

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.

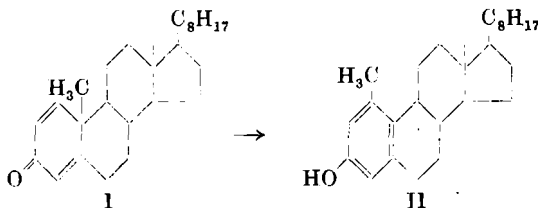
94. Robert Burns Woodward, Hans Herloff Inhoffen, Harold O. Larson und Karl-Heinz Menzel: Synthese des 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

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

(Eingegangen am 23. Januar 1953)

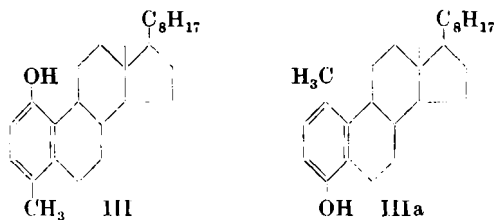
Die Totalsynthese des 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens wird beschrieben und seine Identität mit dem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ sichergestellt, der aus Sterinphenol durch Selendehydrierung gewonnen wurde.

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:

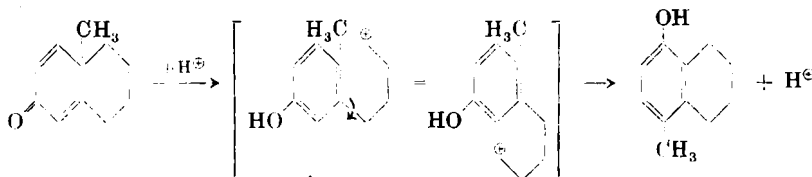


¹⁾ Naturwissenschaften **26**, 756 [1938]; Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 451 [1940].

R. B. Woodward und T. Singh²⁾ haben dann im Jahre 1950 in einer ausführlichen Arbeit dargelegt, daß diesem Phenol entweder die Konstitution III oder IIIa zuzuschreiben ist.

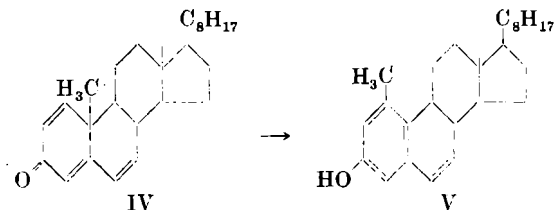


An einem einfachen Modell konnten sie zuerst zeigen, daß auch die Methylenbrücke zu wandern vermag:



Die Struktur des im Modellversuch enthaltenen Phenols wurde eindeutig bewiesen.

Kurze Zeit darauf haben Djerassi und Mitarbb.³⁾ mitgeteilt, daß auch die Methylwanderung, wie sie seinerzeit postuliert worden war, eintreten kann. Diese Autoren fanden nämlich, daß Ring A-Dienone (IV), die im Ring B noch zusätzlich ungesättigt sind, zu 1-Methyl-phenolen (V) umgelagert werden.



Schließlich wurde von H. H. Inhoffen, G. Stoeck und G. Kölling⁴⁾ das seinerzeit erhaltene Sterinphenol, das heute als *hetero*-Sterinphenol bezeichnet wird, einer Selendehydrirung unterworfen und hierbei ein Kohlenwasserstoff C₁₉H₁₈ erhalten, der ein Homologes des Dielschen Kohlenwasserstoffs C₁₈H₁₆ darstellte. Diesem methylhomologen Kohlenwasserstoff wurde die Formel VI zuerteilt. Ihm konnte im Lichte der Woodward'schen Ergebnisse auch die Struktur eines 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (VII) zukommen.

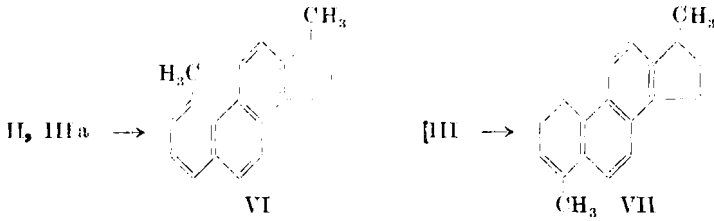
Um die Frage nach der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs und hiermit zusammenhängend auch diejenige des *hetero*-Sterinphenols zu klären, wurde

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 494 [1950].

