

21. Heinz Hillemann: Über die Identität von γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren mit dem Dielsschen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1934.)

Der für den Bau des Rings IV der Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone, pflanzlichen Herzgifte und verwandter Substanzen als von entscheidender Bedeutung angesehene Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, der von O. Diels¹⁾ erstmalig bei der Dehydrierung von Cholesterylchlorid mittels Selen neben anderen Kohlenwasserstoffen erhalten, und der später von Jacobs²⁾ aus dem Strophanthidin und von Tschesche³⁾ aus dem Uzarigenin nach gleicher Methodik gewonnen werden konnte, ist auf Grund von optischen Messungen zuerst von Rosenheim und King⁴⁾ als γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren angesprochen worden. Die Synthese dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs ist erstmalig von E. Bergmann und H. Hillemann⁵⁾, vom 2-Acetyl-phenanthren ausgehend, durchgeführt. Die weitgehende Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften von verwandten, aber nicht identischen Kohlenwasserstoffen dieser Gruppe verhinderte, daß die Identität des synthetischen und des Dielsschen Körpers mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden mit Sicherheit bewiesen werden konnte. So ließ sich der von Cook und Hewett⁶⁾ und von L. Ruzicka⁷⁾ synthetisierte Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{14}$ auf Grund des Vergleichs der Schmelzpunkte und der Absorptionsspektren nicht deutlich vom Dielsschen Kohlenwasserstoff unterscheiden. Die Unzulänglichkeit der Bestimmung von Absorptionskurven bei dieser Gruppe haben schon Rosenheim und King (l. c.) erwiesen, indem sie zeigten, daß der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ praktisch dieselbe Absorption zeigt wie 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren. Aus denselben Gründen konnten auch S. H. Harper, G. A. R. Kon und F. C. J. Ruzicka⁸⁾, die nach uns das γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren auf anderem Wege synthetisiert haben, ihr Produkt gleichfalls nicht mit dem Präparat von Diels eindeutig identifizieren. Krystallographische Messungen von J. D. Bernal⁹⁾ machten jedoch die Identität sowohl unseres wie des von Kon und Mitarbeitern synthetisierten Kohlenwasserstoffs mit dem von Diels sehr wahrscheinlich.

Somit bestand die Aufgabe, die endgültige Lösung der Identitätsfrage zwischen dem Dielsschen Kohlenwasserstoff und dem γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren auf chemischem Wege anzustreben. Diese Identifizierung ist mir nun endgültig gelungen, und zwar auf Grund der Feststellung, daß unser Kohlenwasserstoff ein sehr charakteristisches Nitrosoprodukt liefert, das Diels aus seiner Verbindung dargestellt und

¹⁾ Diels u. Gädke, B. **60**, 140 [1927]; Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 [1927]; Diels, B. **66**, 1122 [1933].

²⁾ Jacobs u. Fleck, Journ. biol. Chem. **97**, 57 [1932].

³⁾ Tschesche u. Knick, Ztschr. physiol. Chem. **222**, 58 [1933].

⁴⁾ Rosenheim u. King, Chem. and Ind. **52**, 299 [1933].

⁵⁾ E. Bergmann u. H. Hillemann, B. **66**, 1302 [1933].

⁶⁾ Cook u. Hewett, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1098.

⁷⁾ L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **16**, 833 [1933].

⁸⁾ S. H. Harper, G. A. R. Kon u. F. C. J. Ruzicka, Journ. chem. Soc. London **1934**, 124.

⁹⁾ J. D. Bernal (Privatmitteilung an Hrn. Bergmann); vergl. auch ⁸⁾.

zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs empfohlen hat. Behandelt man den synthetischen Kohlenwasserstoff genau nach der von Diels für den Kohlenwasserstoff C₁₈H₁₆ gegebenen Vorschrift mit N₂O₃ in ätherischer Lösung, so liefert er einen Körper C₁₈H₁₃O₂N, an dessen Identität mit der Dielsschen Nitrosoverbindung kein Zweifel bestehen kann. Denn die beiden Substanzen krystallisieren aus Eisessig in ganz gleichartiger Weise in „olivbraunen“, in der Durchsicht goldgelben, metallglänzenden Krystallblättchen und zeigen den identischen Schmp. 232—233°. Ihre Mischprobe zeigt keine Depression.

Die von Diels und Klare¹⁰⁾ geäußerte Meinung, daß unser γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren nicht mit dem Kohlenwasserstoff C₁₈H₁₆ identisch sei, besteht somit nicht zu Recht. Diels kam zu seiner Meinung auf Grund des Umstandes, daß die beiden in Frage stehenden Produkte sich vor allem im Habitus unterscheiden. Wie ich feststellte, verschwindet dieser Unterschied sofort, wenn man die Verbindung statt aus Eisessig aus Alkohol krystallisiert (wie es Diels mit seiner Substanz getan hat) oder sie gleich Diels im Vakuum destilliert.

