

227. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide.11. Mitteilung¹⁾.**Zur Lage der Carboxyl-Gruppe in der Cassansäure**von **B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner** und **L. Ruzicka.**

(20. VI. 49.)

In der 8. Mitteilung dieser Reihe²⁾ haben wir über Versuche zur Bestimmung der Lage der Carboxyl-Gruppe in der Cassansäure berichtet. Wir erbrachten damals den Beweis, dass die hypothetische Cassansäure-Formel I³⁾ nicht richtig sein kann, indem wir das Carboxyl in eine Isopropyl-Gruppe überführten und das Produkt dehydrierten. Das so erhaltene homologe Phenanthren C₂₀H₂₂ erwies sich als verschieden vom synthetisch hergestellten 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren (VII), das auf Grund der Cassansäure-Formel I hätte entstehen sollen.

Das Problem der Lage der Carboxyl-Gruppe blieb damit weiterhin ungelöst, und es schien uns interessant, zu untersuchen, ob eine Entscheidung über die Natur und die Lage der Substituenten im Dehydrierungskohlenwasserstoff C₂₀H₂₂ auf spektroskopischem Wege zu treffen wäre. Zu diesem Zweck wurden die UV.-Spektren einiger Alkyl-phenanthrene aufgenommen⁴⁾ und mit dem Spektrum des Dehydrierungsproduktes verglichen.

In Figur 1 und in Tabelle 1 sind die Spektren des Dehydrierungsproduktes C₂₀H₂₂, des 1,2,8-Trimethyl-phenanthrens (VIII) und des 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthrens (VII) zusammengestellt. Die Spektren wurden in Petroläther aufgenommen⁵⁾.

Aus dem Vergleich ergibt sich, dass im Kohlenwasserstoff C₂₀H₂₂ aus „Isopropyl-nor-cassen“ sehr wahrscheinlich kein tetrasubstituiertes, sondern ein trisubstituiertes Phenanthren, und zwar vermutlich ein 1,2,8-Trialkyl-phenanthren vorliegt. Über die Grösse der Substituenten kann auf Grund der Spektren keine Aussage gemacht werden. Man darf immerhin aus der spektroskopischen Untersuchung den wichtigen Schluss ziehen, dass die Carboxyl-Gruppe der Cassan-

¹⁾ Letzte Mitteilungen dieser Reihe: 8. Mitt., *Helv.* **28**, 1038 (1945); 9. Mitt., *Exper.* **1**, 160 (1945); 10. Mitt., *Exper.* **4**, 430 (1948).

²⁾ *L. Ruzicka, B. G. Engel, A. Ronco und K. Berse*, *Helv.* **28**, 1038 (1945).

³⁾ *L. Ruzicka, G. Dalma und W. E. Scott*, *Helv.* **24**, 179E (1941).

⁴⁾ Vgl. die nachstehende Abhandlung von *E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner*, *Helv.* **32**, 1723 (1949), in welcher eine eingehende Besprechung der Resultate dieser spektroskopischen Untersuchung zu finden ist.

⁵⁾ Vgl. *E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner*, l. c.

säure sich nicht am Ring (etwa wie in der Formel I angegeben), sondern an einer Seitenkette befinden dürfte.

Tabelle 1.
Absorptionsmaxima.

Phenanthrene	1. Gruppe*)					2. Gruppe			3. Gruppe	
	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
1,2,8-Trimethyl-(VIII) $m\mu$	—	—	338	—	(320)**)	307	294	282	262	254
log ϵ	—	—	2,52	—	(2,60)	4,26	4,34	4,23	4,87	4,78
Dehydrierungsprodukt $m\mu$	—	—	338	—	(321)	307	294	283	263	255
$C_{20}H_{22}$ log ϵ	—	—	2,47	—	(2,58)	4,20	4,10	4,15	4,84	4,73
1,7,8-Trimethyl-2-iso- $m\mu$	356	—	340	—	324	308	295	285	264	(257)
propyl***)-(VII) log ϵ	2,25	—	2,62	—	2,62	4,19	4,12	4,19	4,84	(4,74)

*) Über die Einteilung der Absorptionsmaxima in drei Gruppen vgl. nachstehende Abhandlung von E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner, l. c.

