

den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um. Man erhält farblose Nadeln. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 7.

Tab. 7. 3-Methyl-methoxy-benzoxazolone (XI)

3-Methylverbindung des	Ausb. in %	Schmp. °C	Lit. <sup>5)</sup> : Schmp. °C
4-Methoxy-benzoxazolons	85	108—109	105
5-Methoxy-benzoxazolons	78	129	131—132
6-Methoxy-benzoxazolons	73	105	103
7-Methoxy-benzoxazolons	80	132	127—128

3-Acetyl-acetoxy-benzoxazolone (XII): Man erhitzt 1.51 g (0.01 Mol) eines *Hydroxy-benzoxazolons* mit 20 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. im siedenden Wasserbad, läßt abkühlen, gießt in 100 ccm Wasser, saugt das nach einiger Zeit auskristallisierende Rohprodukt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methanol oder Äthanol um. Man erhält farblose Nadelchen oder Blättchen. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 8.

Tab. 8. 3-Acetyl-acetoxy-benzoxazolone (XII)  
Summenformel:  $C_{11}H_9NO_5$  (235.2) Ber. C 56.17 H 3.86 N 5.96

3-Acetylverbindung des	Ausb. in %	Schmp. °C	Analyse		
			C	H	N
4-Acetoxy-benzoxazolons	70	91—92	Gef. 55.90	4.12	5.97
5-Acetoxy-benzoxazolons	83	144—146	Gef. 55.83	3.77	6.11
6-Acetoxy-benzoxazolons	81	144—145	Gef. 56.25	3.85	6.22
7-Acetoxy-benzoxazolons	90	100	Gef. 56.44	4.15	6.16

FRANZ HEIN und HANS HECKER<sup>1)</sup>

## Ketonanalogue Reaktionen aliphatischer Phosphinoxyde

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 24. Februar 1960)

Trialkylphosphinoxyde zeigen Natrium und Kalium gegenüber ein ähnliches Verhalten wie aliphatische Ketone. Es läßt sich sowohl Reduktion zu Radikationen wahrscheinlich machen wie auch Metallierung nachweisen. Letztere kann auch mit Hilfe alkaliorganischer Verbindungen durchgeführt werden. — Eine Reduktion zu Phosphinen tritt nicht ein; sie ist neben den genannten Reaktionen nur bei der Umsetzung mit Lithium zu beobachten.

### UMSETZUNG VON TRIÄTHYLPHOSPHINOXYD MIT ALKALIMETALLEN

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß aromatisch substituierte tertiäre Phosphinoxyde mit Alkalimetallen unter Bildung tieffarbiger Metalladdukte reagieren<sup>2)</sup>, die

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. HECKER, Univ. Jena 1959.

<sup>2)</sup> FR. HEIN, H. PLUST und H. POHLMANN, Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 [1953].

in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den entsprechenden, von SCHLENK dargestellten Verbindungen der aromatischen Ketone besitzen, erschien es wünschenswert, rein aliphatische Phosphinoxyde in die Untersuchung einzubeziehen. In der Literatur findet man hinsichtlich der Einwirkung von Alkalimetallen auf Trialkylphosphinoxyde folgende Hinweise: A. CAHOURS und A. W. HOFMANN<sup>3)</sup> gaben 1857 an, Triäthylphosphinoxid ( $(C_2H_5)_3PO$  (I) mit Natrium zum entsprechenden Phosphin reduziert zu haben, jedoch HOFMANN<sup>4)</sup> selbst widerrief dies 1861. Später behaupteten auch CRAFTS und SILVA (1871) sowie J. N. COLLIE und F. REYNOLDS<sup>5)</sup> (1915), daß keine Umsetzung erfolge.

Schon orientierende Vorversuche, die unter Stickstoff als Schutzatmosphäre durchgeführt wurden — eine Versuchsbedingung, deren entscheidende Bedeutung wohl seinerzeit von den genannten Autoren nicht in genügendem Maße erkannt worden war —, bewiesen sehr augenfällig die Neigung der Trialkylphosphinoxyde, mit Alkalimetallen in Reaktion zu treten. So beobachtet man beim Zusammenbringen von Kalium mit Lösungen von I in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur die Bildung äußerst intensiv blauer Schlieren an der Metalloberfläche, die sich beim Umschütteln schnell entfärben. Außerdem entwickelt sich am Metall ein Gas, welches als Wasserstoff identifiziert wurde<sup>6)</sup>. Die Umsetzungen nehmen auch bei kräftigem Schütteln ungefähr zwei Wochen in Anspruch, wobei mehr oder weniger gelbliche Lösungen resultieren. Ähnlich verhalten sich Trimethyl-, Tri-n-propyl- und Trisopropylphosphinoxid.

