- 10-Acetoxy-13-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen 1017
- 10-Acetoxy-14-oxo-2.2.4a.6a.6b.9.9.12a-octamethyl-docosahydro-picen 1018
- 11-Acetoxy-10-oxo-2.2.4a.6a.8a.9.12b.14a-octamethyl-docosahydro-picen 1021
- 9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[oxo-isopropyl]-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1022
- 3-Acetoxy-D-friedo-ursanon-(12) vgl. 1223
- $C_{32}H_{53}NO_3$ 3-Acetoxy-4.4.10.13.14-pentamethyl-17-[5-methyl-1-formohydroximoyl-hexyl]- Δ^8 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1015
- $C_{32}H_{53}N_3O_3$ 3-Acetoxy-7-semicarbazono-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-4-äthyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1010
- $C_{32}H_{54}O_3$ Acetoxy-lanostenol vgl. 1014

C₃₃-Gruppe

- $C_{33}H_{26}O_2$ 1-Methyl-5-[α -hydroxy-benzhydryl]-3-benzhydryliden-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) 1754
- $C_{33}H_{28}O_6$ Glutarsäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1319
- $C_{33}H_{30}O_2$ [6-Hydroxy-2-phenyl-4.6-di-*p*-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-phenyl-keton 1746
- $C_{33}H_{42}OS_2$ 3-Hydroxy-17.17-dibenzylmercapto-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 930

- $C_{33}H_{46}O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-oxo-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren, 3-Hydroxy-26-benzyliden-27-nor-cholesten-(5)-on-(25) 1601
- $C_{33}H_{46}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-17-[2-oxo-1-methyl-2-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-äthyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1556
- $C_{33}H_{59}N_3O_3$ 10-Acetoxy-1.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1096
- 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.12.14b-heptamethyl-4-semicarbazonomethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1097
- 10-Acetoxy-2.4a.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-2-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1101
- 10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-4a-semicarbazonomethyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen 1103
- 3-Acetoxy-4.6a.6b.8a.11.11.14b-heptamethyl-4-semicarbazonomethyl- Δ^{12b} -eicosahydro-picen 1103
- 9-Acetoxy-5a.5b.8.8.11a-pentamethyl-3a-semicarbazonomethyl-1-isopropenyl-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1106
- 9-Acetoxy-3a.5a.5b.8.8.11a-hexamethyl-1-[1-semicarbazonomethyl-vinyl]-eicosahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]chrysen 1107

C₃₄-Gruppe

- $C_{34}H_{14}Br_4O_2Se$ Tetrabrom-Derivat
 $C_{34}H_{14}Br_4O_2Se$ aus
Bis-[7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-selenid vgl. 1634
- $C_{34}H_{14}N_4O_{10}Se$ Tetranitro-Derivat
 $C_{34}H_{14}N_4O_{10}Se$ aus
Bis-[7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-selenid vgl. 1634
- $C_{34}H_{16}Br_2O_2Se$ Bis-[9-brom-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-selenid 1636
- $C_{34}H_{16}Br_2O_2Se_2$ Bis-[9-brom-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-diselenid 1636
- $C_{34}H_{16}Cl_2O_2S$ Bis-[2-chlor-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-sulfid 1632
- $C_{34}H_{16}Cl_2O_2Se$ Bis-[2-chlor-7-oxo-7*H*-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-selenid 1635