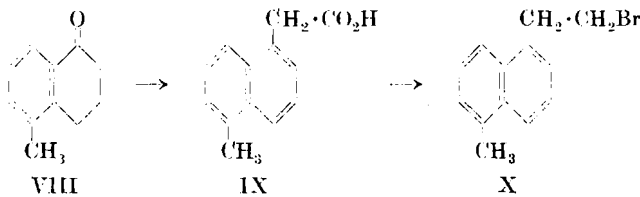
³⁾ C. Djerassi, G. Rosenkrantz, J. Romo, St. Kaufmann u. J. Pataki, J. Amer. chem. Soc. 72, 4540 [1950].

⁴⁾ Chem. Ber. 82, 263 [1949].

in Cambridge die Synthese des Kohlenwasserstoffs mit der wahrscheinlichsten Stellung der zweiten Methylgruppe, nämlich des 3'.8-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthrens (VII), in Angriff genommen.

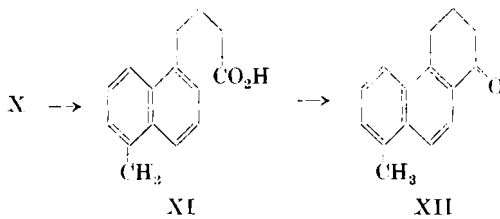


Als Ausgangsmaterial hierzu diente das von Heilbron⁵⁾ dargestellte 5-Methyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VIII). Dieses Keton konnte durch eine Reformatzki-Reaktion mit anschließender Wasserabspaltung und Dehydrierung in die 5-Methyl-naphthyl-(1)-essigsäure (IX) übergeführt werden.



Zum weiteren Aufbau mußte zunächst die Carboxygruppe mittels Lithium-aluminiumhydrids zur primären Alkoholgruppe reduziert und diese durch Phosphortribromid in das Brom-Derivat X verwandelt werden.

Nun konnte man im Bromid X durch eine Malonester-Reaktion die Seitenkette um 2 Kohlenstoffatome verlängern und das erhaltene Buttersäure-Derivat XI dem Ringschluß zuführen (XII):



Dieses Keton XII war auch von R. D. Haworth⁶⁾ auf einem anderen Weg erhalten worden.

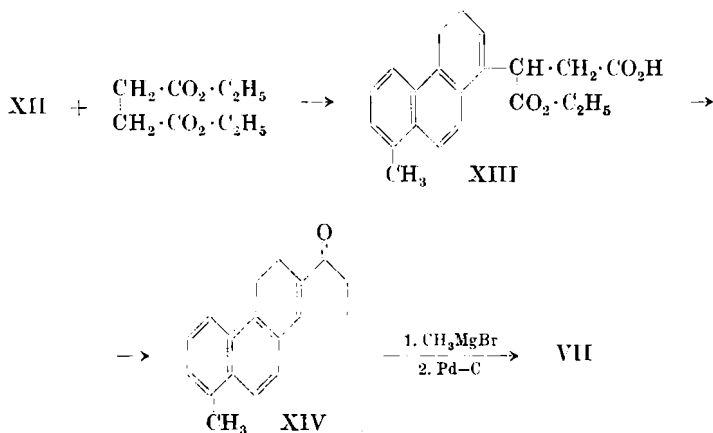
Mit Hilfe einer Stobbe-Kondensation ließ sich jetzt die Vorstufe für das Vierringsystem aufbauen. Hierzu wurde das 3-Ring-keton XII, wie es W. S. Johnson und J. W. Petersen⁷⁾ für das methylfreie Keton beschrieben

⁵⁾ J. Harvey, J. M. Heilbron u. D. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 423 [1930].

⁶⁾ R. D. Haworth, C. R. Mavin u. G. Sheldrick, J. chem. Soc. [London] 454 [1934].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 1366 [1945].