Quantitative Untersuchungen ergaben, daß der Kaliumverbrauch beim Einsatz von I bei Raumtemperatur 69–81 % der Menge beträgt, die einem Mol.-Verhältnis Metall zu Phosphinoxid = 1 : 1 entsprechen würde. Führt man die Reaktion in siedendem THF aus, so liegen die Werte um 80 %; unter diesen Bedingungen werden von Natrium nicht mehr als 35–42 % d. Th. umgesetzt.

Die Reaktionslösungen nehmen unter starker Erwärmung Sauerstoff aus trockener Luft auf, ohne daß es zu einer Niederschlagsbildung kommt. Wasser wirkt ebenfalls heftig ein, wobei sich eine von Phosphorverbindungen freie alkalisch-wäßrige Schicht und eine THF-Schicht bildet. Nach Abdestillieren des THF liefert der Rückstand bei einer anschließenden Vakuumdestillation an leicht faßbaren Produkten I und Diäthylphosphinsäure  $(C_2H_5)_2POOH$ , die in Form ihres Natriumsalzes isoliert wurde.

Zur Deutung der Reaktionsvorgänge wurden auf Grund des geschilderten Befundes folgende Vorstellungen entwickelt. Die aromatischen Phosphinoxyde gehen bei Aufnahme von einem Atom Alkalimetall in tieffarbige Substanzen über, die ein Radikalion enthalten, wie z. B. die Verbindung  $[(C_6H_5)_3\overset{\cdot}{P}-\overset{\ominus}{O}]K^{\oplus}$ , welches als „Phosphyl“ dem SCHLENKschen Ketyl  $[(C_6H_5)_2\overset{\cdot}{C}-\overset{\ominus}{O}]K^{\oplus}$  entspricht. Der Gedanke ist nun nahelegend, daß es sich bei der tiefblauen Verbindung, die sich primär bei der Umsetzung

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 104, 20 [1857].

<sup>4)</sup> A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 26 [1861].

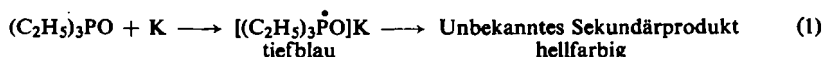
<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1871, 634; J. chem. Soc. [London] 1915, 367.

<sup>6)</sup> Die in der Kurzmitteilung (Z. Naturforsch. 11 b, 677 [1956]) gemachte Angabe, daß bei derartigen Umsetzungen Geruch nach flüchtigen Phosphorverbindungen bemerkbar würde, muß revidiert werden. Dieser konnte auf Triäthylphosphin zurückgeführt werden, das durch Reduktion von Triäthylphosphinsulfid entstanden war. Letzteres lag als geringe Beimengung in dem seinerzeit aus  $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$  hergestellten I vor.

von I mit Alkalimetall bildet, ebenfalls um ein Phosphyl handelt, welches allerdings im Gegensatz zu dem oben genannten recht kurzlebig ist. Hierzu findet man in der Gruppe der normalkettigen Ketone nur bedingt eine Parallele, denn es werden zwar Ketyle — beispielsweise  $[(CH_3)_2\dot{C}-\overset{\ominus}{O}]Na^{\oplus}$  — als Zwischenprodukte bei der Pinakolatbildung angenommen, sie entziehen sich jedoch wegen ihrer Instabilität der unmittelbaren Beobachtung. Ein anderes Bild gewinnt man erst beim Einsatz geeignet substituierter Ketone, in denen die Carbonylgruppe so weitgehend von sperrigen Alkylresten flankiert ist, daß die Pinakolatbildung aus sterischen Gründen erschwert wird. Es treten dann Ketyle von z. T. beträchtlicher Lebensdauer auf, wie A. E. FAVORSKY und I. N. NASAROW<sup>7)</sup> zeigen konnten. Im Vergleich hierzu dürften also Trialkylphosphinoxyde schon beim Vorliegen unverzweigter Kohlenstoffketten Phosphyle mit einer Lebensdauer von einigen Sekunden liefern. Diese Sachlage ist zweifellos — wenigstens überwiegend — auf die unterschiedliche Koordination der zentralen Atome Phosphor und Kohlenstoff in den Verbindungsklassen  $R_3PO$  und  $R_2CO$  zurückzuführen.