- $C_{34}H_{16}Cl_2O_2Se_2$ Bis-[2-chlor-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid 1635
- $C_{34}H_{17}BrO_2Se$ [7-Oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-[9-brom-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid vgl. 1635
- $C_{34}H_{17}ClO_2Se$ [7-Oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-[2-chlor-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid vgl. 1633
- [7-Oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-[11-chlor-7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid 1635
- $C_{34}H_{18}BrNO_2S$ Brom-amino-Derivat
 $C_{34}H_{18}BrNO_2S$ aus
 Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-sulfid vgl. 1631
- $C_{34}H_{18}O_2S$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-sulfid 1631
- $C_{34}H_{18}O_2S_2$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-disulfid 1632
- $C_{34}H_{18}O_2Se$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenid 1633
- $C_{34}H_{18}O_2Se_2$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-diselenid 1634
- $C_{34}H_{18}O_2Te_2$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-ditellurid 1636
- $C_{34}H_{18}O_4Se$ Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-selenon 1634
- $C_{34}H_{19}NO_2S_2$ Amino-Derivat
 $C_{34}H_{19}NO_2S_2$ aus
 Bis-[7-oxo-7*H*-benz[de]anthracenyl-(3)]-disulfid vgl. 1632
- $C_{34}H_{20}Cl_6O_3$ Bis-[3.5.5-trichlor-4-oxo-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-yl]-äther vgl. 1574
- $C_{34}H_{20}O_3$ 1-Benzoyloxy-2-benzoylbenzo[j]fluoranthren oder
 1-Benzoyloxy-5-benzoylbenzo[j]fluoranthren vgl. 1748
- $C_{34}H_{22}Br_2O_2$ Verbindung $C_{34}H_{22}Br_2O_2$ aus
 5-Brom-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1575
- $C_{34}H_{22}Cl_2O_2$ Verbindung $C_{34}H_{22}Cl_2O_2$ aus
 5-Chlor-1-hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1575
- $C_{34}H_{24}O_2$ Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ aus
 1-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) vgl. 1573
- $C_{34}H_{26}O_2$ 1-Hydroxy-4-oxo-1.2.2.3-tetraphenyl-tetralin 1755
 1.2.2.3-Tetraphenyl-1.2-dihydronaphthalindiol-(1.4) vgl. 1755
- $C_{34}H_{28}Br_2O_2$ 1.1'-Dibrom-3.3'-dioxo-2.2'-diäthyl-1.1-diphenyl-[2.2']biindanyl vgl. 1506
- $C_{34}H_{30}O_6$ Adipinsäure-bis-[4-phenylphenacylester] 1319
 2-Methyl-glutarsäure-bis-[4-phenylphenacylester] 1319
 2.2-Dimethyl-bernsteinsäure-bis-[4-phenylphenacylester] 1319
- $C_{34}H_{30}O_{10}$ [2.3.4.5-Tetrahydroxyadipinsäure]-bis-[4-phenylphenacylester] 1330
- $C_{34}H_{44}N_2O_5S_2$ 9.10-Dithiocyanato-octadecansäure-[4-phenylphenacylester] 1328
- $C_{34}H_{45}N_3O_5$ 4-Nitro-phenylhydrazon
 $C_{34}H_{45}N_3O_5$ aus
 [1-Palmitoyl-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure s. bei 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-hexadecanon-(1) 1212
- $C_{34}H_{47}N_3O_3$ 1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1)-[4-nitrophenylhydrazon] vgl. 1214
 1-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-octadecanon-(1)-[4-nitrophenylhydrazon] vgl. 1215
- $C_{34}H_{48}O_2$ 6-Benzoyloxy-3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethylhexyl]- $\Delta^{4.6}$ -dodecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1082
- $C_{34}H_{49}N_3O_2$ 3-Hydroxy-10.13-dimethyl-17-[5-semicarbazono-1-methyl-7-phenyl-hepten-(6)-yl]- Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1602
- $C_{34}H_{50}O_3$ α -Acetoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaisopropyl-desoxybenzoin 1444
- $C_{34}H_{52}O_2$ 3-Oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethylhexyl]-2-[α -hydroxy-benzyl]-hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren, 2-[α -Hydroxy-benzyl]-cholestanon-(3) 1445
- $C_{34}H_{52}O_3$ 3-Palmitoyloxy-17-oxo-13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren 1189

C₃₅-Gruppe

- $C_{35}H_{28}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-8-methyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1755