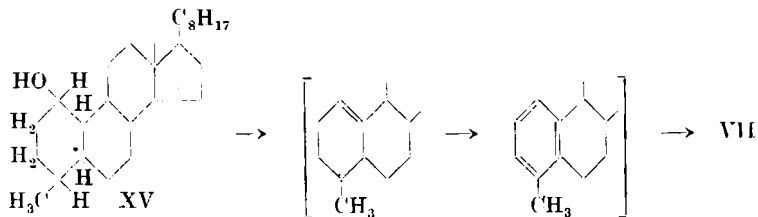
hatten, mit Bernsteinsäureester in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butylat kondensiert, wobei zunächst die Estersäure XIII entstand:



Ringschluß mittels Zinkchlorids und Acetanhydrids sowie anschließende Decarboxylierung führten sodann zum 4-Ring-keton XIV.

Auch die beiden letzten Reaktionen, die Einführung der 17-Methylgruppe durch Grignardierung und die restliche Dehydrierung mit Palladium-Kohle verliefen erwartungsgemäß, wobei schließlich das 3'.8-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren (VII) erhalten wurde.

Um das Vergleichspräparat zu gewinnen, mußte noch einmal mit dem *hetero*-Sterinphenol die seinerzeit durchgeführte Selen-Dehydrierung wiederholt werden. Im Hinblick auf die Erfahrung, daß der phenolische Sauerstoff durch Selen schwieriger als eine alkoholische Gruppe eliminiert wird, haben wir die alte Vorschrift dahingehend modifiziert, daß der Benzolring zunächst katalytisch hydriert wurde. Das Gemisch der stereoisomeren Hexahydroalkohole (XV) konnte dann direkt in die Dehydrierung eingesetzt werden, wobei anzunehmen war, daß schon im ersten Teil der Erhitzung Wasserabspaltung eintreten würde:



Die gebildete Doppelbindung leitet die weitere Dehydrierung ein. Nach der im Versuchsteil ausführlich angegebenen Vorschrift ließ sich auf diese Weise aus dem *hetero*-Sterinphenol (III) der Kohlenwasserstoff C₁₉H₁₈ (VII) einwandfrei in reiner Form gewinnen. Der Vergleich mit dem synthetischen Präparat zeigte völlige Übereinstimmung in Schmelzpunkt, Misch-Schmelz-

punkt und UV-Absorptionsspektrum. Mit diesem Ergebnis dürfte die Frage nach der Konstitution des *hetero*-Sterinphenols im Sinne der Formel III geklärt sein.

Beschreibung der Versuche

I.) Synthese des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{18}$ (von H. O. Larson)

5-Methyl-naphthyl-(1)-essigsäure (IX): In die Reformatzki-Reaktion wurde frisch dargestelltes oder destilliertes 5-Methyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VIII)⁵⁾ eingesetzt und analog einer Vorschrift von Bachmann⁶⁾ verfahren.

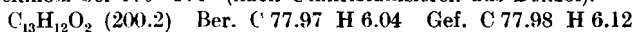
Die Zinkspäne waren für diesen Versuch mit einem Säuregemisch behandelt worden, das auf 100 cem konz. Schwefelsäure 5 cem konz. Salpetersäure enthielt. Nach 15 Min. Stehenlassen wurde die Säuremischung abdekantiert, das Zink gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Das Zink wurde für jeden Versuch frisch vorbereitet.

Zu einer Mischung von 40.5 g (0.25 Mol) des Ketons, 50.1 g (0.3 Mol) Bromessigester, 450 cem absol. Äther und 450 cem trockenem Benzol in einem dreifach tubulierten 2-l-Kolben mit Rückflußkühler, Chlorcalcium-Rohr und Rührer wurden 111 g Zink (1.7 Mol), 1 g Jod und 1 g Zinkstaub gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während der ersten 4 Stdn. wurden am Ende einer jeden Stde. 111 g Zink und 1 g Jod nachgegeben; am Ende der zweiten Stde. wurden 50.1 g Bromessigester gleichfalls nachgegeben.

