

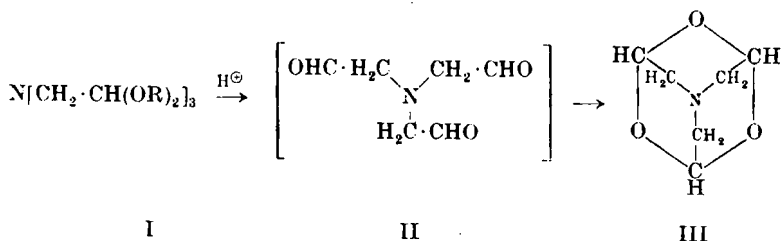
93. Hermann Stetter und Manfred Dohr: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, III. Mitteil.*): Darstellung des Ringsystems des 2.4.9-Trioxa-adamantans

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 17. Januar 1953)

Triallyl- und Trimethallyl-carbinol wurden durch Umsetzung von Chlorameisensäureester mit Allyl- und Methallyl-magnesiumchlorid dargestellt. Durch Ozonisation des Triallyl-carbinols und reduzierende Spaltung des Triozonids in Alkohol wurde das Hexaacetal des Oxymethan-triacetaldehyds erhalten. Die Verseifung des Acetals ergab 7-Oxy-2.4.9-trioxa-adamantan. In ähnlicher Weise konnte durch Ozonolyse des Trimethallylcarbinols 7-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan erhalten werden.

1908 wurde von L. Wolff und R. Marburg¹⁾ zum ersten Male die Darstellung eines O-haltigen Ringsystems mit Urotropin-Struktur beschrieben. Durch saure Hydrolyse von Triacetylamin (I) erhielten sie Trimorpholin (III), das sich durch eine „intramolekulare Paraldehyd-Bildung“ aus dem intermediär entstehenden Trialdehyd II bildet.



Es war zu erwarten, daß das Ringsystem des 2.4.9-Trioxa-adamantans²⁾, das sich vom Trimorpholin durch Ersatz des Ring-N-Atoms gegen ein C-Atom unterscheidet, nach dem gleichen Prinzip aus einem geeigneten Trialdehyd bilden würde. Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese eines derartigen Trialdehyds wurde Triallyl-carbinol (IV) gewählt.

Die Synthese des Triallyl-carbinols ist bereits von A. Reformatzki³⁾ beschrieben worden. Er erhielt das Carbinol durch Umsetzung von Allyljodid und Chlorkohlensäureester mit Zink. Die Ausbeute bei diesem Verfahren beträgt nach 1–3 Monaten Reaktionszeit 40% d.Theorie.

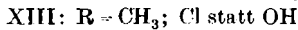
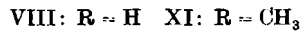
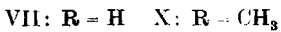
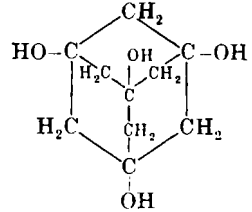
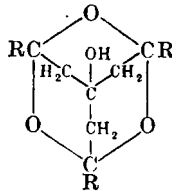
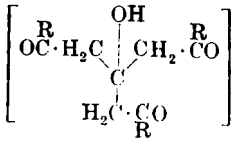
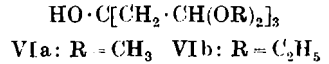
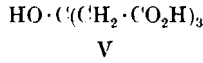
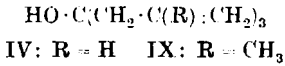
Die Darstellung dieser Verbindung konnte wesentlich vereinfacht und verbessert werden, als Allyl-magnesiumchlorid mit Chlorkohlensäureester umgesetzt wurde. Allyl-magnesiumchlorid ist noch unlöslicher als das Bromid. Zu seiner Darstellung mußte deshalb der Magnesiumüberschuß und die Verdünnung noch größer gewählt werden, als sie von M. Gilman⁴⁾ für das Allylbromid angegeben werden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beläuft sich auf 68% d.Th. an Triallyl-carbinol bezogen auf eingesetztes Allylchlorid.

