

Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, schwerer in kaltem Alkohol und Methanol. Das Absorptionsspektrum zeigt die Maxima der Benzoesäure bei 270 und 280  $m\mu$  und gleicht qualitativ vollkommen dem Spektrum des 7-Oxy-cholesterin-dibenzoats, nur ist die Absorptionskonstante entsprechend niedriger.

	K bei 270 $m\mu$	K bei 280 $m\mu$
7-Oxy-cholesterin-3-benzoat .....	0.68 $mm^{-1}$	0.65 $mm^{-1}$
7-Oxy-cholesterin-dibenzoat .....	1.30 $mm^{-1}$	1.20 $mm^{-1}$

(K berechnet für 0.2-proz. Lösung; gemessen in Äther.)

14.5 mg Sbst.: 2 ccm Chloroform,  $l = 10$  cm,  $\alpha = +0.10^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +13.8^\circ$ .

2.225 mg Sbst.: 6.605 mg  $CO_2$ , 1.990 mg  $H_2O$ .

$C_{34}H_{50}O_3$ . Ber. C 80.58, H 9.95. Gef. C 80.74, H 10.01.

Das Benzoat ist im Hochvakuum bei 225—230° unzersetzt destillierbar.

#### 7-Oxy-cholesterin-3-benzoat-7-acetat.

50 mg 7-Oxy-cholesterin-3-benzoat werden in 2 ccm Pyridin und 1 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Aufarbeitung wie üblich. Das Acetat bildet schöne Nadeln und schmilzt bei 149°.

4.561 mg Sbst.: 13.105 mg  $CO_2$ , 3.860 mg  $H_2O$ .

$C_{36}H_{50}O_4$ . Ber. C 78.59, H 9.55. Gef. C 78.36, H 9.47.

#### Wasserabspaltung aus 7-Oxy-cholesterin-3-benzoat.

0.2 g 7-Oxy-cholesterin-3-benzoat werden, mit saurem Kaliumphosphat vermischt, 1 Stde. im Hochvakuum auf 200° erhitzt. In der Vorlage scheiden sich etwas Benzoesäure und etwa 0.02 g eines schwachgelben Öles ab, das beim Erkalten kristallisiert. Der Stoff zeigt die Konstanten des Cholestatriëns. Schmp. 67—69°. Absorptionsmaxima bei 302  $m\mu$  ( $K = 1.45$   $mm^{-1}$  für 0.02-proz. Lösung). Die Hauptmenge des Benzoats bleibt unzersetzt in der Retorte.

## 77. Gerhardt Haberland und Günter Kleinert: *Synthese des 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-9-oxy-phenanthrens.*

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

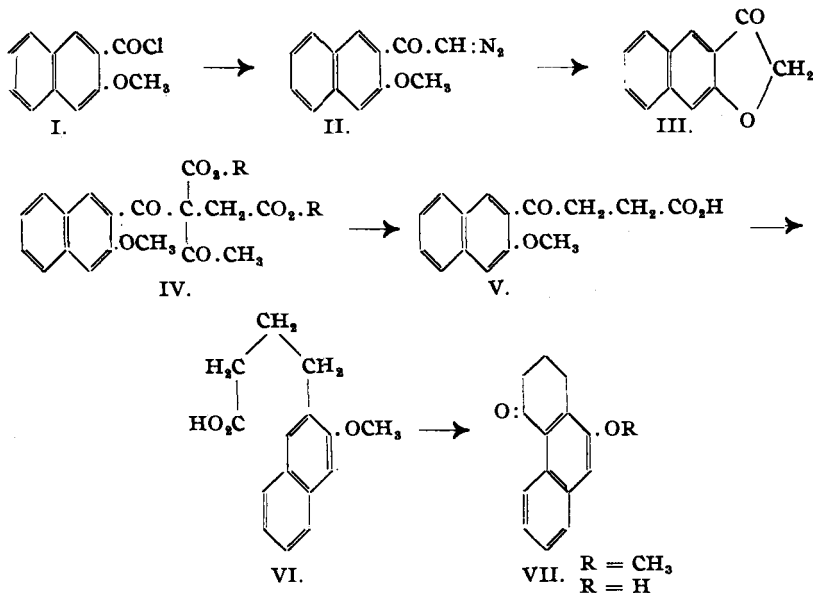
(Eingegangen am 24. Januar 1938.)

Im Rahmen synthetischer Versuche zum Aufbau von Naturstoffen interessierte uns die Darstellung solcher partiell hydrierter Phenanthrenketone, die in der Brückenstellung substituiert sind. Als Ausgangsmaterial diente uns dazu die  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure bzw. ihr Methyläther. Ein Anbau einer Kohlenstoffkette an das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe wurde zuerst mit Diazomethan versucht.

