

permanganat in 300 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß wurde auf 60° erwärmt, bis die Lösung entfärbt war, und Wasserdampf durchgeleitet. Das wäbr. Destillat wurde ausgeäthert. Der Äther-Rückstand lieferte ein Semicarbazon (0.3 g), das bei 222° schmolz und durch Mischschmelzpunkt mit Camphenilon-semicarbazon identifiziert wurde.

2.098 mg Subst.: 0.396 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. N 21.5. Gef. N 21.4.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde filtriert und angesäuert. Es schied sich Apocamphersäure (1.5 g) in langen Nadeln vom Schmp. 203—204° ab; ihr Anhydrid wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid gewonnen und schmolz, übereinstimmend mit den Literaturangaben¹³⁾, bei 175—176°. Die Mutterlauge der Apocamphersäure wurde ausgeäthert und die so gewonnene Säure mit Acetylchlorid in der Kälte behandelt. Das überschüss. Acetylchlorid wurde verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung wurde eine weitere Menge Apocamphersäure-anhydrid erhalten (0.3 g).

Die Bicarbonat-Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende ölige Säure erstarrte allmählich; sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich als *cis*-Apofenchocamphersäure (0.2 g). Sie schmolz bei 142—143°. Zur Identifizierung wurde sie durch Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin und Essigsäureanhydrid bildete es große Prismen vom Schmp. 136.5—137°¹⁴⁾ und gab mit Apofenchocamphersäure-anhydrid keine Depression. Aus dem Ergebnis der Oxydation folgt, daß das Alkoholgemisch aus Camphenilol, α - und β -Fenchocamphorol bestand.

464. Heinz Hillemann: Zur Kenntnis des „Sterinkohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ “ und über zwei Isomere desselben (zugleich eine Erweiterung an die HHrn. Diels und Rickert¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

Die Frage nach der Konstitution des 1927 von O. Diels²⁾ durch Selen-Dehydrierung von Cholesterylchlorid gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ hat durch synthetische Arbeiten ihre Klärung gefunden und zwar im Sinne der von Rosenheim und King³⁾ ausgesprochenen Vermutung, daß die Verbindung „ γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren“ sei. Die von E. Bergmann und mir⁴⁾ ausgeführte Synthese des genannten Kohlenwasserstoffs erledigte das Konstitutionsproblem allerdings nicht ohne weiteres, weil unser synthetisches Produkt trotz gleichen Schmelzpunkts und fast

¹³⁾ Komppa, B. **34**, 2474 [1901].

¹⁴⁾ Nametkin u. Chuchrikowa, A. **438**, 200 [1924].

¹⁾ B. **68**, 325 [1935]; vergl. auch E. Bergmann, Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 666 [1935]. ²⁾ Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 [1927].

³⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**, 299 [1933].

⁴⁾ B. **66**, 1302 [1933].

unveränderten Schmelzpunkts der Mischprobe von dem Dielsschen Präparat auffallend abwich:

1) Unsere Verbindung ergab ein Pikrat vom Schmp. 130—131°; Diels stellte beim Pikrat seines Präparats den um 13° niedrigeren Schmp. 117—118° fest.

2) Die Substanz von Diels zeigte starke Fluoreszenz (sie erschien im Tageslicht hellviolett); unser synthetisches Produkt war rein weiß und entbehrte jeglicher Fluoreszenz.

Komplizierend wirkte, daß das kurz nach uns durch Harper, Kon und Ruzicka⁵⁾ auf einem von unserem Synthesengang abweichenden Weg synthetisierte γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren dem Dielsschen Präparat recht ähnlich war, vor allem auch die typische Fluoreszenz aufwies. Allerdings bestand hier auch in der Bereitungsmethode in einem Punkte Analogie; denn die letzte Stufe ihres Synthesengangs war wie bei Diels die oft partiell tief eingreifende Dehydrierung mittels Selens.