*) H. Stetter u. K. H. Steinacker, II. Mitteil.: Chem. Ber. 85, 451 [1952]; vergl. dort auch die Erklärungen zur Nomenklatur. ¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 363, 169 [1908].

²⁾ Zur Nomenklatur siehe II. Mitteilung. ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4086 [1908].

⁴⁾ H. Gilman u. McGlumphy, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1322 [1928].

Die Ozonolyse des Triallyl-carbinols(IV) ließ Oxymethan-triacetaldehyd (VII) erwarten, bei welchem die Voraussetzung für „intramolekulare Paraldehyd-Bildung“ zum 7-Oxy-2.4.9-trioxa-adamantan(VIII) vorhanden ist. Die



bekannte Neigung der 1.5-Dialdehyde zu Ringschlußreaktionen und die Neigung der OH-Gruppe in β -Stellung zur Wasserabspaltung lassen bei der Darstellung des Trialdehyds allerdings Schwierigkeiten erwarten.

Die Darstellung des Triallyl-carbinol-triozonids stieß auf keine Schwierigkeiten. Das Ozonid läßt sich leicht in Substanz gewinnen, wenn man die Ozonbehandlung in Essigester vornimmt und das Ozonid mit Tetrachlorkohlenstoff daraus fällt. Die oxydative Spaltung des Triozonids mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung lieferte die bisher unbekannte Oxy-methan-triessigsäure (V).

Für die Darstellung des Trialdehyds VII wurde die Ozonisation in Alkohol und die hydrierende Spaltung mit einem Palladium-Katalysator im gleichen Lösungsmittel nach der Methode von A. L. Henne und W. L. Perilstein⁵⁾ angewandt. Aus der alkoholischen Lösung gelang die Isolierung des Trialdehyds VII nicht. Beim Einengen der alkoholischen Lösung trat Verharzung ein. Um die Schwierigkeiten der Isolierung zu umgehen, wurde der Trialdehyd VII in Alkohol durch Zugabe von Calciumchlorid acetalisiert. Das Hexamethyl-acetal des Oxymethan-triacetaldehyds(VIa) konnte auf diese Weise mit 22-proz. Ausbeute und das Hexäthyl-acetal (VIb) mit 18-proz. Ausbeute erhalten werden. Bei dem Versuch, diese Acetale mit verd. Mineralsäuren zu verseifen, wurden nur harzige Produkte erhalten. Dagegen lieferte die bei Zimmertemperatur verlaufende Verseifung mit verd. Essigsäure neben harzigen Produkten in 38-proz. Ausbeute eine äußerst flüchtige, kristalline Substanz. Mol.-Gew.-Bestimmung und Analysenwerte dieser Substanz stimmen auf Oxymethan-triacetaldehyd (VII), dagegen fehlen alle typischen Aldehydreaktionen. Gegen wäßrige Laugen und verd. Mineralsäuren ist die Verbindung stabil. Die Eigenschaften und das Verhalten dieser Verbindung lassen sich nur dann erklären, wenn man annimmt, daß es sich hier um 7-Oxy-2.4.9-trioxa-ada-

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 65, 2183 [1943].

mantan (VIII) handelt, das sich durch „intramolekulare Paraldehyd-Bildung“ aus dem primär entstandenen Oxy-methan-triacetaldehyd (VII) gebildet hat.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch die Ozonolyse des Trimethallyl-carbinols untersucht. Trimethallyl-carbinol (IX) läßt sich in Analogie zu Triallyl-carbinol aus Methallylchlorid und Chlorameisensäureester in 53-proz. Ausbeute leicht erhalten. Die Ozonolyse ließ das Triketon X erwarten.

Ozonid-Bildung und Spaltung wurden unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie sie beim Triallyl-carbinol beschrieben worden sind. Nach der hydrierenden Spaltung des Triozonids von IX wurde der Alkohol abdestilliert. Dabei hinterblieb eine kristalline, leicht flüchtige Substanz in 60-proz. Ausbeute. Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung stimmen mit den Werten für das Triketon überein. Es gelang dagegen nicht, mit Ketonreagenzien Ketogruppen nachzuweisen. Gegen die Einwirkung starker Alkalien und verd. Säuren erweist sich die Verbindung stabil. Mit der ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid trat keine Reaktion ein; die Substanz wurde unverändert zurückerhalten.

