

3,6-Dinitrophthalic acid, which was previously prepared by one of the writers,⁴⁾ was dissolved in ether and passed through a short column of activated carbon. The ethereal solution was concentrated, separated crystals were collected, washed with ether, and dried in a desiccator.

The reagent solution was prepared by dissolving 250 mg. of the purified acid in 100 cc. of 5% Na₂CO₃, to which 5 g. of Na₂S₂O₃·5H₂O was added. This almost colorless solution was stored in a light-resistant container.

Procedure: To one drop of aqueous solution of a reducing sugar, one drop of the reagent solution is added and the mixture is heated on a boiling water bath for 5~10 minutes. An orange to red color develops according to the concentration of the sugar.

TABLE I. Limit of Detection of Reducing Sugars (in one drop of water)

	γ		γ
Glucose	0.2	Maltose	0.4
Fructose	0.2	Lactose	0.2
Galactose	0.8	Ascorbic acid	0.8
Arabinose	0.4	Glucuronic acid	0.4
Xylose	0.2	Galacturonic acid	0.4

The limit of the quantity of reducing sugars in one drop of water (about 0.05 cc.) detected by this method is shown in Table I. This reaction gives negative result with sucrose, alcohols, and polyhydric alcohols. It is interfered by inorganic and organic reducing agents.

Estimation of reducing sugars with the reagent is in progress.

*Pharmaceutical Institute,
Medical Faculty,
University of Kyushu,
Katakasu, Fukuoka.*

Tsutomu Momose (百瀬 勉)
Akira Inaba (稲葉 顕)

June 10, 1959

4) T. Momose, M. Torigoe: *Yakugaku Zasshi*, **71**, 977(1951).

UDC 547.677.2 : 547.94.02

Über die Konstitution des Alkylphenanthrens (Schmp. 79~81°), eines Dehydrierungsprodukts des Songorins

Bei der Selen-Dehydrierung des Songorins erhielt Kuzovkov¹⁾ ein Alkylphenanthren, C₁₈H₁₈, vom Schmp. 80.5~81.5° (Trinitrobenzolat, Schmp. 154.5°; Pikrat, Schmp. 134~134.5°), welches mit dem von ihm hergestellten 1,10-Dimethyl-7-äthylphenanthren identifiziert wurde.²⁾ Hierbei haben Wiesner und seine Forschungsgruppe³⁾ darauf hingewiesen, dass 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren auch in Frage käme, was auf die bei der letzten Aromatisierungsstufe der Synthese bestehende Umlagerungsmöglichkeit der Methylgruppe auf der 9-Stellung in die 10-Stellung zurückzuführen ist.

Neulich hat einer von uns³⁾ durch Selen-Dehydrierung von Isodesoxosongorin-Hydrochlorid,^{*1} das aus Songorin durch Reduktion nach Huang-Minlon und anschließende

*1 Da die Shimoburobase-I mit dem Songorin identifiziert wurde,²⁾ wollen wir die Isoshimoburobase-I bzw. Desoxoshimoburobase-I Isosongorin bzw. Desoxosongorin nennen.

1) A. D. Kuzovkov: *J. Gen. Chem. U. S. S. R. (Eng. Transl.)*, **25**, 1955(1955).

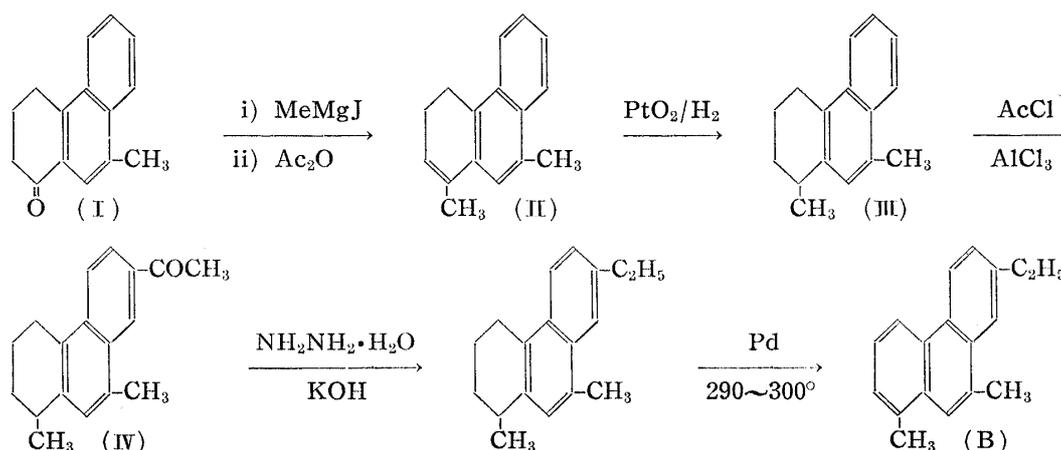
2) K. Wiesner, S. Ito, Z. Valenta: *Experientia*, **14**, 167(1958).