- 1-Hydroxy-8-oxo-1-methyl-
2.3.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
vgl. 1755
- $C_{35}H_{30}O_2$ 1.2.3-Triphenyl-1-[6-hydroxy-
3-methyl-phenyl]-1-*p*-tolyl-
propanon-(3) und 6-Methyl-
2.3.4-triphenyl-4-*p*-tolyl-
chromanol-(2) 1754
- $C_{35}H_{32}O_6$ Pimelinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1319
- 3-Methyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- $C_{35}H_{44}O_2S_2$ 3-Acetoxy-
17.17-dibenzylmercapto-
10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 930
- $C_{35}H_{48}O_3$ 3-Acetoxy-10.13-dimethyl-
17-[5-oxo-1-methyl-7-phenyl-
hepten-(6)-yl]-
 Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren 1602
- $C_{35}H_{49}N_3O_3$ 1-[6-Methoxy-naphthyl-(2)]-
octadecanon-(1)-[4-nitro-
phenylhydrazon] vgl. 1217
- $C_{35}H_{50}O_2$ 10-Hydroxy-1.2.6b.9.9.12a-
hexamethyl-4a-benzoyl-
 $\Delta^{6a}(14a)$ -eicosahydro-picen,
3-Hydroxy-28-phenyl-27-nor-
ursen-(13)-on-(28) 1602
- $C_{35}H_{58}O_3$ 17-Palmitoyloxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
899

C_{36} -Gruppe

- $C_{36}H_{22}O_2Se$ Bis-[7-oxo-2-methyl-
benz[*de*]anthracenyl-(3)]- selenid 1644
- $C_{36}H_{22}O_3$ Bis-[12-oxo-5.12-dihydro-
naphthacenyl-(5)]-äther 1639
- $C_{36}H_{24}O_2$ 3-Phenyl-2-[1-hydroxy-
1.3-diphenyl-indenyl-(2)]-
indenon-(1) 1758
- 7-Hydroxy-7'-oxo-7.12.7'.12'-tetrahydro-
[7.12']bi[benz[*a*]anthracenyl]
1758
- $C_{36}H_{28}O_2$ 1-Hydroxy-1.1-diphenyl-
4-[10-phenyl-anthryl-(9)]-
butanon-(4) und 2.2-Diphenyl-
5-[10-phenyl-anthryl-(9)]-
tetrahydro-furanol-(5) 1757
- 1.1-Diphenyl-4-[10-phenyl-
anthryl-(9)]-buten-(3)-
diol-(1.4) vgl. 1757
- Verbindung $C_{36}H_{26}O_2$ aus 3-Hydroxy-
1-methyl-2.3-diphenyl-
cyclopenten-(1)-on-(5) vgl. 1580

- $C_{36}H_{31}ClO_6$ 3-[1-Chlor-vinyl]-
adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1321
- $C_{36}H_{34}O_6$ Korksäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- 2-Äthyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- 3-Äthyl-adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- $C_{36}H_{36}O_2$ [6-Hydroxy-2-methyl-2.4.6-tri-
p-tolyl-cyclohexen-(4)-yl]-
p-tolyl-keton 1747
- $C_{36}H_{44}O_2$ 3-Hydroxy-11-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1-methyl-
4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-
hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren, 3-Hydroxy-
24.24-diphenyl-
choladien-(20(22).23)-on-(11)
1712
- $C_{36}H_{46}O_2$ 3-Hydroxy-11-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1-methyl-
4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-
hexadecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren, 3-Hydroxy-
24.24-diphenyl-cholen-(23)-
on-(11) 1702
- 3-Hydroxy-12-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1-methyl-4.4-diphenyl-
buten-(3)-yl]-hexadecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren,
3-Hydroxy-24.24-diphenyl-
cholen-(23)-on-(12) 1703
- $C_{36}H_{49}N_3O_5$ 4-Nitro-phenylhydrazon
 $C_{36}H_{49}N_3O_5$ aus
[1-Stearoyl-naphthyl-(2)-oxy]-
essigsäure s. bei
1-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-
octadecanon-(1) 1215
- $C_{36}H_{50}O_3$ Docosin-(9)-säure-(22)-
[4-phenyl-phenacylester] 1317
- Docosin-(11)-säure-[4-phenyl-
phenacylester] 1317
- $C_{36}H_{52}O_2$ 10-Hydroxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-
heptamethyl-4a-benzoyl-
 Δ^{14} -eicosahydro-picen,
3-Hydroxy-28-phenyl-
oleanen-(12)-on-(28) 1603
- $C_{36}H_{52}O_3$ Docosen-(9)-säure-(22)-
[4-phenyl-phenacylester] 1315
- Docosen-(11)-säure-[4-phenyl-
phenacylester] 1316
- $C_{36}H_{54}O_3$ Docosansäure-[4-phenyl-
phenacylester] 1313
- $C_{36}H_{56}O_3$ 3-Stearoyloxy-17-oxo-13-methyl-
7.8.9.11.12.13.14.15.16.17-
decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1189