Das Verhalten der Substanz läßt sich nur erklären, wenn man eine intramolekulare Cyclisierung unter Veränderung aller Ketogruppen annimmt. Die Eigenschaften der Verbindung lassen 2 Strukturformeln (XI und XII) als möglich erscheinen. XI wäre 7-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan, während XII als Produkt einer intramolekularen Aldolbildung 1.3.5.7-Tetraoxy-adamantan darstellt. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln konnte durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs getroffen werden. Da nur ein aktives Wasserstoffatom gefunden wurde, kann es sich bei dieser Verbindung nur um 7-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan (XI) handeln. Unseres Wissens dürfte dies der 1. Fall sein, bei welchem eine Trimerisierung von Ketogruppen nach Art der Paraldehyd-Bildung nachgewiesen ist.

Ein weiterer Beweis für eine Trioxa-adamantan-Struktur der gewonnenen Verbindung ergibt sich aus der Feststellung, daß die OH-Gruppe an einem Brückenkopfatom steht. Mit Phosphorpentachlorid in Äther ließ sich die Oxy-Gruppe gegen Chlor austauschen, während in Petroläther und Benzol kein Austausch erfolgte. Aus dem 7-Chlor-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan (XIII) konnte auch durch energische Behandlung mit Alkali kein Chlorwasserstoff abgespalten werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Bredtschen Regel, nach welcher eine Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Verbindungen mit Halogen an einem Brückenkopfatom sterisch unmöglich ist.

Beschreibung der Versuche

Triallyl-carbinol (IV): In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, gibt man zu 60 g Magnesiumspänen 200 ccm absol. Äther und einige Kriställchen Jod. Nach Zugabe von 5 ccm Allylchlorid erwärmt man, ohne zu rühren, bis die Reaktion einsetzt. Der Reaktionsbeginn wird durch eine Trübung angezeigt, deren Ursache das ziemlich ätherunlösliche Allylmagnesiumchlorid ist. Sobald die Reaktion eingesetzt hat, entfernt man die Wärmequelle, setzt den Rührer in Gang und läßt sehr langsam eine Lösung von 38 g (0.5 Mol) Allylchlorid in 400 ccm Äther in das Reaktionsgemisch eintropfen. Die Tropfgeschwindigkeit muß so bemessen sein, daß die Reaktionswärme den Äther eben im Sieden hält. Für den Erfolg der Umsetzung ist

intensives Rühren unbedingt erforderlich. Mit fortschreitender Reaktion nimmt der Kolbeninhalt durch die Bildung der schwerlöslichen Grignard-Verbindung eine breiige Konsistenz an. Nach Zugabe des Allylchlorids (Dauer etwa 4 Stdn.) erwärmt man unter fortgesetztem Rühren noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Darauf tropft man unter Rühren 18 g (0.17 Mol) frisch dest. Chlorameisensäure-äthylester gelöst in 200 ccm Äther hinzu, wobei der Kolbeninhalt wieder dünnflüssig wird. Nachdem man darauf noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt hat, läßt man den Kolbeninhalt nach dem Erkalten vorsichtig unter dauerndem Umschütteln in einen 2-l-Kolben, der 200 g Eis und eine Lösung von 40 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser enthält, einlaufen. Dabei achtet man darauf, daß die Magnesiumspäne im Reaktionskolben zurückbleiben, da sich sonst eine sehr störende Wasserstoff-Entwicklung einstellt. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht destilliert man den größten Teil des Äthers ab und trocknet den Rest mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers wird i. Vak. destilliert; Ausb. 17 g (68% d. Th.), Sdp., 67–68°. Bei Normaldruck destilliert, zeigt die Verbindung den von A. Reformatzki³⁾ angegebenen Siedepunkt 191–192°. Bei dieser Temperatur tritt aber bereits in geringem Maße Zersetzung ein.