**) Die Zahlen in Klammern bezeichnen Inflektionen.

***) 1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren besitzt ein praktisch identisches Spektrum.

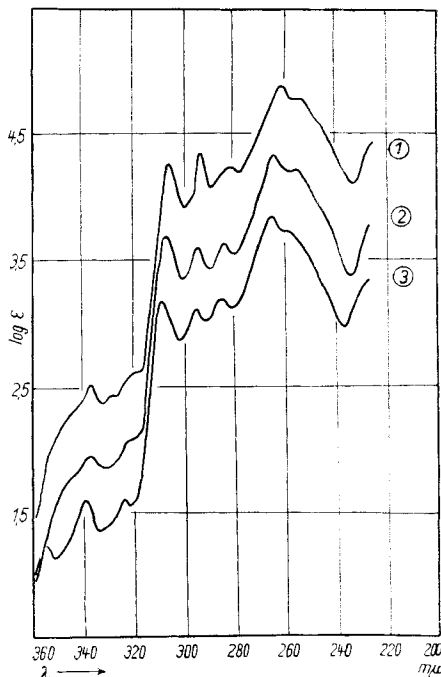


Fig. 1.

Die Spektren der einzelnen Phenanthrene sind gegeneinander um je eine halbe Einheit von log ϵ verschoben.

Kurve 1: 1,2,8-Trimethyl-phenanthren (VIII) [$\log \epsilon_1 = \log \epsilon$].

Kurve 2: Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ [$\log \epsilon_2 = 0,5 + \log \epsilon$].

Kurve 3: 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren (VII) [$\log \epsilon_3 = 1,0 + \log \epsilon$].

Für den spektroskopischen Vergleich haben wir folgende Alkylphenanthrene hergestellt: 2-Isopropyl- (II)¹⁾; 1-Methyl-2-isopropyl- (III); 1,2,7,8-Tetramethyl- (IV); 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl- (V); 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren (VI). In der Tabelle 2 sind die Schmelzpunkte dieser Phenanthrene und ihrer Derivate zusammengestellt; die UV.-Absorptionsspektren sind in der nachfolgenden Abhandlung diskutiert*).

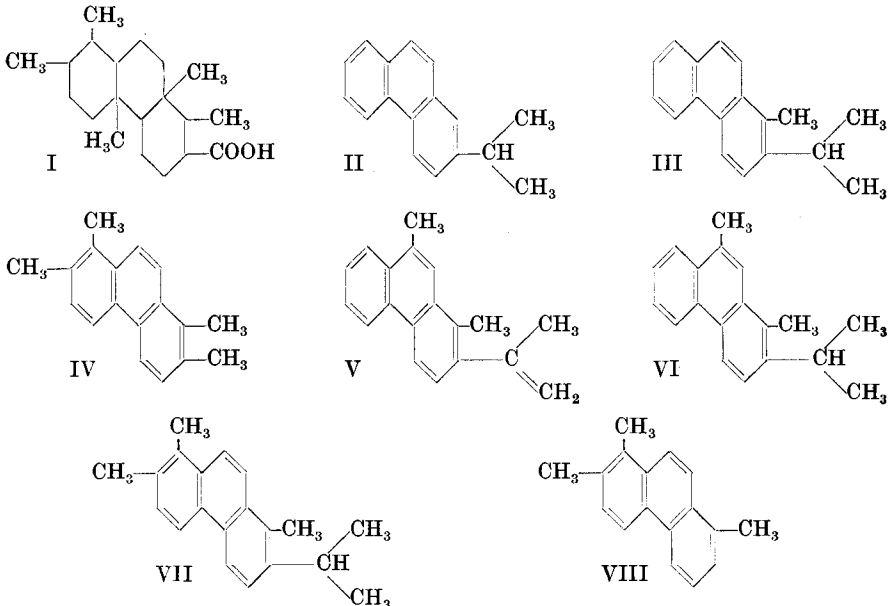
Tabelle 2.

Phenanthrene	Formel	K.-W. Smp.*)	Trinitrobenzolatl Smp.	Pikrat Smp.
2-Isopropyl-	(II)	54—55 ^{0**})	126,5—127,5 ⁰	—
1-Methyl-2-isopropyl-	(III)	112—113 ⁰	147—149 ⁰	143 ⁰
1,2,7,8-Tetramethyl-	(IV)	170—170,5 ⁰	209—210 ⁰	180—182 ⁰
1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-	(V)	98—99 ⁰	162—164 ⁰	—
1,9-Dimethyl-2-isopropyl-	(VI)	79—80 ⁰	150—152 ⁰	—
1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-***)	(VII)	129—130 ⁰	188—189 ⁰	—

*) Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Sie wurden in einer offenen Glaskapillare im Kupferblock bestimmt. In der nachstehenden Abhandlung von *E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner, l.c.*, sind die Schmelzpunkte nach *L. und A. Kofler, Mikromethoden, S. 78, Innsbruck 1948*, bestimmt worden; das erklärt die Abweichungen.

