

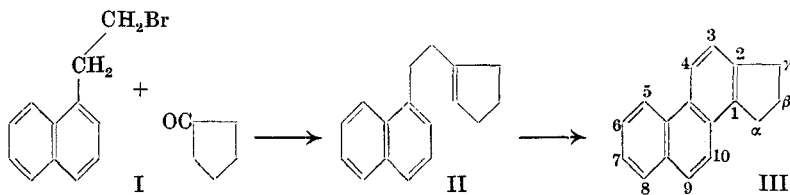
**Polyterpene und Polyterpenoide LXXXIV<sup>1)</sup>.**  
**Synthese des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens, des  $\alpha$ - und des**  
 **$\beta$ -Methylderivats desselben und des Chrysens**

von L. Ruzicka, L. Ehmann, M. W. Goldberg und H. Höpli.

(1. VI. 33.)

Dem einfachsten, gut charakterisierten Dehydrierungsprodukt, das bei der Behandlung von Cholesterin, Ergosterin und Cholsäure mit Selen und vielleicht auch mit Palladium entsteht, und das die Bruttoformel  $C_{18}H_{16}$  oder  $C_{17}H_{14}$  und einen Smp. von etwa  $125^{\circ}$  besitzt, sollte nach der neuesten Cholesterinformel die Konstitution des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III) oder eines Methylderivats, mit  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - oder 3-ständiger Methylgruppe zukommen<sup>2)</sup>. Da zwar alle Analysen des Kohlenwasserstoffs vom Smp.  $125^{\circ}$  gut auf die Formel  $C_{18}H_{16}$  stimmen, dessen Schmelzpunkt aber nicht sehr scharf ist, so haben wir schon vor kurzem gewisse Zweifel an dieser Bruttoformel geäußert und auch die des niederen Homologen in Erwägung gezogen<sup>2)</sup>. Eine Entscheidung wäre nach zwei Methoden möglich: entweder durch Versuche, den bei der Dehydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoff weiter zu zerlegen und zu reinigen, oder durch Synthese der in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe. Die Versuche in der ersten Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Über unsere bisherigen synthetischen Versuche möchten wir hier berichten.

Es gibt sicher verschiedene Wege, die zur Synthese der oben genannten Verbindungen führen werden. So wäre z. B. an eine Cyclisation des durch Umsetzung der *Grignard*'schen Verbindung von  $\beta$ -(Naphtyl-1)-äthylbromid (I) mit Cyclopentanon zugänglichen Kohlenwasserstoffs II, entsprechend der Synthese des Octohydrophenanthrens von *Bogert*<sup>3)</sup>, sowie Dehydrierung des Cyclisierungsproduktes zum 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III) zu denken.



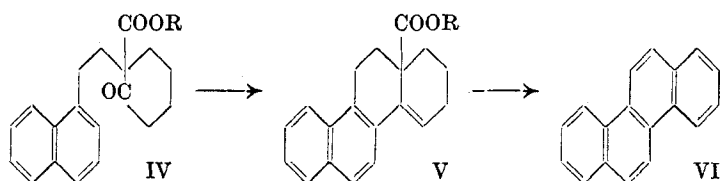
<sup>1)</sup> LXXXIII. Mitt. Helv. **16**, 812 (1933).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber z. B. Helv. **16**, 222 und 812 (1933).

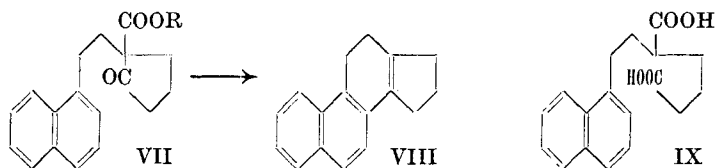
<sup>3)</sup> Science **77**, 289 (1933). Über Versuche in dieser Richtung wollen wir später berichten.

Uns war es aber um die Auffindung einer Methode zu tun, die über die Synthese der genannten aromatischen Ringsysteme hinaus auch die künstliche Gewinnung gewisser sterinähnlicher Körper und anderer damit zusammenhängender wichtiger Naturverbindungen erlauben würde. Wir sind auf der Suche nach einem solchen Synthesegang auf eine Methode gestossen, die bis zu einem gewissen Grade als eine Modifikation der *Wallach'schen*<sup>1)</sup> Umwandlung von Benzylmenthol in Methyl-isopropyl-hexahydrofluoren und der Phenanthrensynthese von *Bardhan* und *Sengupta*<sup>2)</sup> zu betrachten ist.