In der weiteren Entwicklung der Identitätsfrage war entscheidend, daß, wie ich⁶⁾ feststellte, mein synthetisches Produkt und die Dielssche²⁾ Substanz ein identisches Nitroso-Derivat lieferte, ferner daß röntgenographische und krystallographische Messungen von J. D. Bernal und Crowfoot⁷⁾ auf die Identität beider synthetischer Produkte mit dem „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ schließen ließen, und daß nach Versuchen von Diels und Rickert⁸⁾ der Dielssche Kohlenwasserstoff und das synthetische Produkt von Kon ein identisches Tribrom-Derivat darzustellen gestatteten. Daß die Substanz von Diels, die von Kon und die von Bergmann und mir im Prinzip identisch waren, stand — auch nach der Meinung von Diels — damit eindeutig fest. Obwohl Hr. Diels⁸⁾ feststellte, daß sein Präparat trotz scharfen Schmelzpunkts „noch teils ölige, teils krystallinische Verunreinigungen enthält“, die sich durch fraktionierte Adsorption an Aluminiumoxyd entfernen ließen, war er von der Einheitlichkeit seiner Substanz so überzeugt, daß er unsere Befunde kurzerhand als „falsche Angaben“ bezeichnete.

Inzwischen ist durch Arbeiten von Gamble, Kon und Saunders⁹⁾, von J. W. Cook¹⁰⁾ und durch meine im Versuchsteil ausführlich beschriebenen Versuche endgültig erwiesen worden, daß der Dielssche Kohlenwasserstoff nach wirklich ausreichender Reinigung tatsächlich nicht fluoresciert, und daß auch meine Angabe über den Schmelzpunkt des Pikrats ganz zu Recht besteht.

Die Prüfung der Frage, ob derartige Verbindungen wie das γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren überhaupt fluorescieren, veranlaßte mich, die Eigenschaften von isomeren Verbindungen zu studieren. Ausgehend vom 3-Acetyl-phenanthren wurden nach der gleichen Methodik, die zum γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren⁴⁾ führte, die isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{16}$, V und VI, dargestellt, wie folgendes Schema zeigt:

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 124.

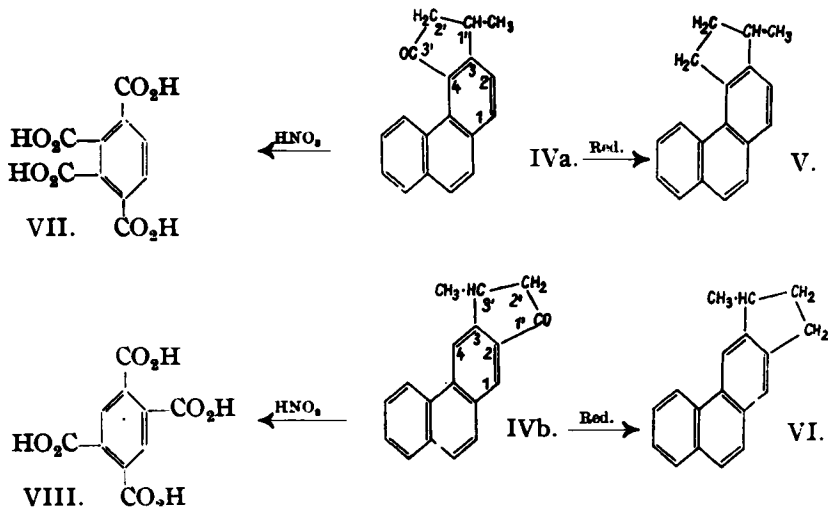
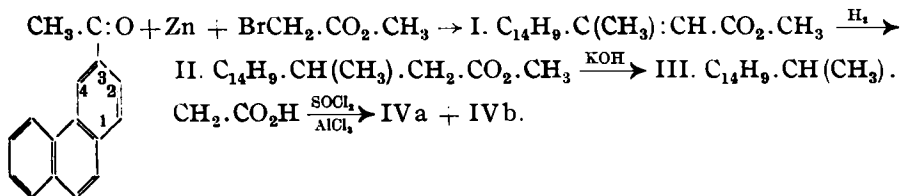
⁶⁾ B. **68**, 102 [1935].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 93. Diese Autoren betonten, daß die von Bergmann und mir bereitete synthetische Substanz das reinste der 3 Vergleichsobjekte war, und daß der Schmp. des reinsten Pikrats der von uns angegebene (130—131°) ist.

⁸⁾ B. **68**, 267 [1935].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 644.

¹⁰⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 176 [1935].



