

pyren in der Mutterlauge verbleibt. Der durch Einengen gewonnene Kohlenwasserstoff wird in Benzol in das in roten Nadeln kristallisierende Pikrat verwandelt, dieses mit Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff nochmals aus wenig Xylol umkristallisiert. 1,2,4,5-Dibenz-pyren bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 225° (evak. Röhrchen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen.

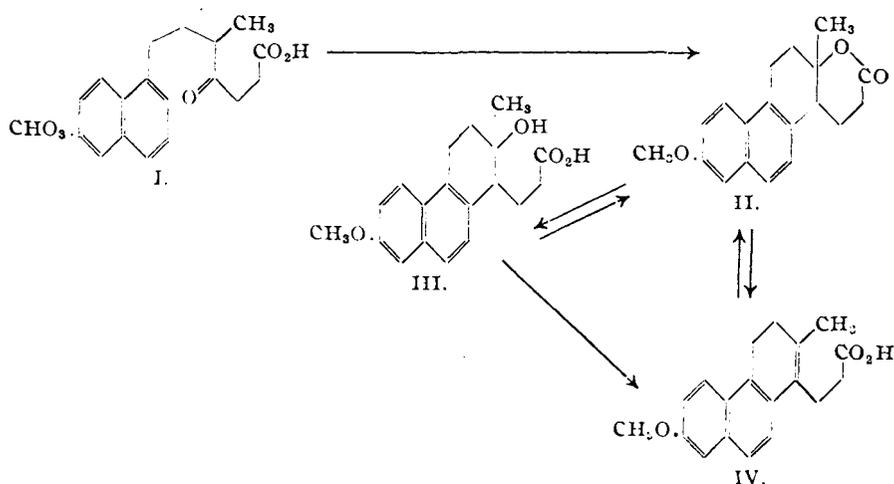
$C_{24}H_{14}$ (302.35). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 94.98, H 4.83.

95. Gerhardt Haberland: Versuche zur Synthese natürlicher Sterine, V. Mitteil.: 1.2.3.4.1'.2'-Hexahydro-4-oxo-6-methoxy-1'-methyl-benzanthren-(1.9).

(Eingegangen am 14. April 1943.)

In den letzten beiden Mitteilungen¹⁾ dieser Reihe war die Frage offen geblieben, ob die dort beschriebenen oestrogen stark wirksamen Oxyketone der Cyclopentenophenanthren- oder der Benzanthren-Reihe angehören. Es sollen zunächst noch zwei Angaben aus diesen Mitteilungen berichtigt werden. Dort sind insgesamt drei Lactone der Formel $C_{19}H_{20}O_3$ beschrieben. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß nur ein Stoff dieser Formel als Lacton angesehen werden kann, während die anderen beiden freie Säuren sind. Der Irrtum kam dadurch zustande, daß die Natriumsalze dieser Säuren auch in sehr verd. Sodalösung sehr schwer löslich sind. Prüft man aber die Löslichkeit in *n*-Ammoniak, so lösen sich die Säuren $C_{19}H_{20}O_3$ glatt auf, während das Lacton ungelöst bleibt. Ein weiteres Argument ist die Umsetzung mit Diazomethan; die beiden Säuren werden verestert, das Lacton bleibt unangegriffen.

Die Gewinnung dieser Stoffe stellt sich nun folgendermaßen dar: Die aus Methoxynaphthylbuttersäure über das Diazoketon, Bromketon und Umsetzung mit Natriummalonester erhaltene Ketosäure I²⁾ gibt mit konz. Schwefelsäure das Lacton II vom Schmp. 198°. Durch Auflösen des Lactons in siedender Alkalilauge und Ansäuern der stark verdünnten wäßrigen Lösung

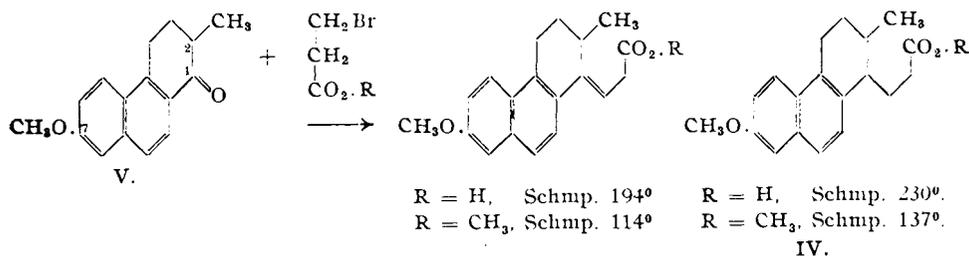


¹⁾ B. 72, 1215, 1222 [1939].