C₃₇-Gruppe

- C₃₇H₃₀O₃** Verbindungen C₃₇H₃₀O₃ aus
8-Hydroxy-1-oxo-8-methyl-
3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1755
- C₃₇H₃₂O₂** α -Triphenylmethoxy-
2'.4'.6'-trimethyl-chalkon 1517
8-Hydroxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-
3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden 1756
8-Hydroxy-1-oxo-2.4.8-trimethyl-
3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1756
- C₃₇H₃₆O₆** Azelainsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- C₃₇H₄₂O₅** Kohlensäure-bis-[17-oxo-
13-methyl-7.8.9.11.12.13.14.15.
16.17-decahydro-6H-cyclopenta[*a*]
phenanthrenyl-(3)-ester] 1190
- C₃₇H₅₂O₃** 10-Acetoxy-1.2.6b.9.9.12a-
hexamethyl-4a-benzoyl-
 $\Delta^{6a}(14a)$ -eicosahydro-picen 1603
O-Benzoyl-Derivat C₃₇H₅₂O₃ des
Iso- α -amyrenonols-II vgl. 1092
- C₃₇H₆₂O₃** 17-Stearyloxy-3-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^4 -tetradecahydro-
1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
899

C₃₈-Gruppe

- C₃₈H₂₃BrO₂** Verbindung C₃₈H₂₃BrO₂ (?) aus
Benzoin vgl. 1277
- C₃₈H₂₆Br₂O₂** Verbindung C₃₈H₂₆Br₂O₂
oder C₃₈H₂₈Br₂O₂ aus
1.2.9.10-Tetraphenyl-1.2-dihydro-
anthracendiol-(1.4) vgl. 1759
- C₃₈H₂₆O₂S** Bis-[7-oxo-2-äthyl-
7H-benz[*de*]anthracenyl-(3)]-sulfid 1654
- C₃₈H₂₈Br₂O₂** Verbindung C₃₈H₂₈Br₂O₂
oder C₃₈H₂₆Br₂O₂ aus
1.2.9.10-Tetraphenyl-1.2-dihydro-
anthracendiol-(1.4) vgl. 1759
- C₃₈H₂₈O₂** 1.2.9.10-Tetraphenyl-
1.2-dihydro-anthracendiol-(1.4) 1759
- C₃₈H₂₈O₄** 7.7'-Dihydroxy-5.5'-dimethoxy-
7.12-dihydro-[7.12']bi[benz[*a*]
anthracenyl] bzw. 7-Hydroxy-
5.5'-dimethoxy-7'-oxo-
7.12.7'.12'-tetrahydro-
[7.12']bi[benz[*a*]anthracenyl]
oder 5.5'-Dimethoxy-7.7'-dioxo-
7.12.7'.12'-tetrahydro-
[12.12']bi[benz[*a*]anthracenyl]
vgl. 1642

- C₃₈H₃₅O₂** Verbindung C₃₈H₃₅O₂ aus
5-Hydroxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-
cyclopenten-(3)-on-(2) vgl. 1591
- C₃₈H₃₆O₈** 2-Hydroxy-3-methyl-
2-hydroxymethyl-5-äthyliden-
adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1329
- C₃₈H₃₈O₆** Sebacinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
2-Äthyl-octandisäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1320
- C₃₈H₃₈O₈** 2-Hydroxy-3-methyl-
2-hydroxymethyl-5-äthyl-
adipinsäure-bis-[4-phenyl-
phenacylester] 1329
- C₃₈H₄₂O₂** 3-Triphenylmethoxy-17-oxo-
10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-
1H-cyclopenta[*a*]phenanthren
920
- C₃₈H₄₅BrO₃** 12-Acetoxy-3-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1-brommethyl-
4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-
hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1712
- C₃₈H₄₆O₃** 12-Acetoxy-3-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1-methyl-
4.4-diphenyl-butadien-(1.3)-yl]-
hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1711
3-Acetoxy-11-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1-methyl-4.4-diphenyl-
butadien-(1.3)-yl]-hexadecahydro-
1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 1713
- C₃₈H₄₆O₃** 3-Acetoxy-11-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1-methyl-
4.4-diphenyl-buten-(3)-yl]-
hexadecahydro-1H-cyclopenta[*a*]
phenanthren 1702
3-Acetoxy-12-oxo-10.13-dimethyl-
17-[1-methyl-4.4-diphenyl-
buten-(3)-yl]-hexadecahydro-
1H-cyclopenta[*a*]phenanthren 1703
- C₃₈H₅₄O₈** Bis-[17-oxo-10.13-dimethyl-
 Δ^{15} -tetradecahydro-1H-cyclopenta[*a*]
phenanthrenyl-(3)]-äther 921
10-Acetoxy-2.2.6a.6b.9.9.12a-
heptamethyl-4a-benzoyl-
 Δ^{14} -eicosahydro-picen 1603
- C₃₈H₅₈O₃** Tetracosansäure-[4-phenyl-
phenacylester] 1313