**) *R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, Soc. 1934, 460*, geben einen Smp. von 44—45⁰ an.

***) *L. Ruzicka, B. G. Engel, A. Ronco und K. Berse, Helv. 28, 1038 (1945)*.



¹⁾ Das 2-Isopropyl-phenanthren (II) ist schon von *R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick, Soc. 1934, 460*, hergestellt worden.

Für die Herstellung der Phenanthrene II und III wurde als Ausgangsprodukt das β -[1,2,3,4-Tetrahydro-naphtyl-(1)]-äthylbromid (IX)¹⁾ verwendet. Dieses wurde mit Isopropyl-malonester kondensiert²⁾ und das Reaktionsprodukt direkt verseift, decarboxyliert und zur γ -Naphtyl- α -isopropyl-buttersäure (X) dehydriert. Das Keton XI entstand aus der Säure X in sehr guter Ausbeute durch Behandlung mit Zinkchlorid in Eisessig-Acetanhydrid³⁾. Die Reduktion des Ketons XI nach *Clemmensen-Martin*⁴⁾ lieferte das 2-Isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XII), welches mit Palladiumkohle zum schon bekannten⁵⁾ 2-Isopropyl-phenanthren (II) dehydriert wurde.

Andererseits wurde das Keton XI mit Methyl-magnesiumbromid in Toluol zum 1-Methyl-2-isopropyl-3,4-dihydro-phenanthren (XIII) umgesetzt und letzteres mit Chloranil in Toluol-Lösung⁶⁾ zum 1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren (III) dehydriert.

Ein ähnlicher Weg führte, ausgehend vom β -[5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphtyl-(1)]-äthylbromid (XIV)⁷⁾, über die α -Methyl- γ -[5,6-dimethyl-naphtyl-(1)]-buttersäure (XV), das Keton XVI und das Tetramethyl-dihydro-phenanthren XVII, zum 1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren (IV).

Für die Darstellung des 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthrens (VI) versuchten wir, die Kondensation mit Isopropylmalonester zu umgehen. Wir gingen vom bekannten⁸⁾ 1-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XVIII) aus und setzten es mit Oxalsäure-dimethylester nach *Bachmann, Cole* und *Wilds*⁹⁾ zum entsprechenden Glyoxylsäureester-Derivat XIX um. Die Kohlenoxyd-Abspaltung verlief sehr glatt, und der β -Ketoester XX wurde in sehr guter Ausbeute erhalten. Die folgende Stufe aber, die Reaktion des Ketoesters XX mit Methyl-magnesiumbromid in Anisol-Lösung, ergab schlechte Resultate; es erwies sich als sehr schwer, den gewünschten Kohlenwasserstoff XXI aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Es gelang jedoch, durch Dehydrierung das 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenan-

¹⁾ *J. v. Braun* und *J. Reutter*, *B.* **59**, 1926 (1926).

²⁾ *V. H. Wallingford*, *M. A. Thorpe* und *A. H. Homeyer*, *Am. Soc.* **64**, 580 (1942); vgl. *L. Ruzicka*, *B. G. Engel*, *A. Ronco* und *K. Berse*, *Helv.* **28**, 1038 (1945).

³⁾ *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*, *Am. Soc.* **59**, 1032 (1937).

⁴⁾ *E. L. Martin*, *Am. Soc.* **58**, 1438 (1936); vgl. *Organic Reactions*, Vol. I, p. 166 (1942).