Im Gegensatz zum Ringschluß der β -[2-Phenanthryl]-buttersäure wurden hier zwei Ringketone erhalten. Der Ringschluß nach der 4-Stellung ist dabei die Hauptreaktion. Die Struktur der beiden Ringketone wurde durch oxydativen Abbau in der angedeuteten Weise sichergestellt. Der stufenweise Abbau führte bei allen 3 von mir synthetisierten Methyl-cyclopenteno-phenanthrenen mit den zur Verfügung stehenden Mengen zu keinem Ergebnis¹¹⁾.

Ganz allgemein fällt beim Vergleich der Eigenschaften der in dieser Reihe synthetisierten Phenanthren-Verbindungen auf, daß die von der 3-Stellung sich ableitenden Körper niedrigere Schmelzpunkte und größere Löslichkeiten zeigen als die Isomeren der 2-Stellung des Phenanthrens.

Die beiden aus den Ringketonen IVa und IVb mit Hilfe der Clemmensen-Reduktion erhaltenen Kohlenwasserstoffe V und VI sind wie γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren rein weiß und ohne jegliche Fluoreszenz. Ebenso fanden Gamble und Kon¹²⁾, daß die von ihnen synthetisierten Kohlenwasserstoffe 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren und 9.3'-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren nicht im geringsten fluorescieren.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, welcher Natur die fluoreszierende Verunreinigung des „Sterin C₁₆H₁₆“ sein könnte, wurden zum Abschluß

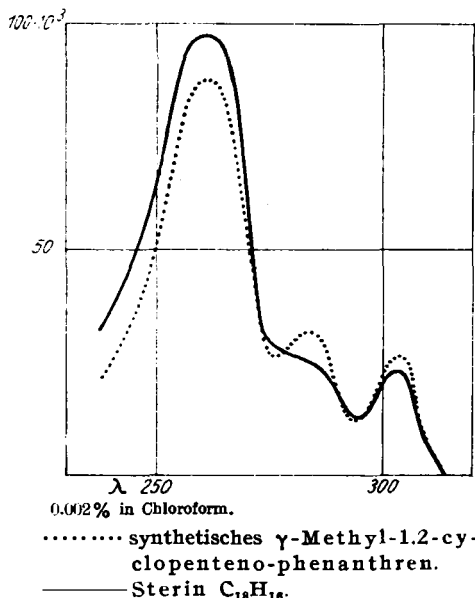
¹¹⁾ vergl. auch Butenandt, Weidlich u. Thompson, B. **66**, 601 [1933].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 443.

dieser Arbeit die Absorptions-Spektren von hochgereinigten Präparaten durch Präzisionsmessungen im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung zu Heidelberg aufgenommen. Leider gibt die Kurve diesen Hinweis nicht. Ein Vergleich mit der Absorption eines synthetischen Präparats zeigt bei gleicher Lage der Maxima geringe Unterschiede in der Intensität.

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

Die Analysen wurden teils von Hrn. Dr. A. Schöller, Berlin, teils von Hrn. Dr. H. Roth, Heidelberg, ausgeführt.



Beschreibung der Versuche.

Versuche zur weiteren Reinigung von γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren.

Der nach Angabe⁴⁾ dargestellte Kohlenwasserstoff wurde zunächst 3-mal unter beträchtlichem Substanzverlust aus Eisessig umkrystallisiert. Sowohl die Krystallfraktionen als auch die aus den Mutterlaugen wiedergewonnenen Präparate zeigten den scharfen Schmp. 126—127° und fluorescierten nicht im Tageslicht. Das Pikrat daraus zeigte einheitliche Nadeln, die bei 130—131° schmolzen. Der Schmp. erhöhte sich bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Der daraus wiedergewonnene Kohlenwasserstoff fluorescierte nicht (Schmp. 126—127°). Dieses Produkt wurde mit einer zur völligen Überführung in das Pikrat nicht ausreichenden Menge Pikrinsäure (0.3 Mol.) in konz. alkohol. Lösung versetzt. Es krystallisierte zunächst das mit etwas Kohlenwasserstoff durchsetzte Pikrat aus. Aus der Mutterlauge wurde der Kohlenwasserstoff zurückgewonnen, der nach Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol keine Fluoreszenz zeigte (Schmp. 126—127°). Wiederholte chromatographische Adsorptionsanalyse nach Diels und Rickert⁸⁾, Hochvakuum-Sublimation bei 50° und dann bei 90° und Umkrystallisation des so behandelten Kohlenwasserstoffs aus Eisessig mit Aktivkohle und dann aus Alkohol führten immer wieder zum nicht fluoreszierenden Ausgangsmaterial, Schmp. 126—127°. Dieses Präparat diente zur Absorptionsmessung.