Wir beschreiben zunächst eine neue Synthese des Chrysens nach diesem Prinzip, die gleichzeitig auch als Beweis für die Richtigkeit unseres Ringschlusses zu betrachten ist. Aus  $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthylbromid und Cyclohexanon-carbonester stellten wir den Ketoester IV her, der beim Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Wasser eine Cyclisation zum Hexahydrochrysen-carbonester (V) erleidet. Letzterer lieferte bei der Dehydrierung mit Palladiumkohle Chrysen (VI).



In teilweise analoger Weise wurde aus dem Naphthyläthylbromid und Cyclopentanon-carbonester das Kondensationsprodukt VII hergestellt, woraus mit starker Schwefelsäure in einem Arbeitsgang durch Ketonspaltung und weiter Dehydrierung der wohl intermediär vorliegenden Dihydroverbindung VIII sofort das gesuchte 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III) gebildet wurde.

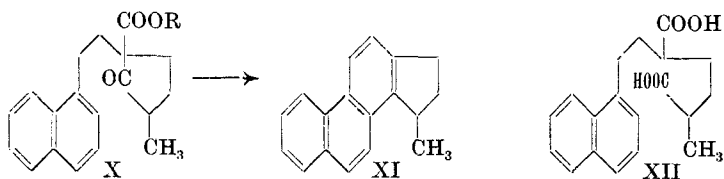


Für die Bezeichnung der einzelnen Stellen des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens schlagen wir die aus der Formel III ersichtliche Bezifferung vor.

Das  $\alpha$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XI) wurde gewonnen aus dem Kondensationsprodukt X, das man aus Naphthyläthylbromid und 3-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonester bereitet.

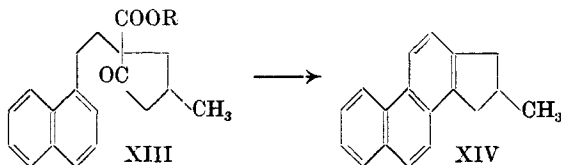
<sup>1)</sup> A. 305, 261 (1899).

<sup>2)</sup> Soc. 1932, 2520.



Nebenbei sei bemerkt, dass die beiden Ketoester VII und X bei der Behandlung mit Alkali leicht zu den entsprechenden Dicarbonsäuren IX und XII aufgespalten werden.

Schliesslich lieferte uns das Kondensationsprodukt XIII, gewonnen aus 4-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonester und Naphtyl-äthylbromid, das  $\beta$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XIV).



Wesentlich an unserer Arbeitsweise ist, dass in Abweichung von den genannten beiden älteren analogen Ringbildungsreaktionen nicht eine Carbinolgruppe oder eine Kohlenstoffdoppelbindung, sondern die Ketogruppe bei der Cyclisation beteiligt ist. Auf die besondere Bedeutung dieses Punktes werden wir später zurückkommen.

Hier sei nur der vorläufige Gewinn erwähnt, den diese Synthesen für die Aufklärung des Kohlenwasserstoffs vom Smp. 125° aus Cholesterin abwerfen. Mit letzterem vergleichbar ist von den bis jetzt synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffen nur das 1,2-Cyclopentano-phenanthren. Die Schmelzpunkte der beiden Kohlenwasserstoffe wie einiger Derivate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Aus Cholesterin	Synthet. C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	Misch- proben
Kohlenwasserstoff	124–125°	134–135°	130–131°
Pikrat . . . . .	117–118°	133–134°	124–126°
Trinitrobenzolat .	150–151°	165–166°	150–151°
Trotylat . . . . .	95–96°	100–101°	91–92°

Auf die Mischproben der drei Additionsverbindungen kann vielleicht kein besonderes Gewicht gelegt werden, speziell nicht auf die der Trotylate, da letztere Verbindungen infolge des leichten Zerfalls beim Umkrystallisieren nicht immer analysenrein erhalten werden konnten. Da sonst bei den Mischproben keine Depressionen

beobachtet wurden, so kann in Erwägung gezogen werden, dass dem durch Dehydrierung des Cholesterins und der Gallensäuren entstehenden Kohlenwasserstoff vielleicht doch die Formel  $C_{17}H_{14}$  zukommt, worüber aber erst dessen Reindarstellung und weiter auch der Vergleich mit dem synthetischen  $\gamma$ -Methyl- und dem 3-Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren endgültige Auskunft geben werden. Auf weitere Schlussfolgerungen für die Konstitution der Sterine und Gallensäuren, sowie den Mechanismus der Selendehydrierung<sup>1)</sup> soll erst eingegangen werden, wenn diese Arbeiten zu einem klaren Resultate geführt haben werden.