Die beobachtete Wasserstoffentwicklung gab ebenfalls Veranlassung, sich der Dialkylketone zu erinnern: Der Schluß schien berechtigt, daß auch Trialkylphosphinoxyde in  $\alpha$ -Stellung zur funktionellen Gruppe zum Wasserstoff-Metall-Austausch befähigt sind. Demzufolge muß also die PO-Gruppe eine ähnlich lockernde Wirkung auf die Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppe ausüben wie sie von der Carbonylgruppe schon lange bekannt ist. Zum entsprechenden Ergebnis gelangten bereits HORNER und Mitarbb.<sup>8)</sup> auf Grund von Umsetzungen mit Alkyldiarylphosphinoxyden. Die aktivierende Wirkung der PO-Gruppe reicht zwar bei weitem nicht an die der CO-Gruppe heran, was aus der verhältnismäßig trägen Reaktion der Phosphinoxyde mit Alkalimetallen zu schließen ist, doch erweist sie sich immerhin als so stark, daß gewisse Ketonreagenzien auf aliphatische Phosphinoxyde ansprechen<sup>9)</sup>.

Im Reaktionssystem I/Kalium war somit der gleichzeitige Ablauf folgender Umsetzungen angenommen worden:



Die experimentelle Klärung der Verhältnisse erwies sich wegen des Auftretens mehrerer Reaktionsprodukte als sehr schwierig, zumal eine weitere bemerkenswerte Komplikation darin besteht, daß die eingesetzten Alkalimetalle — wie oben erwähnt — nie im stöchiometrischen Ausmaß verbraucht werden, wobei es aber hinsichtlich der Beendigung der Reaktionen keinen Zweifel gibt. Gewisse Hinweise machen es wahrscheinlich, daß ein Teil von I durch eine der gebildeten Alkaliverbindungen komplex fixiert wird und dann nicht mehr für die ohnehin energetisch wenig ergiebige Reaktion mit dem Alkalimetall zur Verfügung steht.

<sup>7)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **196**, 1229 [1933]; C. **1933** II, 209. I. N. NASAROW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N. S.) **1**, 123 [1934]; C. **1934** II, 418.

<sup>8)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. **91**, 61 [1958].

<sup>9)</sup> H. HECKER und FR. HEIN, Z. analyt. Chem., im Druck.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, erhob sich die Forderung, die Reaktionswege (1) und (2) getrennt voneinander auf geeignete Weise zu verwirklichen. Nachdem dies wenigstens für (2), die Metallierung, erfolgreich geschehen war (s. unten), konnte mit Hilfe der dabei gewonnenen Erkenntnisse das Reaktionssystem I/Kalium/THF nochmals bearbeitet werden. Dabei wurde nach beendeter Umsetzung das Reaktionsgemisch unter Luftausschluß mit Benzophenon behandelt, wobei neben einem farblosen Niederschlag eine tiefrotbraune Lösung resultierte. Im Verlauf der Aufarbeitung nach der Hydrolyse ließen sich als faßbare Reaktionsprodukte  $\alpha$ -Benzpinakolin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , (Schmp.  $207-208^\circ$ , durch Erhitzen mit Acetyl-

chlorid überföhrbar in  $\beta$ -Benzpinakolin, Schmp.  $182^\circ$ ) sowie das im zweiten Teil beschriebene Phosphinoxyd-carbinol IV isolieren. Das Auftreten des  $\alpha$ -Benzpinakolins darf wohl als mittelbarer Hinweis darauf gewertet werden, daß I in der angenommenen Weise mit Alkalimetallen zu einem tieffarbigem Radikalion reagiert. Dieses wandelt sich in ein stabiles hellfarbiges Sekundärprodukt unbekannter Natur um, das jedoch noch in der Lage sein dürfte, Einzelelektronen an das Benzophenon unter Bildung radikalartiger Zwischenprodukte abzugeben, die sich durch die erwähnte tiefe Färbung der Lösung bemerkbar machen. Sie liefern schließlich bei Hydrolyse — zumindest teilweise —  $\alpha$ -Benzpinakolin. Andererseits ist die Bildung des Phosphinoxyd-carbinols als eindeutige Bestätigung dafür anzusehen, daß bei der Umsetzung I/Alkalimetall neben der Phosphylbildung auch Metallierung stattfindet.