Versuche zur weiteren Reinigung von Sterin $C_{18}H_{16}$.

Der nach Diels und Rickert⁸⁾ gereinigte Kohlenwasserstoff wurde 2-mal nacheinander in konz. alkohol. Lösung mit 0.3 Mol. Pikrinsäure versetzt und aus der Mutterlauge jeweils der Kohlenwasserstoff in der oben

beschriebenen Weise isoliert. Die Fluoreszenz war in ihrer Intensität stark zurückgegangen. Noch 2-malige Umkrystallisation aus Eisessig mit Aktivkohle, dann folgende Hochvakuum-Sublimation bei 50—60° und Umkrystallisation aus Alkohol lieferten einen rein weißen Kohlenwasserstoff, der aber im hellen Sonnenlicht noch eine schwache Fluoreszenz zeigte (Schmp. 125—126°, Schmp. des Pikrats 127—128°). Dieses Präparat wurde für die Absorptionsmessung verwendet.

Versuche über die Beeinflussung der Fluoreszenz von Sterin $C_{18}H_{16}$.

Da einerseits geringste Mengen einer Verunreinigung Fluoreszenz eines Körpers vortäuschen (z. B. Diphenyl-anthracen bei vielen Kohlenwasserstoffen), andererseits Spuren von Beimengungen die Fluoreszenz auch auslöschen können¹³⁾, wurde die Beeinflussung einer stark fluoreszierenden Lösung von Sterin $C_{18}H_{16}$ in Petroläther geprüft. Zugesezt wurden Substanzen, die eventuell bei der letzten Stufe der Darstellung des synthetischen Körpers, also bei der Clemmensen-Reduktion als Verunreinigungen auftreten konnten, unverändertes Ringketon und höher hydrierte Produkte. In Ermangelung solcher benutzte ich Dekalin und Tetralin. Sowohl diese Kohlenwasserstoffe als auch das Ringketon beeinflussten — rein qualitativ betrachtet — die Fluoreszenz der Lösung keineswegs.

Die Ergebnisse dieser 3 Versuche geben im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Isomeren und den Ergebnissen der englischen Autoren die Gewißheit, daß das DieIssche Präparat schwer abtrennbare fluoreszierende Verunreinigungen enthält.

β -[3-Phenanthryl]-crotonsäure-methylester (I).

10 g 3-Acetyl-phenanthren¹⁴⁾, 15 ccm Bromessigsäure-methylester, 7 g Zink-Flitter und 80 ccm Benzol wurden 3 Stdn. gekocht, mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die Benzol-Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und 4 Ansätze dieser Art mit 45 g Phosphoroxychlorid eine Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt¹⁵⁾. Dann wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, 2-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und als Äther-Rückstand ein Öl erhalten, welches sich wegen dauernder Zersetzung der Beimengungen nur schlecht im Hochvakuum destillieren ließ. Daher wurde direkt mit 500 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge durch 6-stdg. Kochen verseift. Es wurden daraus 35 g stark verunreinigte Rohsäure vom Schmp. 180—190° erhalten, die, einmal aus 600 ccm Alkohol umkrystallisiert, 24 g noch schwach gefärbter Krystalle vom Schmp. 188—193° lieferten. Dieses Produkt wurde durch 7-stdg. Erhitzen in Methylalkohol unter ständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff wieder verestert und das daraus erhaltene neutrale Öl im Hochvak. fraktioniert, Sdp._{0.02} 201—205°, 18.8 g Ausbeute. Beim Anreiben mit Methylalkohol und Aufbewahren über Nacht im Eisschrank erstarrte der Ester (Schmp. 52—55°). 2.3 g wurden in 10 ccm absol. Alkohol durch Zugabe von etwas Äther gelöst,

¹³⁾ A. Winterstein, Ztschr. physiol. Chem. **230**, 224 [1934].