Trimethylal-carbinol (IX): Die Durchführung der Reaktion erfolgte, wie beim Triallyl-carbinol beschrieben:

Zu 36 g Magnesiumspänen in 200 ccm absol. Äther gibt man nach Einleiten der Reaktion mit einigen Körnern Jod und 5 ccm Methallylchlorid eine Lösung von 45 g (0.5 Mol) Methallylchlorid in 300 ccm absol. Äther und setzt mit einer Lösung von 18 g (0.17 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 150 ccm absol. Äther um. Die Zersetzung und Aufarbeitung wird wie beim Triallyl-carbinol vorgenommen. Ausb. 17 g (53% d. Th.); Sdp., 85–86°. Farblose Flüssigkeit, die in starker Verdünnung ähnlich wie Triallyl-carbinol nach Gewürznelken riecht. Mischbar mit allen organ. Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser.

$C_{13}H_{22}O$ (194.3) Ber. C 80.34 H 11.41 Gef. C 80.42 H 11.36

Allgemeine zur Ozonisation: Es werden Siemenssche Ozonröhren benutzt. Gearbeitet wird mit einem Gasstrom von 1 l/Min., der nach dem Passieren der Entladungsröhren einen Ozongehalt von 2.3% aufweist. Das ozonhaltige Gas wird ohne weitere Reinigung benutzt.

Als Reaktionsgefäß dient ein cylindrisches Gefäß von 40 cm Länge und 5 cm lichter Weite mit rundgeblasenem Boden. Das Gefäß trägt einen Schliffverschluß, in den ein bis zum Gefäßboden reichendes Einleitungsrohr und ein Gasableitungsrohr eingeschmolzen sind. Das Einleitungsrohr ist durch eine Schliffverbindung an den Ozonisator angeschlossen. An das Gefäß schließen sich zwei weitere von gleicher Konstruktion an, von denen das eine zur Kondensation von mitgerissenen Lösungsmitteldämpfen dient und mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird, während das zweite eine wäßr. Kaliumjodid-Lösung zur Zerstörung von nicht absorbiertem Ozon enthält.

Darstellung von Triallyl-carbinol-triozonid und oxydative Spaltung zu Oxy-methan-triessigsäure (V): In die mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 8 g Triallyl-carbinol in 40 ccm reinem, trockenem Essigsäureäthylester leitet man die ber. Menge ozonhaltigen Sauerstoffs ein (Dauer etwa 4 Stdn.). Das Reaktionsprodukt hat am Ende der Reaktion eine gallertartige Konsistenz angenommen. Man gibt wenig Essigsäureäthylester zu dem Reaktionsgemisch und fällt das Triozonid durch Zugabe von Kohlenstofftetrachlorid als amorphe, weiße Masse. Löslich in Methanol und Äthanol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, in trockenem Zustand äußerst explosiv.

Zur oxydativen Spaltung dekantiert man das Lösungsmittel und gibt das noch feuchte Ozonid in eine Mischung von 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd, 30 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser. Man erhitzt vorsichtig (!) auf dem Wasserbade, bis sich alles Ozonid gelöst hat. Dann kocht man 3 Stdn. unter Rückfluß. Nachdem man i. Vak. bei einer Temperatur, die 60° nicht übersteigen soll, Essigsäure und Wasser soweit wie möglich abgedampft hat, bleibt ein sirupöser Rückstand, den man mit 250 ccm Äther extrahiert; die ungelösten Anteile werden verworfen. Nach dem Abdestillieren des Äthers zuerst bei Normaldruck und zuletzt i. Vak. wird der Rückstand erneut mit einem Gemisch von

5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd, 10 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird wieder bis zur Sirupkonsistenz i. Vak. eingengt.