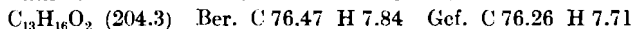
Die abgekühlte Lösung wurde darauf in einem Scheidetrichter mit überschüss. 5-proz. Salzsäure durchgeschüttelt und auch das Zink ebenso gewaschen. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Noch bevor ein Destillieren des Reaktionsproduktes begann, trat Wasserabspaltung ein. Nach 15 Min. ging die Destillation bei 153–157°/1–2 Torr bei einer Badtemp. von 195–200° vorstatten. Es wurden 85 g einer Flüssigkeit erhalten, die mit 11.5 g 10-proz. Palladium-Kohle 2½ Stdn. auf 250° erhitzt wurde; der Kolben war mit einem Steigrohr versehen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, die Palladium-Kohle mit Äther gewaschen und der Äther unter einem Luftgebläse verdampft.

Den erhaltenen Ester kochte man mit 200 cem 20-proz. Natronlauge bis zur völligen Lösung, was etwa 10 Stdn. in Anspruch nahm. Die alkal. Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt, in der Kälte mit Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Produkt abfiltriert.

Die trockene Säure wurde aus Benzol umkristallisiert und weitere Säure durch Konzentration der Benzol-Lösung isoliert. Schließlich wurde das restliche Benzol mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und aus der Lösung durch Ansäuern noch mehr Säure gewonnen. Die vereinigte 5-Methyl-naphthyl-(1)-essigsäure wog 21.5 g (42%) und schmolz bei 170–171° (nach Umkristallisieren aus Benzol).



Nach der Hydrogencarbonat-Extraktion des Benzols lieferte eine Extraktion mit 10-proz. Natronlauge 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, die nach Umkristallisieren aus Benzol bei 115–116° schmolz.



γ-[5-Methyl-naphthyl-(1)]-buttersäure (XI): Für die Reduktion der 5-Methyl-naphthyl-(1)-essigsäure wurde das Verfahren von R. F. Nystrom und W. G. Brown⁹⁾ benutzt.

Da die Säure in Äther schwer löslich ist, wurden 46.5 g in einen Soxhlet-Apparat gefüllt, dessen Kolben mit 900 cem absol. Äther und 16 g Lithiumaluminiumhydrid beschickt war.

⁸⁾ W. E. Bachmann u. S. Kushner. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1963 [1943].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 2548 [1947].

Die Extraktion war nach 21 Stdn. beendet; das überschüss. Lithium zerstörte man mit Essigester. Das Salz des gebildeten Alkohols wurde nun vorsichtig mit 10-proz. Schwefelsäure behandelt.

Nach der Trennung der Phasen wurde der Äther mit 5-proz. Soda-Lösung und Wasser gewaschen, der Äther getrocknet und verdampft. Der β -[5-Methyl-naphthyl-(1)]-äthylalkohol siedete bei 163–167°/2–3 Torr bei einer Badtemp. von 210–215°; Ausb. 39.4 g (90% d. Th.).

*Das Bromid wurde nach einer Vorschrift von Bachmann¹⁰⁾ dargestellt. 39.4 g des vorstehend gewonnenen Alkohols (0.21 Mol) wurden in 125 ccm kaltem, trockenem und thiophenfreiem Benzol gelöst und die Mischung mit einer Lösung von 43 g (0.16 Mol) Phosphortribromid in 50 ccm Benzol behandelt. Die Mischung wurde 3 Stdn. bei 60–75° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Benzol-Lösung in Eiswasser gegossen, abgetrennt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Emulsionen wurden durch Zusatz großer Mengen Äther zerstört und die Lösungsmittel nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Das Reaktionsprodukt siedete bei 155 bis 160°/0.005 Torr bei einer Badtemp. von 180–185°; auf diese Weise wurden 36.5 g (69%) β -[5-Methyl-naphthyl-(1)]-äthylbromid (X) dargestellt.