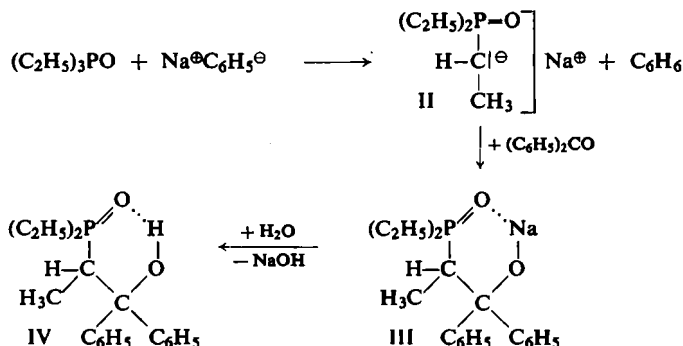
#### UMSETZUNG VON TRIÄTHYLPHOSPHINOXYD MIT PHENYLNATRIUM

Um die beiden Reaktionsvorgänge gesondert ablaufen zu lassen, erschien es günstig, entweder andere Alkalimetalle bzw. diese in besonderer Form oder in Gestalt sehr reaktiver Verbindungen einzusetzen. Zunächst sei kurz über diesbezügliche Versuche, soweit sie erfolglos waren, berichtet.

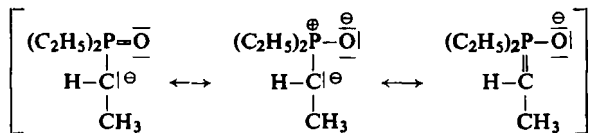
Lithium greift I in dreierlei Weise an: Erstens wird ein Teil zum Phosphin reduziert, zweitens tritt der mit der Phosphylbildung einhergehende Blau-effekt auf und drittens entwickelt sich Wasserstoff, so daß auch hier z. T. auf Metallierung zu schließen ist. — Unter den Amalgamen reagieren nur — und dann genauso wie die freien Elemente selbst — die an Alkalimetall hochprozentigen, die letzteres neben der Quecksilberverbindung noch ungebunden enthalten. — Natriumamid wirkt in THF auf I nicht ein, auch nicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels. — Als Vertreter der tieffarbigem Alkaliorganoverbindungen wurden die folgenden eingesetzt, von denen jedoch keine einen Umsatz mit I erkennen ließ: Benzophenon-dikalium, Stilben-dikalium, Tetraphenyläthylen-dinatrium und Tritylkalium in THF sowie Stilben-dikalium in Glykoldimethyläther.

Dieser Befund bestätigt erneut die weit geringere Reaktionsbereitschaft der Trialkylphosphinoxyde im Vergleich zu den Dialkylketonen. Außerdem erscheint es danach sehr fraglich, ob überhaupt auf chemischem Wege eine von Nebenreaktionen freie Darstellung des Phosphyls bzw. seines hellfarbigem Folgeprodukts möglich ist, denn gerade die durch Anlagerung von Alkalimetall an  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen gebildeten Verbindungen sollten hierzu besonders geeignet sein, da sie im Zusammenhang mit der Tendenz ihrer Anionen, rückläufig in das Olefin überzugehen, leicht Elektronen abgeben.

Erst das reaktivere Phenylnatrium ist befähigt, auf I einzuwirken, und zwar erwartet man in diesem Falle naturgemäß nur die Metallierung. Sie verläuft in benzolischer Lösung mit ausreichender Geschwindigkeit erst in der Wärme; in der Lösung liegt dann praktisch ein Atomverhältnis  $P : Na = 1 : 1$  vor. Eine Reinisolierung des farblosen benzollöslichen Metallierungsproduktes II gelang bisher nicht, da dunkelfarbige Nebenprodukte die Aufarbeitung der Reaktionslösungen sehr erschweren. Die Bildung von II ist jedoch leicht durch eine nachfolgende Behandlung der Lösung mit Benzophenon nachzuweisen. Zunächst bildet sich dabei ein benzollösliches Natrium-phosphinoxid-carbinolat (III), das jedoch ebenfalls nicht isoliert wurde, und daraus dann durch Hydrolyse ein bequem zu gewinnendes Phosphinoxid-carbinol (IV). Der gesamte Reaktionsverlauf läßt sich folgendermaßen formulieren:



Für das Anion von II sind noch weitere Grenzformeln im Sinne folgender Mesomerie zu erörtern:



Die Benzollöslichkeit von III legt nahe, die Verbindung innerkomplex zu formulieren. Entsprechend ist aus rein strukturellen Gründen in IV eine Wasserstoffbrücke zu erwarten. Hierfür spricht jedoch auch die Erfahrung, daß die PO-Gruppe eine besondere Neigung besitzt, an Wasserstoffbrücken teilzunehmen. Ferner dürfte diese zusätzliche Fixierung der OH-Gruppe an der PO-Gruppe der auffälligen Erscheinung zugrunde liegen, daß es bisher nicht gelang, IV mit Hilfe wasserabspaltender Reagenzien in das entsprechende Olefin zu überführen.

Wie HORNER und Mitarbb.<sup>8)</sup> fanden, sind gleichartig gebaute Phosphinoxid-carbinolate, die an Stelle der zwei Äthylgruppen zwei Phenylgruppen am Phosphor tragen, unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beständig, sondern zerfallen in Diphenylphosphinat und Olefin.

Es ist noch zu erwähnen, daß auch Benzylnatrium zur Metallierung von I geeignet ist. Dabei beobachtet man einen ähnlichen Solvationseffekt wie beim Zusammenbringen dieser alkaliorganischen Verbindung mit Äther. Zunächst löst eine benzoli-

sche Lösung von I Benzylatrium mit rotbrauner Farbe auf, doch schon sehr bald tritt ein Umschlag nach Schmutziggelbbraun ein. Das Reaktionsgemisch liefert mit Benzophenon ebenfalls IV.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Triäthylphosphinoxid*: Die Darstellung erfolgt im Anschluß an die von H. HIBBERT<sup>10)</sup> beschriebene Umsetzung von *Phosphortribromid* mit *Äthylmagnesiumbromid*, bei der das gebildete *Triäthylphosphin* zusammen mit Äther aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und in einem Dreihalskolben aufgefangen wird. Zu dieser Lösung wird 0.5 bis 1.0 g gepulvertes Kaliumjodid gegeben. Sodann erfolgt durch langsames Zutropfen einer 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung unter kräftigem Rühren und Rückflußkühlung Oxydation des Phosphins, wobei u. U. in einem Wasserbad zu kühlen ist. Die Umsetzung ist beendet, wenn sich plötzlich in der wäßr. Schicht die stets in gewissem Maße vorhandene Jodfarbe außerordentlich vertieft und bei weiterem Rühren nach Unterbrechung der Perhydrolzugabe nicht verschwindet. Nach Trennung der beiden Schichten wird die wäßr. mit festem Natriumhydroxyd nahezu gesättigt. Die sich dabei auf der Natronlauge abscheidende ölige Schicht wird mit wenig Benzol verdünnt und von der erkalteten Lauge abgetrennt. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Ausb. 17 g I (57% d. Th.). Sdp.<sub>13</sub> 115–117°, Schmp. 44–46, nach Kristallisation aus Benzin (60–80°) jedoch 50–51°.

Auf die gleiche Weise lassen sich auch Trimethyl-, Tri-n-propyl- und Triisopropylphosphin oxydieren, wobei jedoch die Aufarbeitung der Reaktionsgemische entsprechend der Ätherlöslichkeit der Phosphinoxide modifiziert zu erfolgen hat.

*Triisopropylphosphinoxid* wurde nach der oben beschriebenen Methode erstmalig dargestellt: Farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 126–130°, erstarrt langsam bei der Temperatur der festen Kohlensäure zu Nadelbüscheln.