Nach Zugabe von 30 ccm Wasser stellt man mit n NaOH auf p_{H} 6 ein und fällt mit einer Bleiacetat-Lösung das Bleisalz der Säure. Man läßt einige Zeit stehen, saugt das Bleisalz auf der Nutsche ab, schlämmt es in dest. Wasser auf und fällt bei 50–60° mit Schwefelwasserstoff Bleisulfid aus. Nach dem Filtrieren engt man die Lösung i. Vak. bei 50° zu einem Sirup ein. Den Sirup trocknet man i. Vak. mehrere Tage über Schwefelsäure. Dieser Sirup muß hellgelb aussehen; bei dunkler Färbung muß er nochmals über das Bleisalz gereinigt werden. Durch wiederholtes Anreiben mit Chloroform erreicht man seine Kristallisation. Oxy-methan-triessigsäure (V) kann aus wenig Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 1.7 g (15.7% d.Th.); Schmp. 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton; unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_7H_{10}O_7$ (206.2) Ber. C 40.78 H 4.85 Gef. C 40.95 H 4.66

Darstellung von Oxy-methan-triacetaldehyd-hexaäthylacetal (VIb): 8 g Triallyl-carbinol (IV) löst man in 80 ccm absol. Äthanol und leitet bei –70° bis zur Sättigung Ozon ein. Darauf verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 30 ccm Äthanol, setzt 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator zu und hydriert in der Schüttelbirne bei Zimmertemperatur. Unter Erwärmung werden 2 l Wasserstoff aufgenommen; die Hydrierung ist in etwa 2 Stdn. beendet.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators fügt man zum Filtrat 50 ccm absol. Äthanol und 30 g Calciumchlorid und schüttelt $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig durch. Dabei geht das Calciumchlorid unter Erwärmung fast völlig in Lösung. Man läßt die Lösung 48 Stdn. stehen, gießt darauf in 200 ccm Wasser und schüttelt zweimal mit je 150 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroform-Extrakte werden zweimal mit einer 6-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms unterwirft man das zurückbleibende, dickflüssige, rotbraun gefärbte Öl einer zweimaligen Vak.-Destillation. Ausb. 3.6 g (18% d.Th.); Sdp.₃ 148 bis 152° (über 160° tritt Zersetzung ein). Wasserhelles, zähes Öl, das sich an der Luft schnell gelb, dann rot färbt.

$C_{19}H_{40}O_7$ (380.5) Ber. C 59.71 H 10.59 Gef. C 60.02 H 10.53

Die Darstellung von Oxy-methan-triacetaldehyd-hexamethyl-acetal (VIa) erfolgt in der gleichen Weise, wie beim Äthylacetal VIb beschrieben ist unter Verwendung von absol. Methanol als Lösungsmittel. Ausb. 3.4 g (21.7% d.Th.); Sdp.₃ 137–141°.

$C_{13}H_{28}O_7$ (296.6) Ber. C 52.68 H 9.52 Gef. C 53.01 H 9.28

7-Oxy-2.4.9-trioxa-adamantan (VIII): 3 g VIa oder VIb werden mit 30 ccm 10-proz. Essigsäure 4 Stdn. bei 35° kräftig gerührt; nach dieser Zeit hat sich der größte Teil des Acetals gelöst. Man dunstet die Lösung langsam im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd bis zur Sirupkonsistenz ein. Der Sirup wird dann 10 Min. bei 50° mit 2 n HCl (20 ccm) behandelt, wobei sich das meiste löst. Nach zweimaligem Extrahieren mit je 50 ccm Chloroform trocknet man die Chloroform-Lösung mit Kaliumcarbonat und destilliert das Chloroform i. Vak. ab. Der Rückstand erstarrt nach einigem Stehen. Man preßt auf Ton ab und reinigt das Rohprodukt durch wiederholtes Umsublimieren oder durch Umkristallisieren aus Benzol. Ausb. 0.6 g (37.5% d.Th.); Schmp. 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Die Verbindung kristallisiert in Nadelform und sublimiert bereits in starkem Maße bei 100°. Löslich in Äthanol, Wasser, Chloroform, Aceton und Dioxan, unlöslich in Petroläther.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.18 H 6.38 Gef. C 53.24 H 6.52