Die Malonester-Reaktion wurde gleichfalls nach einem Verfahren von Bachmann¹⁰⁾ durchgeführt. Absol. Alkohol wurde mit Magnesiumäthylat getrocknet und 6.44 g (0.28 Mol) Natrium wurden in 50 ccm des so getrockneten Äthanols aufgelöst. Dann wurden 50 ccm trockenes Benzol und 53 g (0.33 Mol) trockener Malonester hinzugegeben, die Mischung unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war, und danach abgekühlt. Obwohl der Kolbeninhalt erstarrt war, wurden 36.5 g des Bromids X hinzugefügt. Der vor jeder Feuchtigkeit geschützte Kolbeninhalt wurde nun 8 Stdn. auf 70–80° erwärmt und weitere 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wurde kalte 5-proz. Salzsäure hinzugegeben und die organ. Phase mit Wasser gewaschen. Das Benzol wurde unter einem Luftgobläse abgedunstet und der substituierte Malonester mit 56 g Kaliumhydroxyd in 75ccm Wasser verseift. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Lösung mit Aktivkohle behandelt, dann nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure angesäuert und die ausgefallene organ. Säure abfiltriert. Die lufttrockene Malonsäure decarboxylierte man durch 45 Min. Erhitzen auf 200°. Die feste Säure wurde in Natronlauge gelöst, durch Ansäuern wieder ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Die γ -[5-Methyl-naphthyl-(1)]-buttersäure (XI) schmolz bei 127–129°; Ausb. 24 g (72%).

1-Keto-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (XII): Die Cyclisierung wurde nach einer Vorschrift von A. L. Wilds¹¹⁾ durchgeführt. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Keton XII wurde aus großen Mengen Methanol umkristallisiert. Der Schmp. lag bei 166–167°; Ausb. 17.0 g (77%).

3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VII): Die beiden nächsten Verfahren sind ähnlich W. S. Johnsons Methoden⁷⁾.

Nach Auflösung von 0.86 g Kalium in 16 ccm *tert.* Butanol wurden hierzu 5.22 g Bernsteinsäurediäthylester und 3.9 g 1-Keto-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (XII) gegeben. Diese Mischung wurde 50 Min. unter Rückfluß erhitzt, danach in einem Eisbad abgekühlt und mit einer Lösung von 6 ccm konz. Salzsäure in 35 ccm Wasser angesäuert. Das feste Material wurde abfiltriert, getrocknet, danach in einen Scheidetrichter übergeführt und in Äther gelöst. Da das Ammoniumsalz in Wasser nur wenig löslich ist, mußte die 1*n*-NH₄OH-Lösung, mit der das Kondensationsprodukt aus dem Äther extrahiert werden sollte, noch weiter verdünnt werden. Nach dem Ansäuern des Ammoniak-Extraktes entstand ein Kolloid, das vor dem Filtrieren zentrifugiert wurde. Nach dem Trocknen im Vak.-Exsiccator betrug die Ausbeute 5.61 g (89%). Das Rohprodukt schmolz bei 146–149°; nach dem Umkristallisieren aus Methanol lag der Schmp. bei 154.5–155° (XIII).

¹⁰⁾ W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. **62**, 824 [1940].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 1421 [1942].

5 g des Produktes XIII wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid, 25 ccm Eisessig und 1.5 g Zinkchlorid cyclisiert, indem die Mischung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wurde. Danach wurde die erkaltete Lösung mit 50 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure behandelt. Der Kolbeninhalt wurde weitere 1½ Stdn. gekocht und die Lösung auf dem Wasserbad bei 5 Torr eingedampft. Der feste Rückstand wurde mit 100 ccm 5-proz. Natronlauge 40 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz wurde schließlich bei 200^o/0.05 Torr sublimiert und schmolz danach bei 237.5–241.5^o; Ausb. 2.08 g (57%). Das so erhaltene cyclische Keton XIV wurde direkt für die Grignard-Reaktion verwandt.