$C_9H_{21}OP$  (176.2) Ber. P 17.58 Gef. P 17.57

*Diäthyl-[2-hydroxy-1-methyl-2,2-diphenyl-äthyl]-phosphinoxid*: In einem zweischenkligen Schlenk-Gefäß, dessen Teile durch eine G 3-Fritte verbunden waren, wurden unter Stickstoff in den einen Schenkel 8 g *Diphenylquecksilber*, 4 g *Natrium* und 120 ccm Benzol und in den anderen Schenkel 3.5 g I eingefüllt. Das zugeschmolzene Gefäß wurde 12 Stdn. geschüttelt. Dann wurde I, welches sich infolge der Berührung mit dem Benzoldampf verflüssigt hatte, durch entsprechendes Erwärmen bzw. Abkühlen der Gefäßschenkel zur Phenylnatriumsuspension hinübergedrückt. Anschließend erfolgte 1 stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches in einem 80° heißen Silikonbad. Zur Filtration wurde die rotbraune Lösung in den anderen Schenkel gedrückt und dann in Stickstoffatmosphäre aus einem Tropftrichter unter Rühren zu einer Lösung von 9.5 g *Benzophenon* in 20 ccm Benzol gegeben. Die Farbe schlug währenddessen nach Hellgrün und nach anschließendem 1 stdg. Erhitzen auf 80° nach Hellolivbraun um. Nach Erkalten wurde die Lösung unter Rühren tropfenweise mit 10 ccm Wasser versetzt. Über Nacht hatte sich das Reaktionsgemisch geklärt, und neben einer gelblichen Benzol- sowie einer hellbraunen alkalisch-wäßr. Schicht lag ein farbloser kristalliner Niederschlag (1.9 g) vor. Die Benzolschicht wurde auf ungefähr 20 ccm eingeeengt; beim Stehenlassen trat noch einmal Kristallisation ein (1.9 g). Aus der zugehörigen Mutterlauge wurde das Benzol abdestilliert und der noch warme ölige Rückstand mit 50 ccm Benzin (80–90°) durchgeschüttelt, wobei sich 1.1 g Kristalliat abschied. In der Benzinlösung war nur noch überschüss. Benzophenon enthalten.

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 161 [1906].

Die drei Niederschläge (4.9 g) erwiesen sich als identisch und wurden einmal aus Benzol und einmal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert: Kleine derbe Kristallbüschel vom Schmp. 162°. Ausb. 60% d. Th. IV.

$C_{19}H_{25}O_2P$  (316.4) Ber. C 72.13 H 7.97 P 9.79 Gef. C 72.11 H 8.13 P 9.81

**Farbreaktionen:** In konz. Schwefelsäure ist IV kurzzeitig mit gelber Farbe löslich, die zunächst nach Orangerot bis Rotviolett und nach einigen Tagen über eine braune Mischfarbe nach Grün umschlägt. — Blaufärbung mit Nickelbromid in Toluol<sup>9)</sup>. — Nach Nitrierung und Reduktion Fuchsinrotfärbung wie bei entspr. Behandlung des Triphenylcarbinols.

## EMIL BUCHTA, HELMUT BAYER und KASIMIR RUCHLAK

### Versuche zur Synthese von Steroiden, XIV<sup>1)</sup>

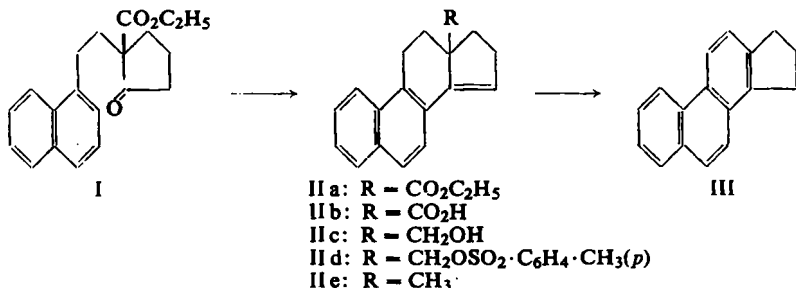
### Eine Synthese des 14-Dehydro-equilenans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Das durch Cyclisierung von 2-[ $\beta$ -(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) mit 85-proz. Schwefelsäure bei  $-10^\circ$  gewonnene  $\Delta^{1(1')}$ -2-Carbäthoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren wird in einer 3stufigen Reaktionsfolge in das 14-Dehydro-equilenan übergeführt.

In der Dissertation H. BAYER<sup>2)</sup> wird u. a. über die Darstellung der Verbindungen IIa, IIb, IIc und III berichtet<sup>3)</sup>.



Wird das 2-[ $\beta$ -(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) (I) durch 3tägiges Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure cyclisiert, so entsteht in einem Arbeits-

<sup>1)</sup> XIII. Mittell.: E. BUCHTA und H. BAYER, Chem. Ber. 90, 1647 [1957].

<sup>2)</sup> Univ. Erlangen 1952.

<sup>3)</sup> Aus äußeren Gründen konnte H. BAYER diese Versuche nicht fortsetzen und so führte sie K. RUCHLAK im Rahmen seiner Diplomarbeit (Univ. Erlangen 1960) zu Ende.