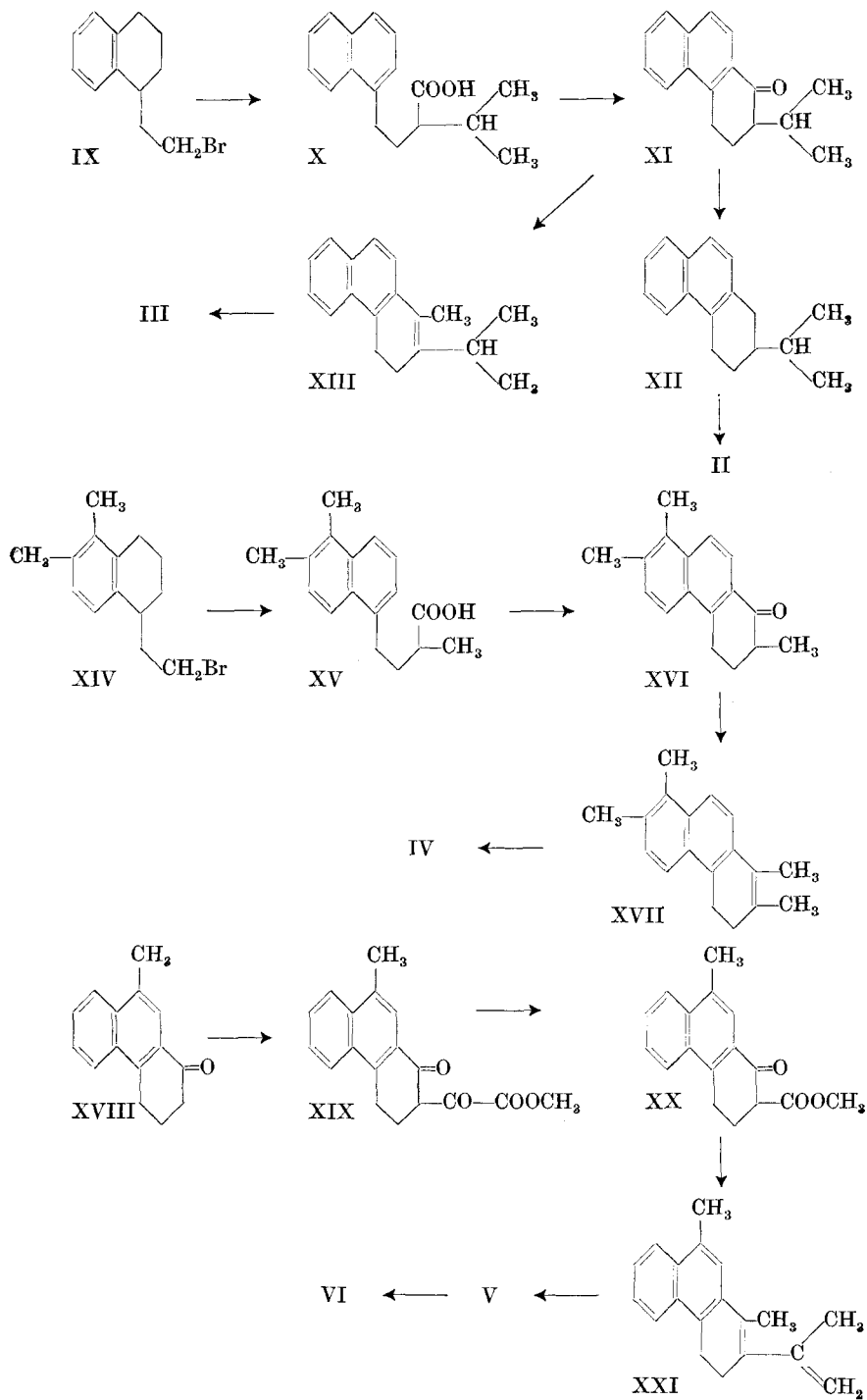
⁵⁾ *R. D. Haworth*, *C. R. Mavin* und *G. Sheldrick*, *Soc.* **1934**, 460.

⁶⁾ *R. T. Arnolds* und *C. J. Collins*, *Am. Soc.* **61**, 1407 (1939); *R. T. Arnolds*, *C. J. Collins* und *Wm. Zenk*, *Am. Soc.* **62**, 983 (1940).

⁷⁾ *L. Ruzicka* und *K. Hofmann*, *Helv.* **22**, 133 (1939); vgl. *A. Ronco*, *Diss. ETH.* Zürich 1945.

⁸⁾ *R. D. Haworth* und *C. R. Mavin*, *Soc.* **1932**, 2721.

⁹⁾ *W. E. Bachmann*, *W. Cole* und *A. L. Wilds*, *Am. Soc.* **62**, 831 (1940); *W. E. Bachmann* und *A. L. Wilds*, *Am. Soc.* **62**, 2085 (1940).



thren (V) und daraus durch Hydrierung das 1,9-Dimethyl-2-isopropylphenanthren (VI) in reiner Form zu erhalten.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

$[\gamma$ -Naphthyl-(1)]- α -isopropyl-buttersäure (X).

3,30 g β -[1,2,3,4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthylbromid (IX)²⁾ wurden nach der Vorschrift von *Wallingford, Thorpe* und *Homeyer*³⁾ mit Natrium-isopropylmalonester (hergestellt aus 3,36 g Isopropylmalonester und 0,382 g Natrium) in 11 cm³ Diäthylcarbonat kondensiert und der erhaltene disubstituierte Malonester durch Kochen mit 7,0 g Kalilauge in 20 cm³ Alkohol und 3,5 cm³ Wasser verseift. Die übliche Aufarbeitung ergab 3,10 g rohe Disäure, welche im Vakuum bei 180—185° decarboxyliert und anschliessend bei 0,06 mm destilliert wurde. Die Ausbeute an γ -[1,2,3,4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]- α -isopropyl-buttersäure vom Sdp. _{0,06} 155° betrug 1,80 g oder 50% der Theorie (auf Bromid bezogen).