Daß der von E. Bergmann und mir dargestellte Kohlenwasserstoff tatsächlich γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren ist, steht wohl außer Frage, da der von mir eingeschlagene oxydative Abbau des Kohlenwasserstoffs und ebenso der des 3-Methyl-6.7-[α,β -naphtho-hydrindons-(1)] zur Mellophansäure mittels konz. Salpetersäure nur mit der Aufspaltung des Phenanthren-Skeletts in 9.10-Stellung und der Weiteroxydation des intermediär gebildeten Diphensäure-Derivats plausibel erklärt werden kann. Die 2-Stellung im Phenanthren scheint zur 1-Stellung im gleichen Verhältnis zu stehen wie α - und β -Stellung im Naphthalin, denn Phenanthrol-(2) z. B. kuppelt mit Diazobenzol in 1-Stellung¹¹⁾, und der Ringschluß von γ -[Phenanthryl-(2)]-buttersäure führt zum 7-Keto-4.5.6.7-tetrahydro-chrysen¹²⁾.

Die Frage, ob aus γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren bei der Dehydrierung Chrysen entstehen kann, deren Bejahung das Auftreten dieses Kohlenwasserstoffs unter den Dehydrierungsprodukten der Sterine¹³⁾ verständlich machen würde, ist noch ungeklärt. Nach Versuchen von L. Ruzicka¹⁴⁾ scheint dies nicht der Fall zu sein. Über Versuche in dieser Richtung und über den stufenweisen Abbau von C₁₈H₁₆ soll demnächst berichtet werden.

Hrn. Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk danke ich verbindlichst für Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren.

Der Kohlenwasserstoff wurde im wesentlichen nach E. Bergmann und Hillemann (l. c.) dargestellt. Bei der Reformatskyschen Reaktion mit

¹⁰⁾ O. Diels u. H. Klare, B. **67**, 113 [1934].

¹¹⁾ Louis F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1898 [1929].

¹²⁾ R. D. Haworth u. C. R. Mavin, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1013.

¹³⁾ Diels u. Mitarb., B. **58**, 1231 [1925]; A. **478**, 129 [1930]; (l. c.); Butenandt u. Thompson, B. **67**, 140 [1934].

¹⁴⁾ L. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **16**, 222, 834 [1923]; vergl. auch N. D. Zelinsky, B. **66**, 1422 [1933].

2-Acetyl-phenanthren wurden auf 10 g des Ketons nur 36 ccm Benzol (anstatt 100) angewandt. Das erhaltene Rohprodukt wurde direkt mit Ameisensäure dehydratisiert und der so erhaltene β -[Phenanthryl-(2)]-crotonsäure-methylester durch Hochvakuum-Destillation rein dargestellt. Sdp._{0,2} 250—260° (Bad 280—300°). Aus 40 g 2-Acetyl-phenanthren wurden so 21.5 g rein weißer Ester vom Schmp. 147—148° gewonnen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch der

β -[Phenanthryl-(2)]-crotonsäure-äthylester

analog aus Brom-essigsäure-äthylester dargestellt, der aus Propanol weiße Drusen vom Schmp. 116—117° bildete und bei der Verseifung die auch aus dem Methylester gewonnene Säure lieferte.

4.750 mg Sbst.: 14.490 mg CO₂, 2.630 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.8, H 6.2. Gef. C 83.2, H 6.2.

Die Hydrierung der ungesättigten Ester zur Stufe II wurde nicht mehr in Eisessig, sondern in Dioxan oder in Essigester durchgeführt, da die Ester in diesen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind; z. B. wurden 11.8 g Ester in 200 ccm Dioxan in 8 Stdn hydriert. Es empfiehlt sich die Anwendung von Pd-BaSO₄. Mit PtO₂ geht zwar die Hydrierung bedeutend schneller vor sich, jedoch entstehen schwer abtrennbare Nebenprodukte.

Das für Hydrierungszwecke verwendete Dioxan muß frisch gereinigt werden. Wir schlossen der Reinigung mit Ätzkali¹⁵⁾ noch eine 1-stdg. Destillation über KMnO₄ an und fraktionierten dann mit Hilfe einer Widmer-Spirale. Nach wenigen Tagen enthält so gereinigtes Dioxan aber wieder geringe Mengen reduzierender Substanzen. Die Hydrierung der entsprechenden Crotonsäure in Äther bietet keinen Vorteil.

