

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, II. Mitteilung:¹

Synthese des 3-Methyl-, 4-Methyl- und 3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von ADOLF BUTENANDT, HEINZ DANNENBERG und DOROTHEE VON DRESLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

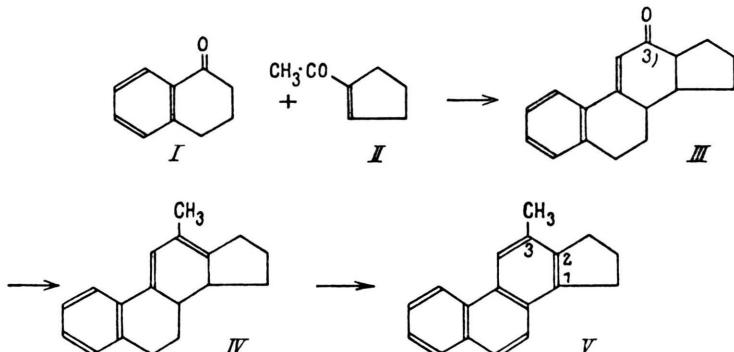
(Z. Naturforschg. 1, 153—156 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Beziehungen zwischen *cancerogenen Verbindungen und den Steroidhormonen*² haben wir unser Bemühen fortgesetzt, Methyl-Derivate des Cyclopenteno-phenanthrens darzustellen, um sie auf ihre physiologische Wirksamkeit prüfen zu können³. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese des 3- bzw. 4-Methyl- und des 3.4-Dimethylcyclopenteno-phenanthrens.

I. 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (V) verwenden

Setzt man das Keton III mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard um, so entsteht — über ein nicht faßbares Carbinol als Zwischenprodukt — der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{20}$ vom Schmp. 78—80°, dem wohl die Konstitution IV zuzuerteilen ist. Durch Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 300° in Kohlendioxyd-Atmosphäre läßt er sich in das gewünschte 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (V) überführen, das auf diesem Wege in einer Ausbeute von 30—40% aus dem Keton III darstellbar ist, in Blättchen vom Schmp. 86—87° krystallisiert und ein *Trinitrobenzolat* vom Schmp. 172 bis 173° liefert. Der Konstitution V entsprechend zeigt der Kohlenwasserstoff das Ultraviolettspektrum



deten wir das von R. Robinson⁴ und Mitarbeitern beschriebene Keton III, das bereits das Skelett des Cyclopenteno-phenanthrens enthält und in der 3-Stellung eine reaktionsfähige Carbonylgruppe trägt; es entsteht bei der Umsetzung von α -Tetralon (I) und Acetyl-cyclopenten (II) unter der Einwirkung von Natriumamid.

¹ 1. Mitteilg. A. Butenandt u. L. A. Suranyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 597 [1942].

² A. Butenandt, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **190**, 74 [1938]; Angew. Chem. **53**, 345 [1940].

des unsubstituierten 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens⁵; seine Struktur wird außerdem durch eine weiter unten beschriebene Darstellung auf anderem Wege gesichert.

³ Vergl. A. Butenandt, Chemie **56**, 221 [1943]; A. Butenandt u. L. A. Suranyi, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 597 [1942].

⁴ W. S. Rapson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1287; J. R. Hawthorne u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 763.

⁵ W. V. Mayneord u. E. M. F. Roe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **152**, 317 [1935].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

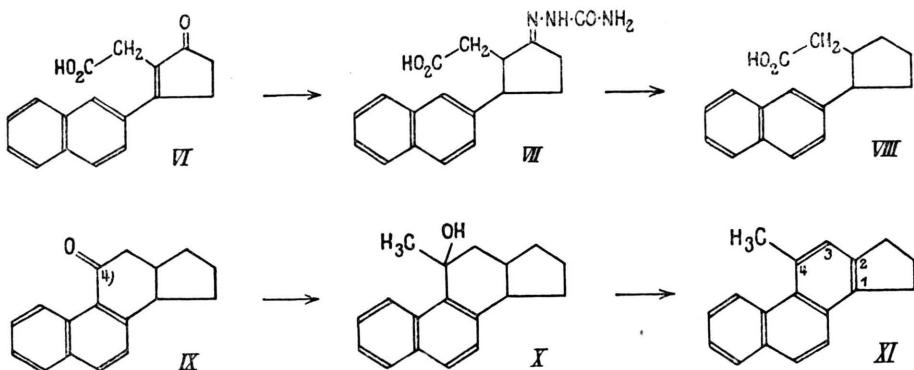
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

II. 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren

R. Robinson⁶ und Mitarbeiter haben, ausgehend von der β -Naphthyl-cyclopentenon-essigsäure (VI), durch partielle Hydrierung und Umsetzung mit Semicarbazid das Semicarbazon der β -Naphthyl-cyclopentanon-essigsäure (VII) dargestellt. Behandelt man dieses Semicarbazon mit Natriumäthylat bei 180°, so geht es in die bisher nicht krystallisiert erhaltene β -Naphthyl-cyclopenten-essigsäure (VIII) über, die über ihr Säure-

die blaue Fluoreszenz des Kohlenwasserstoffes in Benzin- oder Benzollösung.