Die Säure wurde nicht analysiert, sondern direkt in Portionen dehydriert. 800 mg wurden zu diesem Zweck mit 120 mg 15-proz. Palladiumkohle⁴⁾ 2 Stunden auf 260—270° und nach Zugabe von weiteren 120 mg Katalysator noch 1 Stunde auf 310—320° erhitzt. Die Gasentwicklung betrug 121 cm³ (0°, 760 mm) oder 80% der Theorie. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen und in neutrale und saure Anteile wie üblich getrennt. Man erhielt 120 mg Neutralprodukte und 620 mg Säure X (79% der Theorie), welche bei 60° unscharf schmolz. Eine Probe wurde im Hochvakuum destilliert und ging bei 165—166° unter 0,02 mm Druck über. Das Destillat vom Smp. 70—71° wurde analysiert.

3,932 mg Subst. gaben 11,466 mg CO₂ und 2,789 mg H₂O
C₁₇H₂₀O₂ Ber. C 79,65 H 7,86% Gef. C 79,58 H 7,93%

1-Oxo-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XI).

Die Säure X wurde nach der Vorschrift von *Fieser* und *Hershberg*⁵⁾ cyclisiert. Aus 1,47 g Säure erhielten wir in 90-proz. Ausbeute das gewünschte Keton XI. Es schmolz bei 86—88° nach Umkrystallisation aus Aceton-Wasser. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,716 mg Subst. gaben 11,651 mg CO₂ und 2,514 mg H₂O
C₁₇H₁₈O Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,56 H 7,57%

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das Derivat krystallisierte aus Essigester-Alkohol in orangeroten Nadeln und schmolz bei 240—242°.

1,749 mg Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (21°, 716 mm)
C₂₃H₂₂O₄N₄ Ber. N 13,39% Gef. N 13,57%

2-Isopropyl-phenanthren (II)⁶⁾.

Das Keton XI wurde nach *Clemmensen-Martin*⁷⁾ reduziert und der so erhaltene Kohlenwasserstoff mit 30-proz. Palladiumkohle dehydriert. Das rohe Dehydrierungs-

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ *J. v. Braun* und *J. Reutter*, B. **59**, 1926 (1926).

³⁾ *V. H. Wallingford, M. A. Thorpe* und *A. H. Homeyer*, Am. Soc. **64**, 580 (1942); vgl. *L. Ruzicka, B. G. Engel, A. Ronco* und *K. Berse*, Helv. **28**, 1038 (1945).

⁴⁾ *O. Diels* und *W. Gädke*, B. **58**, 1232 (1925).

⁵⁾ *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*, Am. Soc. **59**, 1032 (1937).

⁶⁾ Vgl. *R. D. Haworth, C. R. Mavin* und *G. Sheldrick*, Soc. **1934**, 460. Der Smp. des Kohlenwasserstoffs ist dort mit 44—45° angegeben.

⁷⁾ *E. L. Martin*, Am. Soc. **58**, 1438 (1936); vgl. *Organic Reactions*, Vol. 1, p. 166 (1942).

produkt wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert und über das Trinitrobenzolat gereinigt. Die Zerlegung der Additionsverbindung erfolgte mittels Filtration durch Aluminiumoxyd. Das reine 2-Isopropyl-phenanthren (II) kristallisierte aus Methanol in feinen Blättchen vom Smp. 54—55°¹⁾. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,716 mg Subst. gaben 12,594 mg CO₂ und 2,436 mg H₂O
 C₁₇H₁₆ Ber. C 92,68 H 7,32% Gef. C 92,49 H 7,34%

Trinitrobenzolat. Feine, kanariengelbe Nadelchen aus Methanol; Smp. 126,5—127,5°.

3,798 mg Subst. gaben 8,865 mg CO₂ und 1,438 mg H₂O
 3,163 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N₂ (20°, 730 mm)
 C₂₃H₁₉O₆N₃ Ber. C 63,73 H 4,42 N 9,70%
 Gef. ,, 63,70 ,, 4,24 ,, 9,66%

1-Methyl-2-isopropyl-3,4-dihydro-phenanthren (XIII).

210 mg des Ketons XI wurden in 20 cm³ Toluol gelöst und zu einer Methyl-magnesiumjodid-Lösung in Äther (hergestellt aus 220 mg Magnesiumspänen und 1,5 g Methyljodid) zuge tropft. Der Äther wurde durch den Kühler abgedampft, das Reaktionsgemisch 1 Stunde gekocht und dann wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (210 mg) wurde durch 4stündiges Kochen in 100-proz. Ameisensäure dehydriert und der so erhaltene Kohlenwasserstoff im Hochvakuum bei 160—170° destilliert. Das kristalline Destillat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äther-Methanol bei 80°. Es wurde im Hochvakuum sublimiert und analysiert.