Die Reinigung des Ketons (IV) ist auch durch Hochvakuum-Destillation möglich. Sdp._{0,2} 205—210° (Bad 235°). Dabei entsteht aber immer ein hochschmelzender Rückstand. Der bei der Clemmensen-Reduktion erhaltene Kohlenwasserstoff C₁₈H₁₆ geht bei der Hochvakuum-Destillation (Sdp._{0,1} 162—165°) als völlig farbloses Öl über, welches zu schneeweißen, weichen Krystallblättern erstarrt. Schmp. 125—126°, scharf. Aus Alkohol krystallisieren ebenfalls weiche Blättchen vom Schmp. 125—126°, die unter der Analysen-Quarzlampe lebhaft hellviolett fluorescieren. Mischprobe mit einem nach Diels gewonnenen Produkt zeigt einen scharfen Schmp. von 125—126°.

Verbindung C₁₈H₁₃O₂N.

1) Aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff: 0.5 g wurden in 20 ccm absol. Äther gelöst und genau nach Vorschrift von Diels, Gädke und Körding (l. c.) mit nitrosen Gasen (aus HNO₃, $d = 1.3$) behandelt. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei 0° hatten sich 35 mg gelbe, am Glase haftende Krystalle gebildet, die von 150—180° schmolzen. Diese 35 mg wurden in 12.3 ccm reiner Ameisensäure („Kahlbaum“) durch Erhitzen am Rückfluß gelöst, filtriert und 3 Tropfen Wasser hinzugefügt. Nach Erkalten hatten sich kleine braune Kryställchen abgeschieden, die 2-mal aus Eisessig unkrystallisiert olivbraune, charakteristisch metallglänzende und in der Durchsicht goldgelbe Krystallblättchen ergaben. Schmp. 232—233° (238—239°, korr.) unter Gasentwicklung. Ein zweiter Versuch mit 1.5 g C₁₈H₁₆ lieferten 300 mg des Produktes vom Schmp. 150—180°, die in 105 ccm

¹⁵⁾ L. Anschütz, B. 59, 2844 [1926].

Ameisensäure gelöst wurden. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig bildeten sich hier dieselben Krystalle vom Schmp. 238—239° (korr., Gasentwicklung).

4.879 mg Sbst.: 13.815 mg CO₂, 2.050 mg H₂O, 0.013 mg Rückstand. — 4.805 mg Sbst.: 13.635 mg CO₂, 2.060 mg H₂O, 0.005 mg Rückstand. — 2.929 mg Sbst.: 0.120 ccm N (23°, 765 mm).

C₁₈H₁₈O₂N. Ber. C 78.55, H 4.7, N 5.09. Gef. C 77.4, 77.5, H 4.7, 4.8, N 4.78.

2) Aus dem Cholesterin C₁₈H₁₆: 0.7 g des reinen, nach Diels gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurden in 20 ccm absol. Äther mit N₂O₃ behandelt. Nach 2 Tagen hatten sich 25 mg der gelben Krystalle abgeschieden, die nach Behandlung mit 10 ccm reiner Ameisensäure und 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig braune Krystallblättchen vom Schmp. 232—233° (238—239° korr., Gasentwicklung) ergeben. Die Mischprobe mit dem unter 1) gewonnenen Körper (1:1) zeigt keine Depression, also Identität beider Präparate.

Oxydation von γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren mit Salpetersäure.

0.5 g wurden in der von Reindel¹⁶⁾ und Inhoffen¹⁷⁾ beschriebenen Weise mit 15 ccm HNO₃ ($d = 1.4$) 9 Stdn. erhitzt. Nach Stehen über Nacht hatten sich 60 mg gelber Krystalle abgeschieden, die in Soda löslich waren. Es wurde in 15 ccm Aceton gelöst, mit Diazo-methan unter lebhafter Gasentwicklung verestert, nach 2 Stdn. mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und als Äther-Rückstand ein mit Krystallen durchsetztes Öl erhalten, welches bei der Destillation im Hochvakuum ein farbloses Öl lieferte, das erstarrte und nach Krystallisation aus Methanol Krystalle vom Schmp. 128—129° bildete, deren Mischprobe mit Mellophansäure-tetramethylester keine Depression ergab. Mischprobe mit Benzol-1.2.4.5-tetracarbonsäure-tetramethylester 115—130°, also deutliche Depression. Die Oxydation des 3-Methyl-6.7-[α , β -naphtho-hydrindons-(1)] liefert eine größere Ausbeute an Mellophansäure (300 mg aus 1.15 g).

β -[Phenanthryl-2]-crotonsäure.

1 g des entsprechenden Methylesters wurden durch 5-stdg. Erhitzen mit 60 ccm 10-proz. methylalkohol. KOH verseift. Das Kaliumsalz der Säure ist in Wasser schwer löslich. Aus Eisessig wurden lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 227—228° erhalten. Die Säure ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton. Ausbeute 550 mg.

4.710 mg Sbst.: 14.190 mg CO₂, 2.270 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.4, H 5.3. Gef. C 82.2, H 5.4.

¹⁶⁾ Reindel, A. **482**, 270 [1930].

¹⁷⁾ Inhoffen, A. **497**, 138 [1932].