Das Säurechlorid der  $\beta$ -Methoxy-naphthoesäure (I) gab mit Diazomethan das 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin (II). Beim Versuch, dieses Diazoketon mit Halogenwasserstoffsäure in das entsprechende Halogenketon umzuwandeln, trat jedoch Abspaltung von Stickstoff und Methylhalogenid ein unter Bildung des  $\beta$ -Benzo-cumaranons (III)<sup>1)</sup>. Diese Umwandlung wird auch bereits von Eisessig bei Zimmertemperatur bewirkt.

<sup>1)</sup> H. Krzikalla u. B. Eistert, Journ. prakt. Chem. **251** (N. F. **143**), 55 [1935].

Die Kettenverlängerung gelang jedoch glatt nach der Methode von G. M. Robinson<sup>2)</sup>. Das Säurechlorid der  $\beta$ -Methoxy-naphthoesäure wurde also mit der Natriumverbindung des Acetobbernsteinsäure-esters kondensiert. Aus dem Kondensationsprodukt (IV) erhielt man durch Verseifung und Decarboxylierung die  $\beta$ -[3-Methoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (V). Mit Hilfe der von E. L. Martin<sup>3)</sup> modifizierten Clemmensen-Methode konnte daraus die  $\gamma$ -[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (VI) erhalten werden, ohne daß dabei eine nennenswerte Aufspaltung der Methoxygruppe erfolgte. Der Ringschluß dieser Buttersäure zum Methoxy-phenanthrenketon (VII) gelang mit sehr schlechten Ausbeuten mit konz. Schwefelsäure, dagegen glatt durch Kochen in Benzol mit Phosphorpentoxyd. Durch Aufspaltung der Methoxygruppe wurde dann das gesuchte Oxyketon erhalten.



### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Methoxy-2-diazoaceto-naphthalin.

10 g Methoxy-naphthoesäure werden in 150 ccm trockenem Benzol suspendiert und mit 12 ccm Thionylchlorid 45 Min. gekocht. Dann wird das Benzol im Vak. verdampft und das überschüssige Thionylchlorid durch mehrfaches Abdampfen mit frischem Benzol entfernt. Das Säurechlorid wird nun in Äther gelöst und in eine gekühlte Lösung von Diazomethan (aus 18 g Nitrosomethyl-harnstoff) in Äther eingetropft. Man läßt 20–30 Min. bis zum Aufhören der Gasentwicklung bei 20° stehen, filtriert und kühlt die klare, gelbe Lösung auf –20° ab. Es scheiden sich bald 8–9 g citronengelbe Nadeln ab; Schmp. 98°. Mit konz. Schwefelsäure carminrote Färbung.

8.040, 9.040 mg Sbst.: 0.855 ccm N<sub>2</sub> (19°, 759 mm), 0.970 ccm N<sub>2</sub> (19°, 757 mm).  
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 12.4. Gef. N 12.4, 12.4.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 745.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 1936, 1438.

## 5.6-Benzo-cumaranon.

1 g Diazoketon wird bei 20° mit 10 ccm Eisessig übergossen. Unter Gasentwicklung geht es langsam in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein hellgelber, krystalliner Niederschlag aus. Nach Umlösen aus Methanol gelbe, glänzende Schuppen, Schmp. 146<sup>0</sup><sup>1</sup>).

3.944 mg Sbst.: 11.31 mg CO<sub>2</sub>, 1.57 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.2, H 4.4. Gef. C 78.3, H 4.45.

## β-[3-Methoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure.

10 g Methoxy-naphthoesäure werden wie oben ins Säurechlorid übergeführt; dieses wird in Äther gelöst und tropfenweise zu der Ätherlösung von Natrium-acetobernsteinsäure-ester (0.9 g Natrium und 10 g Aceto-bernsteinsäure-diäthylester) unter Kühlung hinzugegeben. Sofort fällt fein verteiltes Kochsalz aus. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stdn. bei 20° stehen gelassen und darauf 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird die Ätherlösung abgetrennt und eingedampft. Der Rückstand, eine braunrote, schwere Flüssigkeit, wird 12 Stdn. mit wäbr.-methylalkohol. (1:1) 4-proz. Kalilauge bei 20° geschüttelt. Die klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, Neutralteile werden ausgeäthert und die sauren Anteile mit Essigsäure gefällt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das 4 Stdn. mit 5-proz. Schwefelsäure und dann noch 1 Stde. mit 8-proz. Natronlauge erhitzt wird. Nach Entfernung neu gebildeter Neutralteile werden die sauren Anteile in der Wärme mit verd. Salzsäure ausgefällt. Durch Umlösen aus Methanol erhält man die Methoxynaphthoyl-propionsäure in farblosen Sternchen. Ausb. 50%. Die in den Spaltprodukten stets mit enthaltene, leichter lösliche Methoxynaphthoesäure bleibt in den Mutterlaugen gelöst. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Methoxy-naphthoesäure nur eine schwache Gelbfärbung, die Methoxynaphthoyl-propionsäure dagegen eine intensive Rotfärbung. Schmp. 164<sup>0</sup>.