C₃₉-Gruppe

- C₃₉H₃₀O₂** 1.1.1-Triphenyl-
2-[4-(α -hydroxy-benzhydryl)-
phenyl]-äthanon-(2) 1759

- $C_{39}H_{34}O_3$ 8-Acetoxy-1-oxo-2.7.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1756
- 8-Acetoxy-1-oxo-2.4.8-trimethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1756
- $C_{39}H_{36}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a.8-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1756
- 1-Hydroxy-8-oxo-1.2.4.7.7a-pentamethyl-3.3a.5.6-tetraphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1756

C_{40} -Gruppe

- $C_{40}H_{22}Cl_2O_4$ Bis-[3-chlor-10-oxo-9-(4-chlor-phenyl)-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd 1688
- $C_{40}H_{26}O_4$ Bis-[10-oxo-9-phenyl-9.10-dihydro-anthryl-(9)]-peroxyd 1687
- $C_{40}H_{30}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1760
- 1-Hydroxy-8-oxo-1.2.3.5.6-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1760
- $C_{40}H_{36}O_2S_2$ Bis-[2-oxo-1.1.2-triphenyl-äthyl]-disulfid 1658
- $C_{40}H_{34}O_6$ Dodecadiin-(2.10)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1322
- $C_{40}H_{38}O_6$ Dodecin-(2)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1322
- $C_{40}H_{40}O_6$ Dodecen-(2)-disäure-bis-[4-phenyl-phenacylester] 1321

C_{41} -Gruppe

- $C_{41}H_{34}O_2$ 2-Hydroxy-1.1.2.3.4.5-hexaphenyl-pentanon-(5) und 2.3.4.5-Tetraphenyl-2-benzhydryl-tetrahydro-furanol-(5) 1759
- $C_{41}H_{56}O_2$ 3-[2-Oxo-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1280
- $C_{41}H_{57}NO_2$ 3-[2-Hydroxyimino-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1285

C_{42} -Gruppe

- $C_{42}H_{32}O_3$ 8-Acetoxy-1-oxo-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1761
- $C_{42}H_{34}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-2.7-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1761
- 8-Hydroxy-1-oxo-2.4-dimethyl-3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1761
- $C_{42}H_{34}O_8$ Verbindung $C_{42}H_{34}O_8$ aus 3-Hydroxy-4-oxo-1-benzyliden-1.4-dihydro-naphthalin vgl. 1609
- $C_{42}H_{58}O_6$ Bernsteinsäure-bis-[3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] 900
- $C_{42}H_{59}N_3O_2$ 3-[2-Semicarbazono-1.2-diphenyl-äthoxy]-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthren 1286
- $C_{42}H_{64}N_2O_2$ Bis-[1-(3-hydroxy-10.13-dimethyl- Δ^5 -tetradecahydro-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-äthyliden]-hydrazin 957