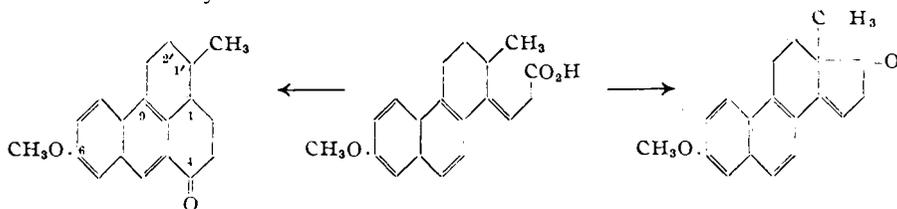
²⁾ B. 72, 1217 [1939].

mit verd. Essigsäure in der Kälte erhält man die freie Oxysäure III vom Schmp. 163⁰). Beim Ansäuern mit verd. Mineralsäuren in der Wärme erhält man unter gleichzeitiger Wasserabspaltung die Dihydrophenanthrylpropionsäure IV vom Schmp. 230⁰. Sowohl die Oxysäure III wie die ungesättigte Säure IV geben mit konz. Schwefelsäure wieder das Lacton vom Schmp. 198⁰ zurück.

Die bei der Umsetzung von 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-7-methoxyphenanthren (V) mit β -Brom-propionester entstehende Verbindung $C_{19}H_{20}O_3$ ist nun ebenfalls eine freie, ungesättigte Säure und kein Lacton, wie in der früheren Mitteilung beschrieben⁴⁾. Diese Säure, Schmp. 194⁰, löst sich in *n*-Ammoniak schnell auf, mit Diazomethan in Äther gibt sie unter kräftiger Stickstoffentwicklung den Methylester, Schmp. 114⁰. Die Dihydrophenanthrylpropionsäure vom Schmp. 230⁰ gibt mit Diazomethan unter kaum merklicher Stickstoffentwicklung den bereits beschriebenen Methylester vom Schmp. 137⁰. Die Verschiedenheit dieser beiden Säuren erklärt sich wahrscheinlich durch die verschiedene Lage der Doppelbindung im Kern bzw. in der Seitenkette; in den Formeln ist sie willkürlich angenommen, der genaue Beweis steht noch aus.



Ein Ringschluß dieser Säuren kann nun nach zwei Richtungen verlaufen, entweder unter Ausbildung eines Cyclopentenophenanthren- oder eines Benzanthracen-Systems.

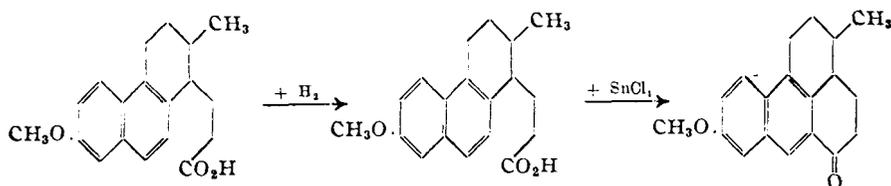


Der Beweis, nach welcher Seite der Ringschluß verläuft, sollte auf folgendem Wege erbracht werden: Die im Molekül noch vorhandene Doppelbindung wurde mit Wasserstoff und Palladium hydriert. Die so entstandene Tetrahydrophenanthrenpropionsäure hat nur noch eine Möglichkeit des Ringschlusses. Der Ringschluß läßt sich mit konz. Schwefelsäure oder besser mit Zinntetrachlorid erreichen; es entsteht ein Keton, das zweifellos der Benzanthracen-Reihe angehört.

Die Bildung dieses Ketons war zunächst etwas überraschend. Hoch hatte nämlich den Ringschluß von Tetrahydrophenanthrenessigsäuren unter-

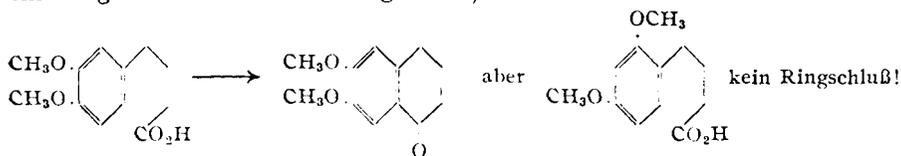
³⁾ B. 72, 1220 [1939].

⁴⁾ B. 72, 1225 [1939].



sucht und gefunden, daß 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthrenessigsäure beim Ringschluß glatt ein tetracyclisches Keton liefert, während die 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthrenessigsäure auch unter den schärfsten Bedingungen nicht zum Ringschluß zu zwingen ist⁵⁾. Die Methoxygruppe hindert also offenbar den Ringschluß.

Bei den Hochschen Versuchen ist allerdings der neu angegliederte Ring ein Fünfring, während in dem hier vorliegenden Fall ein Sechsering gebildet wird. Die beiden Reaktionen, die zu fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringen führen, lassen sich nicht miteinander vergleichen. Auf einen störenden Einfluß von Methoxygruppen waren wir noch in einem anderen Falle aufmerksam geworden. Von den Dimethoxyphenyl-buttersäuren gibt die 3.4-Verbindung das entsprechende Tetralon, während bei der 2.4-Verbindung ein Ringschluß nicht zu erzwingen ist⁶⁾.