3) T. Sugawara: Eine noch unpublizierte Arbeit, die bald veröffentlicht werden wird.

Wasserstoff-Umlagerung mittels mit Wasserstoff gesättigter Palladium-Kohle abgeleitet wurde,⁴⁾ ein Alkylphenanthren (A) vom Schmp. 79~81° und von der Zusammensetzung C₁₉H₂₀ oder C₁₈H₁₈ (UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 260(4.91), 282(4.23), 291(4.11), 303(4.15), 337(2.46), 352(2.15). IR μ : 11.12, 11.32, 11.58, 12.07, 12.62, 13.32. Trinitrobenzolat, Schmp. 152~153°; Pikrat, Schmp. 134~136°) isoliert, welches mit der Beschreibung des Alkylphenanthrens von Kuzovkov fast übereinstimmt.

Die vergleichende Untersuchung der Mikro-CrO₃-Oxydation von (A) mit derjenigen von 1,6,9-Trimethylphenanthren und 1-Methyl-7-isopropylphenanthren hat gezeigt, dass (A) wahrscheinlich ein 9- oder 10-substituiertes Alkylphenanthren ist.³⁾ Ferner hat der Vergleich des IR-Spektrum von (A) mit demjenigen von 1,9-Dimethyl-7-isopropylphenanthren die Vermutung noch wahrscheinlicher gemacht, dass es ein 9-substituiertes Alkylphenanthren darstellt.³⁾

Aus diesem Grund wurde nun 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren (B) nach den unten angegebenen Reaktionsstufen hergestellt, bei welchen der Verdacht der Umlagerung der 9-Methylgruppe kaum denkbar ist. Das letztere bildet Nadeln vom Schmp. 79~81° und wurde durch eine Mischprobe des freien Kohlenwasserstoffs, des Pikrats (Schmp. 136~137°) bzw. des Trinitrobenzolats (Schmp. 154~155°) mit dem entsprechenden Präparat von (A) sowie durch direkten Vergleich der IR- und UV-Spektren beider Kohlenwasserstoffe festgestellt, dass (A) und (B) identisch sind.



Ausgehend von (I)⁵⁾ wurde (III) (Kp_{0.01} 145~147°) durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid, Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und anschließende katalytische Reduktion mit vorhydriertem Platinoxid in Essigsäure-Lösung bei 50~60° in guter Ausbeute dargestellt. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion von (III) mit Acetylchlorid führte zum 7-Acetylderivat (IV) (Schmp. 100~101°. Ber. für C₁₈H₂₀O: C, 85.67; H, 7.99. Gef.: C, 85.34, 84.97; H, 8.54, 8.57), das durch Reduktion nach Huang-Minlon und anschließende Dehydrierung mit Palladium-Kohle bei 290~300° in das erzielte 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren (B) vom Schmp. 79~81° (UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 260(4.70), 281(4.16), 291(3.96), 303(4.01), 328(2.42), 335(2.53), 352(2.24). IR μ : 11.12, 11.32, 11.58, 12.07, 12.62, 13.32. Trinitrobenzolat: Schmp. 154~155°. Ber. für C₁₈H₁₈·C₆H₃O₆N₃: C, 64.42; H, 4.74. Gef.: C, 64.07; H, 4.63. Pikrat: Schmp. 136~137°. Ber. für C₁₈H₁₈·C₆H₃O₇N₃: C, 62.20; H, 4.57. Gef.: C, 61.81, 62.35; H, 5.12, 5.21) übergeführt wurde.