C_{43} -Gruppe

- $C_{43}H_{30}$ Kohlenwasserstoff $C_{43}H_{30}$ aus 8-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-8-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden vgl. 1763
- $C_{43}H_{54}O_2$ Verbindung $C_{43}H_{54}O_2$ (oder $C_{43}H_{56}O_2$ (?)) aus 3-Hydroxy-28-phenyl-27-norursen-(13)-on-(28) vgl. 1603
- $C_{43}H_{56}O_2$ Verbindung $C_{43}H_{56}O_2$ (?) (oder $C_{43}H_{54}O_2$) aus 3-Hydroxy-28-phenyl-27-norursen-(13)-on-(28) vgl. 1603
- $C_{43}H_{60}O_6$ Glutarsäure-bis-[3-oxo-10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-1H-cyclopenta[a]phenanthrenyl-(17)-ester] 900

C_{44} -Gruppe

- $C_{44}H_{32}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-3.3a.5.6-tetraphenyl-8-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden 1763

1-Hydroxy-8-oxo-2.3.5.6-tetraphenyl-
1-[naphthyl-(1)]-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
vgl. 1763

$C_{44}H_{36}O_3$ 8-Acetoxy-1-oxo-2.7-dimethyl-
3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
1761

8-Acetoxy-1-oxo-2.4-dimethyl-
3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
vgl. 1761

$C_{44}H_{38}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-2.4.7.7a-
tetramethyl-3.3a.5.6.8-
pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
1761

1-Hydroxy-8-oxo-2.4.7.7a-tetramethyl-
1.3.3a.5.6-pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
vgl. 1762

C_{45} -Gruppe

$C_{45}H_{34}O_2$ 1.2-Diphenyl-
1-[5'-(α -hydroxy-benzhydryl)-
o-terphenyl-(4')] - α thanon-(2) und
1.1.3.4.6.7-Hexaphenyl-isochromanol-(3)
1763

C_{46} -Gruppe

$C_{46}H_{58}O_2$ 3-Triphenylmethoxy-7-oxo-
10.13-dimethyl-17-[1.5-dimethyl-
hexyl]- Δ^5 -tetradecahydro-
1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren
999

C_{48} -Gruppe

$C_{48}H_{38}O_{10}$ Citronensäure-tris-[4-phenyl-
phenacylester] 1330

$C_{48}H_{82}O_8$ 10-Stearoyloxy-
2.2.6a.6b.9.9.12a-heptamethyl-
4a-formyl- Δ^{14} -eicosahydro-picen
1102

$C_{48}H_{83}NO_8$ 10-Stearoyloxy-
2.2.6a.9.9.12a-heptamethyl-
4a-formohydroximoyl-
 Δ^{14} -eicosahydro-picen 1102

C_{50} -Gruppe

$C_{50}H_{50}O_2$ 8-Hydroxy-1-oxo-2.7-dipentyl-
3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden 1762

8-Hydroxy-1-oxo-2.4-dipentyl-
3.3a.5.6.8-pentaphenyl-3a.4.7.7a-
tetrahydro-4.7-methano-inden
vgl. 1762

C_{51} -Gruppe

$C_{51}H_{44}O_9$ 2-Methyl-pentan-
tricarbonsäure-(1.2.4)-tris-
[4-phenyl-phenacylester] 1322

C_{52} -Gruppe

$C_{52}H_{35}O_4$ Bis-[diphenyl-(4-benzoyl-
phenyl)-methyl]-peroxyd 1730

C_{54} -Gruppe

$C_{54}H_{86}O_3$ Bis-[7-oxo-10.13-dimethyl-
17-(1.5-dimethyl-hexyl)-
 Δ^5 -tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-
phenanthrenyl-(3)]-äther 999

C_{59} -Gruppe

$C_{59}H_{60}O_9$ Tetradecan-tricarbonsäure-
(1.3.4)-tris-[4-phenyl-phenacylester]
1323

C_{60} -Gruppe

$C_{60}H_{96}N_2O_2$ Bis-[5a.5b.8.8.11a-
pentamethyl-3a-hydroxymethyl-
1-isopropenyl-eicosahydro-
cyclopenta[*a*]chrysenyliden-(9)]-
hydrazin 1105

C_{78} -Gruppe

$C_{78}H_{58}O_4$ Bis-[diphenyl-(4-triphenylacetyl-
phenyl)-methyl]-peroxyd 1759

3 5282 00411 0196

SCIENCE INDEX



3 5282 00411 0196✓