3,638 mg Subst. gaben 12,191 mg CO₂ und 2,779 mg H₂O
 C₁₈H₂₀ Ber. C 91,46 H 8,53% Gef. C 91,47 H 8,54%

Trinitrobenzolat. Orangerote Nadeln aus Methanol; Smp. 126—127°.

3,856 mg Subst. gaben 9,070 mg CO₂ und 1,731 mg H₂O
 3,076 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (19°, 710 mm)
 C₂₄H₂₃O₆N₃ Ber. C 64,13 H 5,16 N 9,35%
 Gef. ,, 64,19 ,, 5,03 ,, 9,48%

1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren (III).

170 mg Kohlenwasserstoff XIII wurden in 10 cm³ Toluol gelöst und durch 40stündiges Kochen mit 220 mg Chloranil dehydriert²⁾. Das Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther versetzt und durch Aluminiumoxyd filtriert. Das Eluat (160 mg) wurde über das Trinitrobenzolat gereinigt. Das reine 1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren (III), erhalten durch Zerlegung des Trinitrobenzolates an Aluminiumoxyd, schmolz bei 112 bis 113°. Es wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 100° sublimiert.

3,828 mg Subst. gaben 12,938 mg CO₂ und 2,684 mg H₂O
 C₁₈H₁₈ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,24 H 7,85%

Trinitrobenzolat. Kanariengelbe, verfilzte Nadeln aus Methanol, die zwischen 147 und 149° schmelzen.

3,742 mg Subst. gaben 8,843 mg CO₂ und 1,552 mg H₂O
 3,238 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N₂ (19°, 707 mm)
 C₂₄H₂₁O₆N₃ Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39%
 Gef. ,, 64,49 ,, 4,64 ,, 9,47%

¹⁾ Vgl. R. D. Haworth, C. R. Mavin, G. Sheldrick, Soc. 1934, 460. Der Smp. des Kohlenwasserstoffs ist dort mit 44—45° angegeben.

²⁾ R. T. Arnold und C. J. Collins, Am. Soc. 61, 1407 (1939); R. T. Arnold, C. J. Collins und Wm. Zenk, Am. Soc. 62, 983 (1940).

Pikrat. Gelbe Nadeln aus Alkohol oder Methanol; Smp. 143°.

3,242 mg Subst. gaben 7,393 mg CO₂ und 1,354 mg H₂O
 C₂₄H₂₁O₇N₃ Ber. C 62,20 H 4,57% Gef. C 62,23 H 4,67%

γ -[5,6-Dimethylnaphtyl-(1)]- α -methyl-buttersäure (XV)¹.

4,03 g β -[5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphtyl-(1)]-äthylbromid (XIV)² wurden in absolutem Benzol unter Rühren mit Natrium-methylmalonester (hergestellt aus 0,49 g Natrium und 3,90 g Methylmalonester) kondensiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2,71 g γ -[5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphtyl-(1)]- α -methyl-buttersäure (Sdp._{0,15} 157—158°), welche nicht krystallisiert werden konnten. Die Säure wurde direkt mit 10-proz. Palladiumkohle bei 280° dehydriert. 4,90 g Tetrahydro-säure lieferten 4,09 g krystallisiertes Dehydrierungsprodukt XV. Das Analysenpräparat wurde aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 90° sublimiert und schmolz bei 97°.

3,802 mg Subst. gaben 11,101 mg CO₂ und 2,675 mg H₂O
 C₁₇H₂₀O₂ Ber. C 79,65 H 7,86% Gef. C 79,68 H 7,87%

1,2,7-Trimethyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-phenanthren (XVI).

0,70 g Säure XV wurden mit Zinkchlorid in Eisessig-Acetanhydrid³) cyclisiert. Die Ausbeute an Keton XVI betrug 0,63 g. Das Produkt wurde zur Analyse zweimal im Hochvakuum sublimiert und schmolz bei 111°.

3,718 mg Subst. gaben 11,660 mg CO₂ und 2,523 mg H₂O
 C₁₇H₁₈O Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,58 H 7,59%

1,2,7,8-Tetramethyl-3,4-dihydro-phenanthren (XVII).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus 1,30 g obigem Keton XVI durch Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid (aus 1,32 g Magnesium) in Toluol-Lösung hergestellt. Das Rohprodukt wog 1,30 g und wurde zur Analyse zuerst aus Aceton umkrystallisiert und dann im Hochvakuum sublimiert. Die analysenreine Substanz schmolz bei 135—137°.