¹⁴⁾ Mosettig u. van de Kamp, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3707 [1930].

¹⁵⁾ In Anlehnung an Versuche von Lindenbaum, B. **50**, 1270 [1917].

dann der Äther herausdestilliert. Nach langsamem Abkühlen kristallisierten lange farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 56—57°.

4.725 mg Sbst. (über P_2O_5 getrocknet): 14.245 mg CO_2 , 2.490 mg H_2O .
 $C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 82.6, H 5.8. Gef. C 82.2, H 5.9.

β -[3-Phenanthryl]-crotonsäure.

Die bei der Darstellung des Esters beschriebene Rohsäure kann aus der 8-fachen Menge Alkohol mit etwas Tierkohle umkristallisiert werden. Man erhält rein weiße zu Büscheln sternförmig gekreuzte, dünne und an den Enden abgeschrägte Nadeln, Schmp. 194.5—196.5°. Man kann auch aus Eisessig umkristallisieren. Hier gehen aber farbige Verunreinigungen hartnäckig mit. Die beste Reinigungsmethode (für nachfolgende katalytische Hydrierung geeignet) ist aber die sorgfältige Destillation des Esters und nachfolgende Verseifung.

4.922 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrocknet): 14.855 mg CO_2 , 2.360 mg H_2O . —
 0.277, 0.285 mg Sbst. in 3.650 bzw. 3.880 mg Campher: $\Delta = 11.4^\circ, 11.1^\circ$.

$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82.4, H 5.3, Mol.-Gew. 262.

Gef. „ 82.3, „ 5.4, „ 266, 265.

β -[3-Phenanthryl]-buttersäure (III).

1) Durch Hydrierung des Esters: 12.7 g des Methylesters wurden in 200 ccm Essigester mit 2 g Palladium-Bariumsulfat, welches in 50 ccm Essigester vorhydriert worden war, $13\frac{1}{2}$ Stdn. mit Wasserstoff in der Ente behandelt. Aufnahme 1046.6 ccm (ber. für 1 Mol. H_2 1031 ccm bei 0°/760 mm). Es wurde ein Öl isoliert, welches bei $Sdp_{0.2}$ 180—188° destillierte, 10.6 g. Durch Verseifen mit 200 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge (5 Stdn.) wurde ein farbloses Öl erhalten, welches nach Stehenlassen im Eisschrank erstarrte. Wegen der großen Löslichkeit ist die Krystallisation aus Benzol-Petroläther (1:1) oder Essigester-Petroläther verlustreich. Es wurden beispielsweise 4.15 g Säure in 25 ccm Essigester mit etwas Tierkohle auf dem Wasserbade kurz erhitzt, filtriert und mit 100 ccm Petroläther versetzt. Nach dem Abkühlen wurden 2.1 g farblose, breite Blätter vom Schmp. 105—107° erhalten. Der Schmp. erhöhte sich bei weiterem Umkristallisieren nicht. Ausbeute 50% d. Th. an reinem Produkt.

4.897 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getrocknet): 14.615 mg CO_2 , 2.640 mg H_2O ,
 0.011 mg Rückst.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.1. Gef. C 81.6, H 6.1.

2) Durch Hydrierung der Säure: 20.15 g Säure brauchen zur Aufnahme von 1 Mol. H_2 in 300 ccm Exluan 05 mit 2 g Palladium-Bariumsulfat als Katalysator 15 Stdn. Isolierung wie oben, Ausbeute 14.2 g reines Produkt.

Ringschluß der β -[3-Phenanthryl]-buttersäure.