Eine Lösung von 1.9 g des Ketons XIV in 150 ccm Benzol wurde zu einer Grignard-Lösung gegeben, die aus 2.4 g Magnesium und 14 g Methyljodid in 150 ccm absol. Äther bereitet war. Die Mischung wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen in 200 ccm 10-proz. Schwefelsäure gegossen. Nach Trennung der Phasen und nach Extrahieren der wäßr. Schicht mit Äther wurden die vereinigten Lösungsmittel verdampft. Das Produkt sublimierte bei 220^o/0.005 Torr und schmolz danach bei 114 bis 120^o; Ausb. 1.75 g. Das gelbe Material wurde mit 0.2 g 10-proz. Palladium-Kohle 1 Stde. auf 250^o erhitzt. Nach Lösen in Benzol wurde filtriert und das Benzol verdampft. Der Rückstand sublimierte bei 200^o/0.005 Torr und wog 1.13 g (60%). Nach 4maligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol enthielt die Verbindung noch immer eine Verunreinigung. Die Substanz wurde in 50 ccm Benzol gelöst und an einer Säule von 60 cm Aluminiumoxyd chromatographiert, das mit verd. Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen und danach getrocknet worden war. Die Säule wurde mit 150 ccm Benzol eluiert und vier Fraktionen von je 50 ccm eingedampft. Der Rückstand des ersten Kölbchens wurde aus Äthanol unkristallisiert, wonach glänzende, weiße Kristalle des 3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (VII) anfielen, die bei 134.5–136^o schmolzen.

$C_{19}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.65 H 7.35 Gef. C 92.75 H 7.24

II.) Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{18}$ aus *hetero*-Sterinphenol (von K. H. Menzel)

Hydrierung des *hetero*-Sterinphenols: 5 g *hetero*-Sterinphenol wurden in einer Schüttelente mit 100 ccm Eisessig und 500 mg Platinoxid-Katalysator versetzt, ohne daß hierbei alles in Lösung ging. Es wurde bei 50–60^o hydriert; bei dieser Temperatur war alles Sterinphenol in Lösung gegangen. Die Hydrierung verlief zuerst gut; die Hälfte der benötigten Wasserstoffmenge wurde in 2 Stdn. aufgenommen, während zur Aufnahme des Restes ein ganzer Tag erforderlich war. Nach Beendigung der Hydrierung wurde vom Katalysator abdekantiert und durch eine Glasfritte filtriert. Der Eisessig wurde i. Vak. größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit dem restlichen Eisessig in Wasser gegossen und das hydrierte Sterinphenol durch dreimaliges Ausäthern in Äther aufnehmen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser, dann mit Soda-Lösung und anschließend noch zweimal mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet; der Äther wurde abgedampft. Es verblieben 4.9 g eines farblosen Öles. Da bei der Hydrierung acht Isomere entstehen können, konnte kein kristallines Produkt erwartet werden. Das Öl wurde in diesem Zustand zur Selen-Dehydrierung verwendet.

3'.8-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren(VII) durch Selen-Dehydrierung des hydrierten *hetero*-Sterinphenols: Zur Selen-Dehydrierung wurden 7.5 g hydriertes *hetero*-Sterinphenol mit 12 g gepulvertem, grauem Selen in einem 50-cm-Kölbchen sorgfältig gemischt. Das Kölbchen war mit einem Steigrohr verbunden, das oben rechtwinklig abgelenkt war und zu einem mit Chlorkalk gefüllten Absorptionsturm führte, der den Selenwasserstoff zu elementarem Selen oxydierte. Ferner tauchte es in ein Metallbad ein, dessen Temperatur durch ein Kontaktthermometer mit Relais gesteuert wurde. Das Metallbad heizte man mit einer elektrischen Kochplatte. Das Substanzgemisch wurde in dem Metallbad innerhalb von 2 Stdn. auf 300^o erhitzt. Die Temperatur wurde im Reaktionsgemisch gemessen und differierte mit der Temperatur am Kontaktthermometer ungefähr um 15^o. Es wurde 12 Stdn. auf 300^o gehalten und dann weitere 22 Stdn. auf 325–335^o. Nach dem Erkalten erhielt man ein zähes, dunkles Öl,

in welchem sich das überschüss. Selen als fester Schmelzkuchen abgesetzt hatte. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit wasserfreiem Benzol mehrmals unter Rückfluß extrahiert und heiß filtriert; die tief dunkelrote Lösung fluorescierte grün. Das Benzol wurde i. Vak. abdestilliert und der dunkelrote Rückstand im Kugelrohr bei 145–180°/0.0004 Torr destilliert. Es destillierten 1.9 g eines hellgelben Öles über, das beim Erkalten kristallin erstarrte. Ein zweiter, ebenso behandelter Ansatz ergab 2 g Rohkristallisat.