7-Oxy-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan (XI): 5 g Trimethylallyl-carbinol (IX) werden in 75 ccm absol. Äthanol in der beim Triallyl-carbinol beschriebenen Weise bei –70° der Ozonbehandlung unterworfen. Die Lösung des Triozonids in Alkohol wird mit 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in der Schüttelbirne hydriert. Nach etwa 1 Stde. ist die Hydrierung beendet. Die Wasserstoffaufnahme beträgt etwa $1\frac{3}{4}$ l. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Zimmertemperatur abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Nach dem Abpressen des Kristallbreis auf Ton kristallisiert man aus Kohlen-

stofftetrachlorid oder Benzol um. Ausb. 2.5 g (60.5% d.Th.); Schmp. 164° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2) Ber. C 59.99 H 8.06 Gef. C 60.04 H 8.13 Mol.-Gew. 216 (Rast)

Die Verbindung konnte nach 10 Min. Kochen mit n -NaOH unverändert zurückerhalten werden. Unter den gleichen Bedingungen wurden beim Kochen mit n -HCl 94% unverändert wiedererhalten. 4stdg. Einwirkung von überschüss. Methylmagnesiumjodid-Lösung in siedendem Äther ergab nach der Aufarbeitung die unveränderte Substanz.

7-Chlor-1.3.5-trimethyl-2.4.9-trioxa-adamantan (XIII): 2 g (0.01 Mol) XI werden in 80 ccm absol. Äther gelöst. Diese Lösung gibt man in einen Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen ist. Unter intensivem Rühren trägt man anteilweise 4 g (0.019 Mol) Phosphorpentachlorid in die Lösung ein. Nachdem man 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt hat, setzt man das Rühron noch weitere 2 Stdn. bei 30° fort. Nach dem Stehenlassen über Nacht hat die Lösung eine dunkelgrüne Farbe angenommen. Man gießt auf 150 g Eis, wäscht so lange mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, bis keine Kohlendioxid-Entwicklung mehr erfolgt, trennt die Ätherschicht ab und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers i. Vak. preßt man den Rückstand auf Ton ab und kristallisiert aus wenig Methanol + Wasser um. Eine weitere Reinigung der Kristalle kann durch Sublimation bei 70–80° Badtemperatur erfolgen. Ausb. 0.6 g (27.4% d.Th.); Schmp. 69° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Die langen, nadelförmigen Kristalle sind äußerst flüchtig und sublimieren bereits bei 30° merklich; der Geruch erinnert an Campher.

$C_{10}H_{15}O_3Cl$ (218.7) Ber. Cl 16.21 Gef. Cl 16.00

Nach 6stdg. Kochen mit 15-proz. methylalkohol. Natriummethylat-Lösung und nach 20stdg. Kochen mit 15-proz. methanol. Kaliumhydroxyd-Lösung im Quarzgefäß konnten keine Chlor-Ionen nachgewiesen werden.

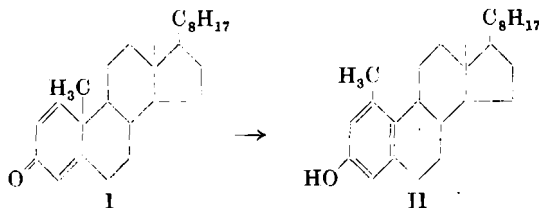
94. Robert Burns Woodward, Hans Herloff Inhoffen, Harold O. Larson und Karl-Heinz Menzel: Synthese des 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

[Aus dem Chemischen Institut der Harvard Universität Cambridge, Mass., und dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 23. Januar 1953)

Die Totalsynthese des 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens wird beschrieben und seine Identität mit dem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ sichergestellt, der aus Sterinphenol durch Selendhydrierung gewonnen wurde.

Wie der eine von uns gemeinsam mit H. Minlon¹⁾ vor längerer Zeit gefunden hat, wird $\Delta^{1,4}$ -Cholestadienon-(3) (I) unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in ein Phenol umgelagert, dem in Analogie zum Übergang von Santonin in Desmotropo-santonin folgende Struktur (II) zuerteilt wurde:



¹⁾ Naturwissenschaften 26, 756 [1938]; Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 451 [1940].