### Experimenteller Teil.

#### *Synthese des Chrysens (VI).*

(Mitbearbeitet von W. Bossard und E. Schmid.)

#### $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthanol.

Diese Verbindung war von *Grignard*<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Glykolchlorhydrin hergestellt. Wir ersetzten für diesen Zweck den letzteren Körper durch Äthylenoxyd<sup>3)</sup>.

Mit 2,5 g Magnesium, das durch Erhitzen mit 0,6 g Jod aktiviert war, wurde eine Lösung von 21 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt und langsam eine Lösung von 5,5 g Äthylenoxyd in 50 cm<sup>3</sup> Äther zugefügt. Das Gemisch liess man sich innerhalb 3 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmen, erhitzte dann noch einige Zeit am Rückfluss und destillierte den Äther fast vollständig ab, wobei zu beachten ist, dass man den Rückstand nicht etwa längere Zeit am kochenden Wasserbad erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Zufügen von Eis und Salzsäure. Das erhaltene Naphthyl-äthanol (= 11,6 g, 68% Ausbeute) siedet bei  $125^{\circ}$ , 0,2 mm.

Bromid. 11,6 g Naphthyl-äthanol wurden mit 50 g 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig 36 Stunden im Bombenrohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser. Aufnehmen in Äther, Waschen mit Sodalösung und Destillieren erhielt man 11,6 g des Bromids vom Sdp.  $114^{\circ}$  (0,15 mm).

#### Kondensation von $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthylbromid (I) mit Cyclohexanon-carbonester.

3 g gepulvertes Kalium unter 75 cm<sup>3</sup> Benzol werden mit 13 g Cyclohexanon-carbonester<sup>4)</sup> versetzt. Die sofort einsetzende Um-

<sup>1)</sup> Im Zusammenhang mit der Wanderung der Methylgruppe aus der Stellung 13 des Cholesteringerüstes (vgl. z. B. Formel IV in Helv. **16**, 217 (1933) an die eine der benachbarten Stellungen bei der Dehydrierung, also in die  $\gamma$ - oder 3-Stellung des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III), die im Falle der Richtigkeit der Formel  $C_{18}H_{16}$  anzunehmen wäre.

<sup>2)</sup> Bl. [3] **29**, 944 (1903).

<sup>3)</sup> Nach *Grignard*, Ann. chim. [8] **10**, 30 (1907).

<sup>4)</sup> Hergestellt nach *Kötz* und *Michels*, A. **350**, 210 (1906).

setzung ist nach 1 Stunde beendet. Die klare hellgelbe Lösung wird 7 Tage mit 19 g Naphtyläthylbromid in einem Ölbad von 100—110° gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Eiswasser und Destillation. Man erhielt dabei 5,7 g des bei 208—212° (0,3 mm) siedenden Kondensationsprodukts IV. Die Ausbeute beträgt so zwar nur 25 %, man erhält aber die Hauptmenge des nicht umgesetzten Bromids unverändert zurück.

#### Überführung des Ketoesters IV in Chrysen (VI).

2,3 g Ketoester wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure, die durch Mischen gleicher Volumina konz. Säure und Wasser hergestellt war, 4 Tage zum Sieden erhitzt. Bei der Destillation des mit Äther erschöpfend extrahierten und dann mit Lauge gewaschenen Reaktionsgemisches erhielt man 1,4 g einer bei etwa 170° (0,2 mm) siedenden Fraktion die vollständig erstarrte. Der anfangs bei 135—140° liegende Schmelzpunkt stieg durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol auf 145—146° (korr.).