14.2 g der Säure wurden mit 40 ccm Thionylchlorid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das überschüss. Thionylchlorid im Vak. abgedampft, das zurückgebliebene ölige Säurechlorid mit einer Auflösung von 7.8 g Aluminiumchlorid (1.1 Mol.) in 200 ccm Nitrobenzol übergossen und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Danach wurde mit verd. Salzsäure zersetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben und das nicht übergegangene Öl mit Äther aufgenommen. Mit Soda ließen sich 2.4 g Säure herauswaschen. Als Ätherrückstand blieben 12.5 g eines neutralen Öls,

welches bei 193°/0.05 mm destillierte, aber noch rot war (8.7 g). Nach nochmaliger Destillation (Sdp._{0.05} 191°) wurde ein hellbraunes Öl erhalten, das nach Anreiben mit Methanol und Abkühlen auf 0° erstarrte. Ausbeute 7 g vom Roh-Schmp. 70—80°. Krystallisation aus der 8-fachen Menge Methylalkohol lieferte hellbraune, rhombische Blätter, Schmp. 84—88° (3.8 g Fraktion 1), dann eine 2. Fraktion, die aus einem Gemisch von weißen, breiten, prismatischen Nadeln und gelben, rhombischen Blättern der Fraktion 1 bestand und von 134—139° schmolz (0.3 g Fraktion 2). Weiterhin krystallisierten 0.9 g der fast einheitlichen Nadeln vom Schmp. 136—139°. Die Mutterlauge war ebenso wie die Fraktion 2 nur so aufzuarbeiten, daß die Krystalle durch langsames Abkühlen im Dewar möglichst groß erhalten und dann ausgelesen wurden. Dabei war die gelbe Verunreinigung der rhombischen Blätter ein gutes diagnostisches Hilfsmittel. Es wurden so erhalten 3.8 g des Ketons IVa, rhombische Blätter, Schmp. 86—90° und 0.4 g Keton IVb, Nadeln vom Schmp. 136—139°.

IVa konnte weder durch Destillation noch durch einfache Krystallisation von der gelben Verunreinigung getrennt werden, auch chromatographische Adsorptionsanalyse (Petroläther-Benzol 10:1 und Al₂O₃ bzw. CaCO₃) führte nicht zum Ziel. Erst die Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat lieferte rein weiße, große Blätter, die oft wie Schmetterlingsflügel zusammengesetzt sind. Schmp. 91°.

5.310 mg Sbst. (bei 50° im Hochvak. getrocknet): 17.055 mg CO₂, 2.700 mg H₂O. — 0.330, 0.228 mg Sbst. in 4.120 mg bzw. 3.670 mg Campher: Δ = 13.3°, 10.0°.

C₁₈H₁₄O. Ber. C 87.8, H 5.7, Mol.-Gew. 246.

Gef. „ 87.65, „ 5.69, „ 241, 249.

Das rohe Keton IVb wurde aus der 30-fachen Menge Benzin (70—90°) — Benzol (5:1) mit etwas Tierkohle umkrystallisiert. Nach 2-maliger Krystallisation entstanden völlig einheitliche, weiße, breite Nadelbüschel; Schmp. 140—141°.

4.752 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrocknet): 15.290 mg CO₂, 2.360 mg H₂O. — 0.240, 0.219, 0.293 mg in 3.290, 3.700 bzw. 4.020 mg Campher: Δ = 11.2°, 9.9°, 11.8°.

C₁₈H₁₄O. Ber. C 87.8, H 5.7, Mol.-Gew. 246.

Gef. „ 87.80, „ 5.56, „ 260, 239, 247.

Die beiden Substanzen sind also Isomere. IVa ist als 3-Methyl-6.7-[7'.8'-naphtho]-hydrindon-(1), IVb als 3-Methyl-5.6-[1'.2'-naphtho]-hydrindon-(1) zu bezeichnen.

1'-Methyl-3.4-cyclopenteno-phenanthren (V).

2 g Keton IVa wurden mit 15 g Zink-Wolle (amalgamiert) und 40 ccu konz. Salzsäure 18 Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Das entstandene dicke gelbe Öl wurde destilliert. Bei 172—173°/0.05 mm ging ein völlig farbloses Öl über (1 g) das im Eisschrank nach längerem Stehen krystallisierte. Schmp. 27—29°; rein weiße Krystalle ohne jegliche Fluoreszenz¹⁶⁾. Nochmalige Destillation einer größeren Menge ferner Krystallisation durch Abdunsten einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Petroläther lieferte wiederum rein weiße Krystalle, Schmp. 28—29°.

5.121 mg Sbst. (im Hochvak. getrocknet): 17.475 mg CO₂, 3.210 mg H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 93.1, H 7.01.