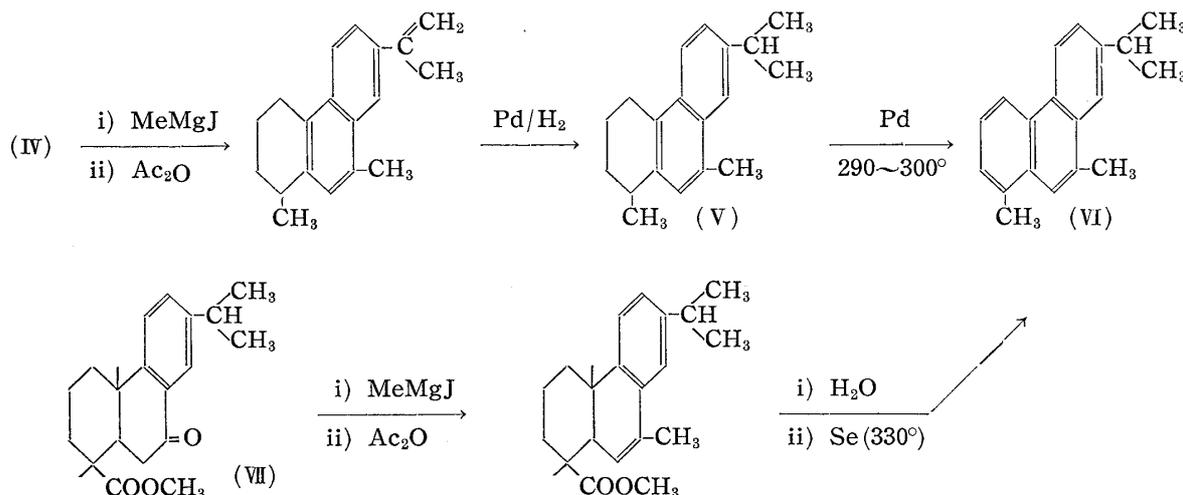
Bei dieser Synthese muss man jedoch darauf aufmerksam machen, dass die Stellung der Äthylgruppe in (B) nicht einwandfrei ist, weil die Stellung der Acetylgruppe in (IV) nicht bewiesen wurde. Zur Beseitigung dieses Verdachts wurde nun das Acetylderivat

4) T. Sugawara: Dieses Bulletin, 4, 6(1956).

5) W. S. Bachmann, M. W. Cronyn, W. S. Struve: J. Org. Chem., 12, 596(1947).

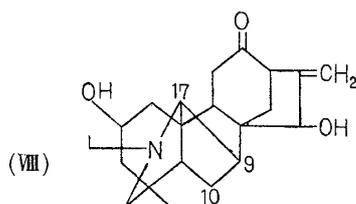
(IV) nach den unten angegebenen Reaktionsfolgen in das entsprechende Isopropylderivat (V) übergeführt. Die Selen-Dehydrierung von (V) ergab ein Alkylphenanthren vom Schmp. 69~70° (VI) (Trinitrobenzolat: Schmp. 153~154°. Ber. für $C_{19}H_{20} \cdot C_6H_3O_6N_3$: C, 65.06; H, 5.03. Gef.: C, 65.38, H, 4.69).

Das letztere war mit dem 1,9-Dimethyl-7-isopropylphenanthren identisch, welches aus 9-Oxodehydroabietinsäuremethylester (VII)⁶⁾ durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid, Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und anschließende Selen-Dehydrierung der entsprechenden freien Säure hergestellt werden konnte.



Die Stellung der Acetylgruppe in (IV) und dementsprechend diejenige der Äthylgruppe in (B) wurde also als C-7 festgestellt.

Mit dieser Entscheidung muss man im Grundskelett (VIII) des Songorins eine Bindung 17-9 statt der angenommenen 17-10 Bindung vorschlagen, wie eine Möglichkeit, die schon Wiesner und seine Forschungsgruppe in Betracht zogen.



Pharmazeutische Fakultät,
Universität Tokyo,
Hongo, Tokyo.

den 11. Juni, 1959

Eiji Ochiai (落合 英二)
Toshihiko Okamoto (岡本 敏彦)
Shin-ichiro Sakai (坂井進一郎)
Tsutomu Sugasawa (菅沢 勉)
Takashi Onouchi (小野打 喬)

6) M. Ohta: Yakugaku Zasshi, **75**, 289(1950).