3,549 mg Subst. gaben 10,69 mg CO<sub>2</sub> und 2,31 mg H<sub>2</sub>O

4,186 mg Subst. gaben 3,100 mg Ag J (Mikro-Zeisel)

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,4 H 7,2 CH<sub>3</sub>O 14,6 %

Gef. „ 82,17 „ 7,29 „ 14,21%

1,1 g des so erhaltenen Hexahydro-chrysen-carbonsäure-äthylesters (V) erhitzte man mit 0,9 g 10-proz. Palladiumkohle<sup>1)</sup> 5 Stunden auf 300—320° Badtemperatur, wobei 220 cm<sup>3</sup> (= 2 Mol) Wasserstoff entwickelt wurden. Das mit Äther ausgezogene und im Hochvakuum destillierte Rohprodukt schmolz bei etwa 230°. Durch Umkrystallisieren abwechselnd aus Alkohol und Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 253—254° (korr.). Mit reinstem Chrysen aus Teer, das den gleichen Schmelzpunkt aufweist, tritt keine Depression ein. Sublimation im Hochvakuum bei 160° änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,167 mg Subst. gaben 11,00 mg CO<sub>2</sub> und 1,52 mg H<sub>2</sub>O

3,121 mg Subst. gaben 10,825 mg CO<sub>2</sub> und 1,48 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> Ber. C 94,73 H 5,27%

Gef. „ 94,73; 94,60 „ 5,37; 5,31%

Zur weiteren Charakterisierung bereitete man nach Schmidt<sup>2)</sup> aus dem synthetischen Chrysen die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon durch Umsetzung der Komponenten in siedender Xylollösung. Die nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 306—307° schmelzende zinnoberrote Verbindung, die zur Analyse im Hochvakuum bei 70° getrocknet wurde, gab mit dem bei dem gleichen Temperatur schmelzenden aus dem Teerchrysen bereiteten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

3,419 mg Subst. gaben 9,15 mg CO<sub>2</sub> und 1,09 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 72,98 H 3,45%

Gef. „ 73,01 „ 3,57%

<sup>1)</sup> Hergestellt nach Diels und Gädke, B. 58, 1232 (1925).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 9, 251 (1874). Es wird hier der Smp. 294°, wohl nicht korr., für die Additionsverbindung angegeben, was mit unserer Beobachtung übereinstimmt.

*Synthese des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III)*

(mitbearbeitet von E. Schmidt.)

Kondensation des  $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthylbromids mit Cyclopentanon-carbonester.

2 g gepulvertes Kalium wurden mit einer Lösung von 8,0 g Cyclopentanon-carbonester in 50 cm<sup>3</sup> Benzol 10 Stunden gekocht, wonach das Kalium vollständig verbraucht war. Die Umsetzung geht hier ziemlich langsam vor sich, da die gebildete Kaliumverbindung auch in der Siedehitze schwerlöslich ist und das Kalium dadurch mit einer Kruste bedeckt wird. Nach Zusatz von 13,3 g Bromid wurde 9 Tage im Ölbad auf 100—110° erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eiswasser, Abtrennen der Benzollösung und wiederholtes Ausziehen der wässrig-alkalischen Lösung mit Äther, wobei Emulsionbildung lästig in Erscheinung tritt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wird ein Teil des angewandten Bromids zurückgewonnen. Das Kondensationsprodukt (= 7 g, 44% Ausbeute) sott bei 188—189° (0,1 mm) als schwach gefärbte Flüssigkeit.

$C_{20}H_{22}O_3$	Ber. C 77,4	H 7,1%
	Gef. „ 76,9	„ 7,1%

Bei 2-tägigem Kochen des Ketoesters mit der 10-fachen Menge 10-proz. Kalilauge am Rückfluss (Ölbad 160°) werden nur geringe Mengen neutraler Produkte erhalten. Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallende Säure (wohl die Dicarbonsäure IX) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol bei 153—154° und wurde nicht näher untersucht. Mit der im folgenden Abschnitt beschriebenen homologen Säure tritt eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 10° ein.

Überführung des Ketoesters VII in 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III).

3,9 g Ketoester wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 : 1) 70 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Ausziehen mit Äther, Waschen mit Sodalösung und Verdampfen erhält man einen festen Rückstand (= 2,7 g), der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 133—134° (korr.) schmolz. Analysiert wurden zwei Präparate mit gleichem Schmelzpunkt, von zwei verschiedenen Arbeitsgängen herührend.

	3,042 mg Subst. gaben 10,44 mg CO <sub>2</sub> und 1,75 mg H <sub>2</sub> O
	3,058 mg Subst. gaben 10,49 mg CO <sub>2</sub> und 1,74 mg H <sub>2</sub> O
$C_{17}H_{14}$	Ber. C 93,53      H 6,47%
	Gef. „ 93,60; 93,56      „ 6,44; 6,37%

Gegen Brom in Kohlenstofftetrachlorid ist der Kohlenwasserstoff vollständig gesättigt. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 124—125° (korr.) schmelzenden Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholesterin und Selen liegt bei 130—131° (korr.).