4.161 mg Sbst.: 10.63 mg CO<sub>2</sub>, 2.07 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.8, H 5.45. Gef. C 69.7, H 5.6.

Der Methylester wird durch 1-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure (9:1) hergestellt. Er krystallisiert aus Methanol in gelblich-weißen Nadeln, aus Äther in farblosen Tafeln; mit konz. Schwefelsäure gibt er eine schöne Rotfärbung; Schmp. 87<sup>0</sup>.

3.985 mg Sbst.: 10.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.98 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.8, H 5.6.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Methylesters wird durch kurzes Erhitzen von etwas Ester mit einer Lösung von Dinitrophenylhydrazin dargestellt (1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 100 ccm Methanol, 2 ccm konz. Schwefelsäure). Es krystallisiert aus Benzol in hellroten Nadelchen, Schmp. 216<sup>0</sup>.

8.201 mg Sbst.: 0.870 ccm N<sub>2</sub> (19<sup>0</sup>, 750 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.4. Gef. N 12.2.

## γ-[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure.

10 g Zinkspäne, 1 g QuecksilberII-chlorid, 0.5 g konz. Salzsäure, 15 ccm Wasser werden zur Amalgamierung 5 Min. geschüttelt. Die Flüssigkeit wird abgossen, und 7.5 ccm Wasser, 17.5 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Toluol und 5 g Ketosäure werden nacheinander zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, alle 6 Stdn. werden 5 ccm

konz. Salzsäure nachgegeben. Darauf wird ausgeäthert; die sauren Bestandteile werden mit 8-proz. Natronlauge herausgelöst.

Nach kurzer Zeit scheidet sich das Natriumsalz der Buttersäure in farblosen, glänzenden Schuppen ab. Diese werden in heißem Wasser gelöst, die Säure wird mit verd. Salzsäure langsam gefällt und aus Methanol oder Leichtbenzin umkrystallisiert; Ausb. 3 g, farblose Nadeln, Schmp. 98°.

4.193, 3.261 mg Sbst.: 11.36, 8.86 mg CO<sub>2</sub>, 2.26, 1.81 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (244). Ber. C 73.8, H 6.6. Gef. C 73.9, 74.1, H 6.2, 6.2.

#### 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-9-methoxy-phenanthren.

1 g  $\gamma$ -[3-Methoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure werden in 40 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 10 g Phosphorpentoxyd 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wird das Benzol abgegossen und der dunkelgefärbte Rückstand mit Eiswasser und einigen ccm 2-n. Natronlauge zersetzt. Die Benzol-Lösung wird mit der wäßrigen Lösung vereinigt; es wird nun angesäuert und ausgeäthert.

Die Ätherlösung wird neutral gewaschen und eingedampft. Zur Reinigung wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert; Sdp.<sub>1</sub> 165°. Das Keton krystallisiert aus Methanol in weißen Nadeln und gibt mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung. Schmp. 87°.

5.132 mg Sbst.: 14.93 mg CO<sub>2</sub>, 2.85 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (226). Ber. C 79.65, H 6.2. Gef. C 79.35, H 6.2.

Das Semicarbazon wird durch 1-stdg. Erhitzen von gleichen Teilen Semicarbazid, Natriumacetat und Keton in methylalkoholischer Lösung hergestellt. Es krystallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln. Schmp. 196°.

4.051 mg Sbst.: 10.10 mg CO<sub>2</sub>, 2.19 mg H<sub>2</sub>O. — 3.388 mg Sbst.: 0.444 ccm N (23°, 737 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (283). Ber. C 67.8, H 6.0, N 14.8. Gef. C 68.0, H 6.05, N 14.7.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon krystallisiert aus Benzol in braunroten Nadeln. Schmp. 269°.

2.833 mg Sbst.: 0.343 ccm N (23°, 736 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (406). Ber. N 13.8. Gef. N 13.5.

Das Oxim krystallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln. Schmp. 160°.

4.321 mg Sbst.: 0.235 ccm N (21°, 743 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (241). Ber. N 5.8. Gef. N 6.2.

#### 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-9-oxy-phenanthren.

0.5 g Methoxyketon werden in 5—10 ccm Eisessig gelöst und mit 7.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Oxyketon aus; es wird ausgeäthert und mit Natronlauge herausgelöst. Das Keton wird mit Salzsäure gefällt und abgesaugt. Reinigung im Hochvakuum; Sublimat bei 155—165°/1 mm. Aus Methanol farblose Blättchen. Schmp. 226°.

3.886 mg Sbst.: 11.23 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (212). Ber. C 79.3, H 5.7. Gef. C 78.8, H 5.4.

Das Oxim krystallisiert aus verd. Methanol in farblosen Nadeln. Schmp. 178°.

3.658 mg Sbst.: 0.206 ccm N<sub>2</sub> (22°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.