Dieselbe Beobachtung ist inzwischen auch von anderer Seite gemacht worden⁷⁾.

Bei diesem Stande der Untersuchung wurden die Arbeiten 1939 durch meine Einberufung unterbrochen. Die Klärung der noch offenen Fragen muß bis auf weiteres zurückgestellt bleiben. Da aber inzwischen von anderer Seite über ähnliche Versuche berichtet worden ist⁸⁾, sollen wenigstens die bis 1939 erreichten Ergebnisse veröffentlicht werden.

Beschreibung der Versuche.

β -[2-Methyl-tetrahydro-7-methoxy-phenanthryliden-(1)]-propionsäuremethylester: 100 mg der ungesättigten Säure vom Schmp. 194⁰, aus 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-7-methoxy-phenanthren und β -Brom-propionester hergestellt⁴⁾, werden mit äther. Diazomethan-Lösung übergossen. Die Säure geht unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung. Der Äther-Rest gibt durch Umlösen aus verd. Methanol farblose, glitzernde Blättchen, Schmp. 114⁰. Kurz vor dem Schmelzen wandeln sich die Blättchen in gerade auslöschende Nadeln um.



⁵⁾ J. Hoch, Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**, 65 [1937] (C. **1937** II, 3012); Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 264 [1938] (C. **1939** I, 4210).

⁶⁾ R. Pfetten, Staatsexamensarbeit Breslau 1938.

⁷⁾ G. A. Dalal u. K. S. Nargrund, Journ. Univ. Bombay [N. S.] **7**, 189 [1938] (C. **1939** II, 386).

⁸⁾ C. D. Nenitzescu u. E. Cioranescu, B. **75**, 1765 [1942].

β -[2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-7-methoxy-phenanthryl-(1)]-propionsäure: 179.3 mg Tetrahydrophenanthrylidenpropionsäure, Schmp. 194°, werden in 10 ccm absol. Alkohol mit 100 mg Palladium-Kohle-Katalysator (10% Pd) bei 24° und 751 mm hydriert. Die Wasserstoffaufnahme bleibt nach 25 Min. bei einem Stand von 14.9 ccm stehen; ber. sind 14.85 ccm für eine Doppelbindung. Nach Umlösen aus verd. Methanol 159 mg farblose Blättchen, Schmp. 139°.

$C_{19}H_{22}O_3$. Ber. C 76.5, H 7.4. Gef. C 76.0, H 7.1.

1.2.3.4.1'.2''-Hexahydro-4-oxo-6-methoxy-1'-methyl-benzanthren-(1.9): 57.0 mg Tetrahydrophenanthrylpropionsäure werden in 5 ccm Benzin mit Phosphorpentachlorid aufgeköcht und dann in der Kälte mit 0.4 ccm Zinntetrachlorid versetzt: ziegelrote Fällung. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 20° wird noch 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nun wird in verd. Salzsäure gegossen, ausgeäthert und die Ätherschicht mit verd. Salzsäure, Lauge und Wasser ausgewaschen. Der Rückstand gibt durch Umlösen aus verd. Methanol 15 mg farblose Blättchen, Schmp. 148°. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin starke Fällung.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 81.4, H 7.2. Gef. C 81.1, H 6.9.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G. danke ich für bereitwillige Förderung der Arbeiten.

96. Heinz Ohle: 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd.

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

(Eingegangen am 10. Mai 1943.)

Bei der Spaltung von 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalin mit Phenylhydrazin hatte ich früher¹⁾ eine rote Substanz erhalten, die die Zusammensetzung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd-phenylhydrazons hatte und auch als solches bezeichnet worden war. Die rote Farbe dieser Substanz machte jedoch von vornherein unwahrscheinlich, daß ein echtes Phenylhydrazon vorlag. Sie sprach vielmehr für die Struktur einer tautomeren Azo-Verbindung.

Um diese Auffassung besser zu begründen, mußte der 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyd selbst untersucht werden. Während A. Müller und I. Varga²⁾ den Chinoxalin-2-aldehyd (IIa) durch Abbau des 2-Tetraoxybutyl-chinoxalins (Ia) nach Criegee gewinnen konnten, erwies sich diese Methode für die Darstellung des 2-Oxy-chinoxalin-3-aldehyds (IIb) aus 2-Oxy-3-tetraoxybutyl-chinoxalin (Ib) wegen der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials und der großen Säure-Empfindlichkeit des Aldehyds als ungeeignet. Die Methode von Malaprade war hier überlegen, zumal die Oxydation trotz der sehr geringen Löslichkeit von Ib in Wasser glatt wie erwartet (Schema A) verläuft³⁾. Besonders elegant gestaltet sich dieses Ver-

¹⁾ B. **67**, 155 [1934]; vergl. auch B. **70**, 2148 [1937].

²⁾ B. **72**, 1993 [1939].

³⁾ Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Oxydation des 3-Trioxypropylflavazols; vergl. Ohle u. Iltgen, B. **76**, 1 [1943].