In der Mutterlauge dieses Präparats sind tiefer schmelzende Anteile enthalten, die wohl teilweise noch nicht vollständig dehydrierte Verbindungen enthalten. Durch Erhitzen mit Palladium-Kohle auf 320° (Bad) wurde noch etwas Wasserstoff abgespalten und es wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein bei 134—135° (korr.) schmelzendes Präparat erhalten, das nach dem Mischschmelzpunkt mit dem Analysenpräparat identisch ist.

Wird das Kochen mit Schwefelsäure weniger lang fortgesetzt bzw. etwas verdünntere Säure genommen, so sind die Anteile des vermutlichen Dihydroprodukts im Rohprodukt noch grösser. Man erhielt so z. B. ein unscharf bei etwa 100—105° schmelzendes Präparat mit den Analysenwerten:

$C_{17}H_{16}$	Ber. C 92,67	H 7,33%
	Gef. „ 92,83	„ 7,22%

Es liegt hier wohl die nicht ganz reine Dihydro-Verbindung VIII vor.

Pikrat. Das dunkelgelbe, schwach rotstichige Präparat, das aus dem Kohlenwasserstoff vom Smp. 133—134° bereitet war, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 133—134° korr.

2,075 mg Subst. gaben 4,71 mg  $CO_2$  und 0,70 mg  $H_2O$

$C_{23}H_{17}O_7N_3$	Ber. C 61,73	H 3,83%
	Gef. „ 61,91	„ 3,77%

Trinitrobenzolat. Diese Additionsverbindung ist rein dunkelgelb und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165—166° korr. Die Mischprobe (1 : 2) mit dem Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  (?) aus Cholesterin und Selen vom Smp. 147—148° schmolz bei 149—150°.

4,131 mg Subst. gaben 9,69 mg  $CO_2$  und 1,48 mg  $H_2O$

$C_{23}H_{17}O_8N_3$	Ber. C 64,00	H 3,97%
	Gef. „ 63,97	„ 4,01%

Trotylat. Die Additionsverbindung an Trinitrotoluol ist grünstichig hellgelb und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101—101,5° korr. Das Analysenpräparat enthielt wohl noch geringe Mengen Kohlenwasserstoff.

$C_{24}H_{19}O_6N_3$	Ber. C 64,7	H 4,3%
	Gef. „ 65,8	„ 4,5%

Mit dem bei 94—95° schmelzenden Trotylat des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  (?) aus Cholesterin und Selen wurden zwei Mischproben ausgeführt: im Verhältnis 2 (aus Chol.) : 1 (synth.) gemischt liegt der Smp. bei 89—91° korr. und 1 : 1 bei 91—92° korr.

### *Synthese des $\alpha$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthrens (XI).*

(Mitbearbeitet von E. Schmid und H. Wirz.)

#### Kondensation des $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthylbromids mit 3-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäure-äthylester.

2,2 g gepulvertes Kalium wurden mit 9,5 g Methyl-cyclopentan-carbonester in 150 cm<sup>3</sup> Benzol versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion war nach 3 Stunden beendet. Aus der klaren gelben Lösung scheidet sich beim Stehen die Kaliumverbindung ab, geht aber beim Erwärmen sofort wieder in Lösung. Nach dem Zusatz von 14,5 g des Bromids wurde 7 Tage gekocht. Aufgearbeitet wurde

wie oben. Das schliesslich erhaltene Kondensationsprodukt (X) siedete bei 188—189° (0,1 mm) als dicke schwach gefärbte Flüssigkeit.

$C_{21}H_{24}O_3$  Ber. C 77,73 H 7,47%  
 Gef. „ 77,62 „ 7,33%

Auch hier wird ein grosser Teil des Bromids zurückgewonnen.

Bei der alkalischen Verseifung des Ketoesters besteht das saure Verseifungsprodukt aus einem teilweise krystallisierenden Gemisch, das durch Waschen mit Äther von den flüssigen Beimengungen befreit werden konnte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die bei 149—150° schmelzende Dicarbonsäure XII erhalten.

$C_{19}H_{22}O_4$  Ber. C 72,6 H 7,0% Äquiv.-Gew. 157 (2-basisch)  
 Gef. „ 72,7 „ 7,0% „ „ 164

Überführung des Kondensationsproduktes X ins  
 $\alpha$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XI).