3,753 mg Subst. gaben 12,572 mg CO₂ und 2,920 mg H₂O
 C₁₈H₂₀ Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,43 H 8,71%

1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthren (IV).

900 mg der Dihydro-Verbindung XVII wurden mit 300 mg Palladiumkohle bei 300° dehydriert. Man erhielt 720 mg Krystalle, die nach dreimaliger Sublimation im Hochvakuum bei 170—170,5° konstant schmolzen.

3,628 mg Subst. gaben 12,268 mg CO₂ und 2,514 mg H₂O
 C₁₈H₁₈ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,28 H 7,75%

Trinitrobenzolat. Kanariengelbe Nadeln aus Chloroform-Alkohol; Smp. 209—210°.

3,711 mg Subst. gaben 8,740 mg CO₂ und 1,523 mg H₂O
 3,252 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (16°, 722 mm)
 C₂₄H₂₁O₆N₃ Ber. C 64,32 H 4,73 N 9,39%
 Gef. ,, 64,28 ,, 4,59 ,, 9,18%

Pikrat. Orangerote Nadeln aus Alkohol; Smp. 180—182°.

3,789 mg Subst. gaben 8,644 mg CO₂ und 1,582 mg H₂O
 3,170 mg Subst. gaben 0,255 cm³ N₂ (15°, 725 mm)
 C₂₄H₂₁O₇N₃ Ber. C 62,20 H 4,57 N 9,07%
 Gef. ,, 62,26 ,, 4,67 ,, 9,10%

¹) Die Synthese des 1,2,7,8-Tetramethyl-phenanthrens ist von Hrn. R. Linder mit-bearbeitet worden.

²) L. Ruzicka und K. Hofmann, Helv. **22**, 133 (1939); vgl. A. Ronco, Diss. ETH., Zürich 1945.

³) L. F. Fieser und E. B. Hershberg, l. c.

Chinon. Aus 350 mg Kohlenwasserstoff und 450 mg Chromtrioxyd durch 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad; rotbraune Nadeln aus Alkohol; Smp. 233–235°.

3,862 mg Subst. gaben 11,567 mg CO₂ und 2,144 mg H₂O
 C₁₈H₁₆O₂ Ber. C 81,79 H 6,10 Gef. C 81,74 H 6,21%

Chinoxalin. Aus 40 mg Chinon und 32 mg o-Phenylendiamin durch Kochen in Eisessig während 10 Minuten; gelbliche Nadeln aus Chloroform-Alkohol; Smp. 146°.

3,682 mg Subst. gaben 11,516 mg CO₂ und 1,899 mg H₂O
 3,118 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N₂ (15°, 729 mm)
 C₂₄H₂₀N₂ Ber. C 85,68 H 5,99 N 8,33%
 Gef. „ 85,35 „ 5,77 „ 8,49%

1-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthryl-(2)-glyoxylsäure-methylester (XIX).

Das Produkt wurde durch Kondensation des 1-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthrens (XVIII)¹⁾ mit Oxalsäure-dimethylester nach der Vorschrift von *Bachmann, Cole* und *Wilds*²⁾ hergestellt. Aus 7,40 g Ausgangsprodukt wurden 9,05 g Glyoxylsäure-derivat XIX erhalten. Letzteres krystallisierte aus Aceton-Methanol in langen gelblichen Nadeln vom Smp. 116–117°.

3,660 mg Subst. gaben 9,719 mg CO₂ und 1,810 mg H₂O
 C₁₈H₁₆O₄ Ber. C 72,96 H 5,44% Gef. C 72,47 H 5,53%

1-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-2-carbonsäure-methylester (XX).

Die Abspaltung von Kohlenoxyd nach *Bachmann, Cole* und *Wilds*²⁾ aus der Verbindung XIX verlief in 85-proz. Ausbeute. Der β -Ketoester XX krystallisiert aus Aceton-Methanol in verfilzten Nadeln, die bei 128–129° schmelzen. Es wurde ein Analysenpräparat im Hochvakuum bei 125° sublimiert.

3,732 mg Subst. gaben 10,392 mg CO₂ und 1,983 mg H₂O
 C₁₇H₁₆O₃ Ber. C 76,10 H 6,02% Gef. C 75,99 H 5,95%

Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf XX: 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-3,4-dihydro-phenanthren (XXI).