¹⁶⁾ Als einmal ein noch schwach von der gelben Verunreinigung angefärbtes Präparat des Ketons IVa nach Clemmensen reduziert wurde, entstand ein prächtig fluoreszierendes Öl. Das reinste weiße Keton aber liefert einen Kohlenwasserstoff ohne Fluoreszenz.

3'-Methyl-2.3-cyclopenteno-phenanthren (VI).

450 mg Keton IVb wurden, wie beim Isomeren oben beschrieben, mit 3 g amalgamierter Zink-Wolle und 10 ccm konz. Salzsäure 18 Stdn. gekocht. Das schwach gelbe Öl wurde bei 0.1 mm destilliert (Bad 230°). Es destillierte ein farbloses Öl, welches rasch erstarrte; 2-mal aus Methylalkohol umkristallisiert entstehen farblose quadratische, dicke Platten vom Schmp. 75—76°, keine Fluorescenz. Ausbeute 210 mg.

5.097 mg Sbst. (bei 35° im Hochvak. getrocknet): 17.395 mg CO_2 , 3.170 mg H_2O .
 $C_{18}H_{16}$. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 93.09, H 6.96.

Oxydation der Ketone IVa und IVb mit Salpetersäure.

1) 0.5 g Keton IVa wurden, wie früher⁶⁾ beschrieben, mit 15 ccm HNO_3 (d 1.4) oxydiert. Nach 20 Stdn. wurde unterbrochen, 7 Stdn. bei 0° aufbewahrt, der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 20 mg, Schmp. 208—220°, hellgelb. Die Substanz wurde in einem kleinen Säbelkölbchen in Aceton-Lösung mit Diazomethan versetzt, eingedunstet und bei 0.2 mm destilliert (Bad 200—230°). Es ging ein farbloses Öl über, das zu weißen Blättern erstarrte. Schmp. 126—128°. Mischprobe mit Benzol-1.2.4.5-tetracarbonsäure-tetramethylester 105—115°, Mischprobe mit Mellophansäure-tetramethylester 127—129°, also identisch mit diesem.

2) 100 mg Keton IVb wurden wie unter 1) oxydiert. Nach 24 Stdn. schied sich im Eisschrank eine geringe Menge eines gelblichen, festen Körpers ab, der sich langsam von 210—270° zersetzte. Dieser wurde in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in Aceton mit Diazomethan verestert und im Hochvak. durch etwas Glaswolle destilliert. Der erste Tropfen war ein farbloses Öl. Das Glasrohr wurde zerschnitten, der Tropfen erstarrte; Schmp. 140°, Mischprobe mit Benzol-1.2.4.5-tetracarbonsäure-tetramethylester (Schmp. 141°) ergab Identität.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N$.

Wie in der letzten Mitteilung⁶⁾ beschrieben, wurde die Nitroso-Verbindung aus synthetischem γ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren dargestellt und mit einem aus Sterin $C_{18}H_{16}$ gewonnenen Präparat nochmals verglichen. Es wurde dasselbe Ergebnis erhalten: Schmp. 238—239° (korr., Gasentwicklung); die Mischprobe ergab wiederum keine Depression. Hr. Dr. H. Roth, Heidelberg, der die Substanz jetzt verbrannte, gelang eine sehr viel besser stimmende Analyse des sehr schwer verbrennbaren Präparats.

2.982 mg Sbst.: 8.545 mg CO_2 , 1.265 mg H_2O .
 $C_{18}H_{13}O_2N$. Ber. C 78.55, H 4.7. Gef. C 78.15, H 4.75.

 β -[3-Phenanthroyl]-propionsäure-methylester.

Aus der entsprechenden Säure¹⁷⁾ wurde mittels Diazomethans ein farbloses Öl erhalten, das nach längerem Aufbewahren im Eisschrank erstarrte. Aus der 7-fachen Menge Aceton-Petroläther (1:2) kristallisierten beim Abkühlen farblose, zu Sternen angeordnete Blätter, Schmp. 67—70°.

32.82, 36.68 mg Sbst.: 93.82, 104.89 mg CO_2 , 16.42, 17.74 mg H_2O .
 $C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 78.08, H 5.47.
 Gef. „ 77.97, 77.99, „ 5.59, 5.28.

¹⁷⁾ R. D. Haworth u. Mavin, Journ. chem. Soc. London 1933, 1013.