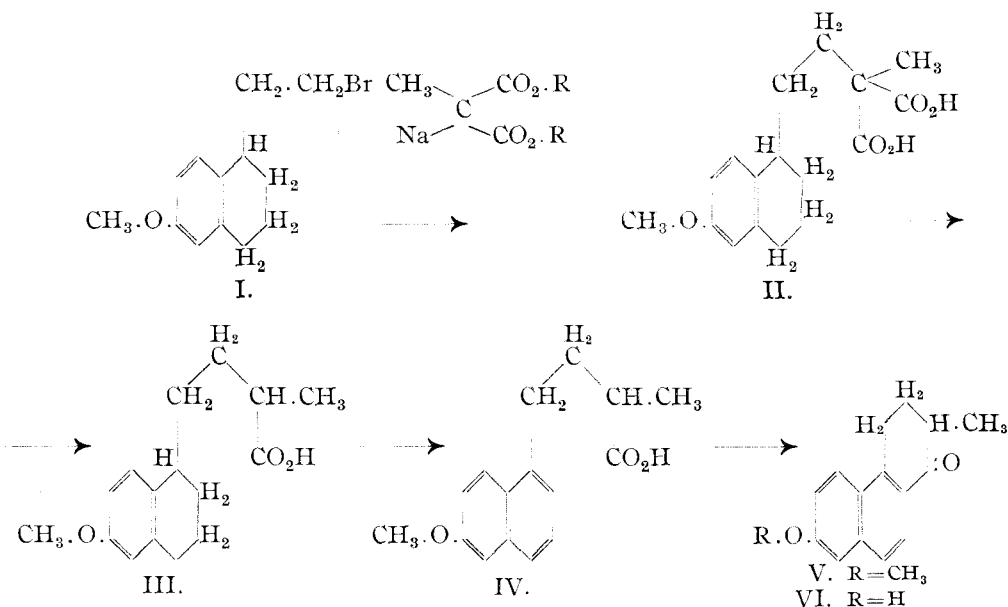


32. Gerhardt Haberland und Erich Blanke: Versuche zur Synthese natürlicher Sterine, II. Mittel.: Synthese des 1-Keto-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthrens.

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

(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

In Weiterverfolgung des in der 1. Mitteilung¹⁾ erörterten Zieles haben wir nun auch das 1-Keto-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VI) synthetisch aufgebaut. Gegenüber den 18 C-Atomen des Methyl-cyclopentano-phenanthren-Skeletts enthält dieses Oxyketon bereits 15 C-Atome in derselben räumlichen Lage wie das Equilenin. Dennoch zeigte es im physiologischen Versuch weder Östrus- noch Hahnenkamm-Wirkung. Zu seiner Synthese haben wir den früher beschriebenen Weg benutzt. β -[6-Methoxy-tetraalyl-(1)-]äthylbromid (I) wurde mit der Na-Verbindung des Methyl-malonsäure-diäthylesters umgesetzt. Die in guten Ausbeuten entstandene Methyl-(β -[6-methoxy-tetraalyl-(1)-]äthyl)-malonsäure (II) gab durch Decarboxylierung α -Methyl- γ -[6-methoxy-tetraalyl-(1)-]buttersäure (III) und diese durch Dehydrierung die entsprechende α -Methyl- γ -[6-methoxy-naphthyl-(1)-]buttersäure (IV). Aus ihr erhielten wir mit starker Schwefelsäure den Methyläther V des Phenanthren-ketons VI.



Beschreibung der Versuche.

Methyl-(β -[6-methoxy-tetraalyl-(1)-]äthyl)-malonsäure (II).

Zu 2.6 g Natrium in 40 ccm wasserfreiem Methanol werden 19.5 g reiner Methyl-malonsäure-diäthylester und 50 ccm trocknes Xylol gegeben. Durch Erhitzen im Ölbad, zum Schluß bei etwas vermindertem Druck, werden die Lösungsmittel zum größten Teil abdestilliert. Der Rück-

¹⁾ B. 69, 1380 [1936].

stand wird mit 30 g frisch destilliertem Methoxy-tetra-yl-äthylbromid (I) (Sdp.₁ 135—137°) und 50 ccm Xylol versetzt und 12 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, die schwach alkalische Reaktion mit wenig verd. Essigsäure beseitigt und ausgeäthert. Äther und Xylol werden verdampft, und der Rückstand mit 50 ccm Methanol und 40 g festem Kaliumhydroxyd versetzt. Unter starker Erwärmung krystallisiert bald ein weißes Salz aus, das fast den ganzen Kolben erfüllt. Auf Zusatz von wenig Wasser geht es in Lösung. Man gibt insgesamt 150 ccm Wasser hinzu und erhitzt noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Die hellgelbe, schwach trübe Lösung wird zur Entfernung unumgesetzten Bromids ausgeäthert und angesäuert. Die so gefällte Malonsäure II wird abfiltriert, in verd. Natronlauge gelöst und erneut vorsichtig gefällt. Ausbeute 27 g. Schmp. 127—128°. Durch Umlösen aus angesäuertem Wasser erhält man feine Leisten vom Schmp. 132—133°; wenige Grade höher beginnt CO₂-Entwicklung.

30.7 mg Sbst.: 75.4 mg CO₂, 19.5 mg H₂O. — 3.432 mg Sbst.: 3.48 ccm 0.02-n. Na₂S₂O₃ (log Titer 98700).

C₁₇H₂₂O₅. Ber. C 66.63, H 7.24, CH₃ 4.90.
Gef. „ 66.98, „ 7.11, „ 4.92.