Die Umsetzung geschah in der oben beschriebenen Weise. Man erhielt aus 3,5 g des Kondensationsproduktes beim Destillieren der neutralen Anteile 1,6 g einer etwa bei 170° (0,2 mm) siedenden Fraktion, die vollständig erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (anfangs mit Tierkohle) den konstanten Smp. von 79—80° korr. aufwies. Da diese Substanz nach der Analyse immer noch etwa 0,5% Sauerstoff enthielt, wurde sie in Petrolätherlösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt und nach der Aufarbeitung noch 1 Stunde mit alkoholischer Semicarbazid-acetat-lösung gekocht. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz jetzt bei 76—77° korr. und war analysenrein.

3,318 mg Subst. gaben 11,28 mg CO<sub>2</sub> und 2,15 mg H<sub>2</sub>O  
 2,875 mg Subst. gaben 9,775 mg CO<sub>2</sub> und 1,85 mg H<sub>2</sub>O

$C_{18}H_{18}$  Ber. C 93,05 H 6,95%  
 $C_{18}H_{18}$  „ „ 92,25 „ 7,75%  
 Gef. „ 92,72; 92,73 „ 7,25; 7,20%

Gegen Brom in Kohlenstofftetrachlorid ist der Kohlenwasserstoff gesättigt. Im Fluoreszenzmikroskop zeigt er das gleiche blauviolette Leuchten wie der Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  (?) aus Cholsäure und Selen. Die in der Mutterlauge enthaltenen Anteile des Kohlenwasserstoffs gaben bei mehrstündigem Erhitzen mit Palladiumkohle auf 350° ein etwas tiefer schmelzendes Präparat, das mit dem obigen Analysenpräparat gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigte, aber nicht ganz analysenrein war.

Das in alkoholischer Lösung bereitete Trinitrobenzolat bildet hellgelbe bei 143° schmelzende Krystalle, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 143—144° schmolzen. Mit dem bei 147—148° schmelzenden Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  (?) aus Cholesterin und Selen tritt eine Depression des Smp. auf etwa 138° ein.

4,136 mg Subst. gaben 9,84 mg CO<sub>2</sub> und 1,60 mg H<sub>2</sub>O

$C_{24}H_{19}O_6N_3$  Ber. C 64,69 H 4,30%  
 Gef. „ 64,88 „ 4,33%



*Synthese des  $\beta$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthrens (XIV).*

(Mitbearbeitet von E. Müller.)

Kondensation von  $\beta$ -(Naphthyl-1)-äthylbromid mit 4-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäure-äthylester.

Der Ketoester wurde aus  $\beta$ -Methyl-adipinester nach der Vorschrift von *Dieckmann*<sup>1)</sup> hergestellt und durch Ausziehen des Reaktionsgemisches mit 15-proz. Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung gereinigt. Sdp. 110—111° (14 mm),  $d_4^{20} = 1,038$ ,  $n_D^{20} = 1,448$ . Mit Semicarbazid wird ein bei 95° schmelzendes Produkt erhalten.

Die Kondensation wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Das in über 60-proz. Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt XIII siedete bei 179—181° (0,1 mm) als zähes nicht krystallisierendes Öl.

Überführung des Kondensationsproduktes XIII in  $\beta$ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XIV).

5 g Kondensationsprodukt wurden mit 120 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:1) am Rückfluss gekocht. Nach 2½ Stunden war die ber. Menge Kohlendioxyd abgespalten (330 cm<sup>3</sup>). Das wie oben aufgearbeitete Produkt siedete bei 160—170° (0,3 mm). Die erhaltenen 2,4 g erstarren vollständig und schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106,5—7° korr.

3,110 mg Subst. gaben 10,59 mg CO<sub>2</sub> und 1,92 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 93,05 H 6,95%  
Gef. „ 92,87 „ 6,91%

Das gelbe Trinitrobenzolat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 140—141° korr.

3,420 mg Subst. gaben 8,105 mg CO<sub>2</sub> und 1,32 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 64,69 H 4,30%  
Gef. „ 64,60 „ 4,32%

Die Mischprobe (2:1) mit dem Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> aus Cholsäure und Selen vom Smp. 147—148° korr. schmolz bei 133—134° korr.

Die Mikroanalysen wurden in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

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

<sup>1)</sup> A. 317, 78 (1901).