2,00 g des β -Ketoesters XX wurden in 150 cm³ Anisol gelöst und zu einer Methylmagnesiumbromid-Lösung in Äther (hergestellt aus 5,20 g Magnesiumspänen und 25 g Methylbromid) zusetropft. Das Gemisch wurde nach Abdampfen des Äthers 30 Minuten auf 190° erhitzt. Dann wurde das Anisol abdestilliert und der Rückstand mit Eis und Salzsäure gespalten und wie üblich aufgearbeitet. Das neutrale Produkt wurde im Hochvakuum destilliert und ging bei einer Badtemperatur von 180–195° unter 0,02 mm Druck vollständig über. Das ölige Destillat (1,67 g) wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther liessen sich 1,42 g Substanz eluieren, welche nicht krystallisiert werden konnten. Aus einer kleinen Probe wurde ein Trinitrobenzolat hergestellt. Es krystallisierte aus Methanol in orangeroten Nadeln und schmolz bei 136–137°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,682 mg Subst. gaben 8,758 mg CO₂ und 1,613 mg H₂O
 C₂₅H₂₃O₆N₃ Ber. C 65,07 H 5,02% Gef. C 64,91 H 4,90%

Auf Grund der orangeroten Farbe des Trinitrobenzolates und dessen Analyse sowie der Dehydrierungsergebnisse (siehe unten) dürfte das Produkt das 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-3,4-dihydro-phenanthren (XXI) sein.

¹⁾ R. D. Haworth und C. R. Mavin, Soc. 1932, 2721.

²⁾ W. E. Bachmann, W. Cole und A. L. Wilds, Am. Soc. 62, 831 (1940); W. E. Bachmann und A. L. Wilds, Am. Soc. 62, 2085 (1940).

1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-phenanthren (V).

1,40 g des obigen Produktes wurden in Toluol-Lösung mit Chloranil dehydriert¹⁾. Das Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther verdünnt und chromatographiert. Zuerst wurden 520 mg öliges Eluat, dann 330 mg Krystalle und zum Schluss 300 mg amorphe Substanz erhalten.

Die mittleren, krystallinen Fraktionen wurden aus Methanol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert. Der reine Kohlenwasserstoff V schmolz bei 98—99°.

3,602 mg Subst. gaben 12,220 mg CO₂ und 2,386 mg H₂O
 C₁₉H₁₈ Ber. C 92,64 H 7,36% Gef. C 92,58 H 7,41%

Trinitrobenzolat. Gelbe Nadeln aus Methanol; Smp. 162—164°.

3,796 mg Subst. gaben 9,114 mg CO₂ und 1,535 mg H₂O
 2,807 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N₂ (17°, 723 mm)
 C₂₅H₂₁O₆N₃ Ber. C 65,35 H 4,61 N 9,15%
 Gef. ,, 65,52 ,, 4,52 ,, 9,18%

1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren (VI).

20 mg des Kohlenwasserstoffes V wurden in Feinsprit mit 8 mg vorhydriertem Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 3,2 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm; theoretische Menge für 1 Mol. 3,1 cm³) wurde die Hydrierung unterbrochen. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte aus Äther-Methanol in feinen Nadeln vom Smp. 79—80°. Es wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 72° sublimiert.

3,679; 3,616 mg Subst. gaben 12,375; 12,153 mg CO₂ und 2,655; 2,593 mg H₂O
 C₁₉H₂₀ Ber. C 91,88 H 8,12% Gef. C 91,80; 91,72 H 8,08; 8,02%

Trinitrobenzolat. Kanariengelbe Nadeln aus Methanol; Smp. 150—152°.

3,746 mg Subst. gaben 8,924 mg CO₂ und 1,665 mg H₂O
 2,621 mg Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (17°, 723 mm)
 C₂₅H₂₃O₆N₃ Ber. C 65,07 H 5,02 N 9,11%
 Gef. ,, 65,01 ,, 4,97 ,, 9,27%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Durch Vergleich des Spektrums des Dehydrierungskohlenwasserstoffes C₂₀H₂₂ aus „Isopropyl-nor-cassen“ mit jenen einiger Alkyl-phenanthrene, konnte geschlossen werden, dass ein trisubstituiertes Phenanthren, möglicherweise ein 1,2,8-Trialkyl-phenanthren vorliegt.

2. Es werden die Synthesen folgender neuen Phenanthrene beschrieben: 1-Methyl-2-isopropyl-(III); 1,2,7,8-Tetramethyl-(IV); 1,9-Dimethyl-2-isopropenyl-(V); 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-(VI), und es wird eine neue Synthese des von R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick (Soc. 1934, 460) schon hergestellten 2-Isopropyl-phenanthrens (II) angeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ R. T. Arnold und Mitarbeiter, l. c.