α-Methyl-γ-[6-methoxy-tetra-yl-(1)]-buttersäure (III).

5 g Methyl-malonsäure II werden 2 Stdn. auf 160° erhitzt und dann destilliert. Aus dem Destillat, 4.3 g farblosem Öl, Sdp._{0.03} 160° (Thermometer im Luftbade), erhält man durch mehrfaches Umlösen aus Benzin die Methylbuttersäure III in dicken, farblosen Balken vom Schmp. 96°.

3.736 mg Sbst.: 10.080 mg CO₂, 2.880 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₃. Ber. C 73.23, H 8.46. Gef. C 73.55, H 8.63.

Das Amid der Säure III wurde aus ihrem mittels Thionylchlorids gewonnenen Chlorid in ätherischer Lösung mit Ammoniak hergestellt. Es krystallisiert aus verd. Methanol in langen, matten Nadeln, Schmp. 106°.

3.695 mg Sbst.: 10.030 mg CO₂, 2.955 mg H₂O. — 4.940 mg Sbst.: 0.230 ccm N₂ (24°, 758 mm).

C₁₆H₂₃O₂N. Ber. C 73.51, H 8.88, N 5.36.
Gef. „ 74.01, „ 8.95, „ 5.34.

α-Methyl-γ-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure (IV).

21.5 g Methyl-malonsäure II werden 2 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Die Schmelze wird mit 5 g Schwefel versetzt und weitere 3 Stdn. bei 230° bis 235° gehalten. Nach dem Erkalten wird die dunkle Masse in verd. Natronlauge aufgenommen, die beim Schmelzen gebildeten Neutralstoffe werden mit Äther entfernt. Auf Zusatz von verd. Salzsäure fällt die Naphthylbuttersäure IV teils ölig, teils krystallin aus. Sie wird aus verd. Methanol und dann aus Benzin umgelöst. Ausbeute 13 g, Schmp. 89°; farblose, stark glänzende Leisten.

3.796 mg Sbst.: 10.31 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.38, H 7.03. Gef. C 74.07, H 7.16.

Das Amid der Säure IV wurde wie oben dargestellt. Es krystallisiert aus verd. Methanol in feinen Nadeln; Schmp. 144°.

3.766 mg Sbst.: 10.325 mg CO₂, 2.540 mg H₂O. — 4.602 mg Sbst.: 0.215 ccm N₂ (23°, 754 mm).

C₁₆H₁₉O₂N. Ber. C 74.66, H 7.45, N 5.45.
Gef. „ 74.77, „ 7.55, „ 5.35.

1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (V).

1 g Naphthyl-buttersäure IV wird bei Zimmertemperatur in 10 ccm 90-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach einigen Min. wird die klare, gelbe Lösung mit 2 ccm Wasser verdünnt und 12 Stdn. stehengelassen. Dann wird die etwas dunkler gefärbte Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert und die unumgesetzte Säure IV mit verd. Sodalösung ausgewaschen. Der Äther-Rückstand ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Benzin 600—700 mg reines Keton, Schmp. 108°.

3.893, 3.771 mg Sbst.: 11.435, 11.075 mg CO₂, 2.435, 2.320 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.72.
Gef. „ 80.11, 80.10, „ 7.00, 6.88.

1-Keto-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VI).

700 mg Keton V werden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stdn. wird das Oxyketon mit Wasser gefällt und abfiltriert. Es wird in verd. Natronlauge gelöst, die gelbe, grün fluorescierende Lösung ausgeäthert und angesäuert. Nach Umlösen aus verd. Methanol erhält man etwa 500 mg reines Oxyketon in feinen Blättchen.

28.82 mg Sbst.: 84.60 mg CO₂, 16.10 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.61, H 6.24. Gef. C 80.07, H 6.25.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I.-G. Farbenindustrie A.-G. für die bereitwillige Förderung unserer Arbeiten.

33. L. Birckenbach und J. Goubeau: Über das Jodrhodan und seine Addition an ungesättigte Fettsäuren. (Bemerkung zur Abhandlung von H. P. Kaufmann und H. Grosse Oetringhaus¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Durch die Arbeit von H. P. Kaufmann und H. Grosse Oetringhaus kann der Eindruck erweckt werden, als sei von ihnen zum erstenmal ein Hinweis auf die Existenz des Jodrhodans in Lösungen erbracht worden, insbesondere durch dessen Anlagerung an ungesättigte Verbindungen, denn sie schreiben: . . . „es harpte die Frage, ob eine Verbindung zwischen Jod und Rhodan existiert, der experimentellen Klärung“ und „einen endgültigen Beweis für die Existenz des Jodrhodans erbrachte aber die Isolierung der durch Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen entstehenden Jodrhodanide.“ In Wirklichkeit haben wir grundlegend im Rahmen unserer Untersuchungen über die Umsetzung von Silbersalzen mit Jod bereits vor Jahren den experimentellen Beweis für die Bildung von Jodrhodan bei der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid erbracht²⁾ und zwar auf demselben Weg wie Kaufmann und Grosse Oetringhaus durch dessen Anlagerung an olefinische Doppelbindungen (Cyclohexen) und die Isolierung von 1-Jod-2-rhodan-cyclohexan. Außerdem erhärteten wir für analoge Silbersalze unseren Befund durch reaktionskinetische Messungen³⁾.

¹⁾ B. **69**, 2670 [1936].

²⁾ Birckenbach, Goubeau u. Berninger, B. **65**, 1344 [1932].

³⁾ Birckenbach, Goubeau u. Krall, B. **69**, 476 [1936].