Aus den vereinigten 3.9 g Substanz wurde ein Pikrat dargestellt. Dazu wurde das Produkt zusammen mit 4 g Pikrinsäure in trockenem Benzol gelöst, die rubinrote Lösung etwas eingengt und noch heiß mit der 4–5fachen Menge kalten Petroläthers versetzt, wobei das Pikrat in rotbraunen, schuppigen Kristallen ausfiel. Nach 2stdg. Stehenlassen im Firschrank wurde abfiltriert und zweimal mit eiskaltem Petroläther gewaschen. Hierbei fielen 5.2 g Rohpikrat an, die durch Filtration der benzolischen Lösung über Aluminiumoxyd zerlegt wurden. Man erhielt eine gelbe, fluoreszierende Lösung, die nach Abdampfen des Lösungsmittels 2.05 g gelbe Kristalle hinterließ. Mit einem 10-proz. Überschuß an Pikrinsäure wurde hiervon wiederum das Pikrat dargestellt; Ausb. 2.4 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol verblieben 980.6 mg hellbraunes Pikrat, das bei 138° schmolz. Dieses Pikrat wurde wieder durch Filtrieren über Aluminiumoxyd zerlegt und ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 460 mg noch immer nicht ganz reinen Kohlenwasserstoff. Dieser wurde im Kugelrohr bei 160–180°/0.01 Torr destilliert. Es gingen hierbei 250 mg eines hellen Öls über, das beim Erkalten in kristallinen Nadeln erstarrte. Diese wurden wiederum in das Pikrat verwandelt, wobei jetzt 488.8 mg orangefarbenes Produkt vom Schmp. 139–140° auskristallisierten. Das Pikrat des synthet. dargestellten Kohlenwasserstoffs ist gelb und schmilzt bei 144°. Umkristallisation des Pikrats aus Äthanol lieferte 342.5 mg orangefarbene Kristalle vom Schmp. 142.5°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol ergab 290.4 mg eines orangegelben Präparats, das bei 143° schmolz. Der Misch-Schmp. mit dem synthet. Pikrat lag bei 143.4° und zeigte somit keine Schmp.-Erniedrigung. Nach Zerlegung des Pikrats wurden 152.3 mg Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ erhalten, die aus Äthanol umkristallisiert 100 mg farbloser Nadeln vom Schmp. 134° ergaben. Die Ausbeute an Rohprodukt nach der Zerlegung des ersten Pikrats betrug 21%; an Reinprodukt wurde 1% erhalten.

Der Schmelzpunkt des synthet. dargestellten Kohlenwasserstoffs lag bei 134.5°, der Misch-Schmelzpunkt mit obigem Produkt bei 134°. Von beiden Stoffen wurden die UV-Absorptionsspektren aufgenommen, die sich als völlig identisch erwiesen. Die Spektren zeigten vier Maxima, wobei das Hauptmaximum bei 264 μ , ϵ = 64 700, lag.

95. Kurt Heyns und Claus Kelch: Eine Synthese der Phenol-β-d-glucuronsäure

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 2. Februar 1953)

Es wird eine Synthese von Phenol-β-d-glucuronid, ausgehend von d-Glucuron, über den 1-Brom-triacetyl-α-d-glucuronsäure-methylester, beschrieben.

Fast alle bisher beschriebenen Glucuronide (richtiger Glucuronoside) sind auf biologischem Wege erhalten worden, indem das Aglucon an Hunde oder Kaninchen verfüttert und das durch glucosidische Bindung an Glucuronsäure erhaltene Glucuronid aus dem Harn isoliert wurde. Es ist auch möglich, daß hierbei zunächst Bildung des Glucosids erfolgt, das dann am C⁶ zum Glucuronid oxydiert wird. Dieses Verfahren, das bislang auch zugleich der einzig gangbare Umweg zur Gewinnung von Glucuronsäure war, ist umständlich und kostspielig.

Erst in den letzten Jahren sind leistungsfähige chemische Verfahren bekannt geworden, nach denen eine Gewinnung von Glucuronsäure vor allem durch katalytische Oxydation