Es wurde zunächst versucht, die Synthese des 4-Methylcyclopenteno-phenanthrens in Analogie zur oben beschriebenen Darstellung des 3-Methyl-Derivates durch Kondensation von α -Tetralon mit *Propionyl-cyclopenten* unter Einwirkung von Natriumamid durchzuführen. Eine Darstellungsvorschrift für das bisher unbekannte, in α, β -Stellung zur Carbonylgruppe substituierte Propionyl-cyclopenten ist im Versuchsteil wiedergegeben. Versuche seiner Kondensation mit α -Tetralon verliefen nicht in der gewünschten Richtung und wurden daher nicht näher verfolgt.



chlorid durch Behandlung mit Aluminiumchlorid oder vorteilhafter mit Zinn-tetrachlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° bzw. —10° in das 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (IX) vom Schmp. 120° übergeführt werden kann. Die Ausbeute beträgt bis zu 50%, bezogen auf das Semicarbazon VII. Das Keton IX liefert unter den üblichen Bedingungen kein Semicarbazon, was im Hinblick auf die Reaktionsträigkeit der entsprechenden 11-Oxo- bzw. Oxy-Verbindungen der Steroidreihe von Interesse ist.

Durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf die ätherische Lösung des Ketons IX und anschließende Dehydrierung des nicht isolierten Methyl-carbinols X mit Platin-Kohle bei 300—310° in Kohlendioxyd-Atmosphäre läßt sich das gesuchte 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XI) in guter Ausbeute darstellen. Es krystallisiert in Würfeln vom Schmp. 80—81°, zeigt ein dem Grundkohlenwasserstoff entsprechendes Absorptionsspektrum⁵ und liefert ein gut krystallisiertes *Trinitrobenzolat* vom Schmp. 162—163°. Bemerkenswert ist

III. 3,4-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren

Das vorstehend beschriebene Keton IX diente zugleich als Ausgangsmaterial für die Synthese des in 3- und 4-Stellung methylsubstituierten Cyclopenteno-phenanthrens.

Es zeigte sich, daß man das Keton IX auf 2 verschiedenen Wegen in α -Stellung zur Carbonylgruppe methylieren kann. Eine direkte Einführung einer Methylgruppe gelingt unter Einwirkung von Methyljodid auf das Kaliumsalz des Ketons; nach vorsichtiger Fraktionierung des Reaktionsproduktes durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd erhält man auf diesem Wege in einer Ausbeute von 45—50% ein 4-Oxo-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XII) vom Schmp. 86°, das ebenso wie das Ausgangsketon unter den üblichen Bedingungen kein Semicarbazon liefert.

Ein zweiter Weg zur Einführung der α -ständigen Methylgruppe verwendet in Anlehnung an Angaben von W. E. Bachmann⁷ und Mitarbeitern den Gly-

⁶ R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1390; A. Koebner u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1994.

⁷ W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Hills, J. Amer. chem. Soc. 62, 824, [1940].

oxylsäure-ester XIII vom Schmp. 158°, der durch Kondensation des Ketons IX mit Oxalsäure-dimethylester in Gegenwart von Natrium-methylat in einer Ausbeute von etwa 50% (neben unverändertem Ausgangsmaterial) entsteht. Erhitzt man ihn mit Glaspulver auf 180°, so erhält man unter Abspaltung von Kohlenoxyd den 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren-carbonsäure-3-methylester (XIV) vom Schmp. 150°. Die Umsetzung seiner Natriumverbindung mit Methyljodid liefert unter gleichzeitiger Verseifung und Decarboxylierung (über das nicht isolierbare Zwischenprodukt XV) in einer Ausbeute von 50% ein Methylketon XVI, das sich als stereoisomer zum Keton XII erwies, in das es durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (nicht aber unter Einwirkung von Säuren) übergeführt werden kann. Verseift man die ölichen Mutterlaugen, die bei der Umsetzung des Esters XIV mit Methyljodid anfallen, mit methylalkoholischer Kalilauge, so werden weitere 33% an Methylketon XII erhalten.

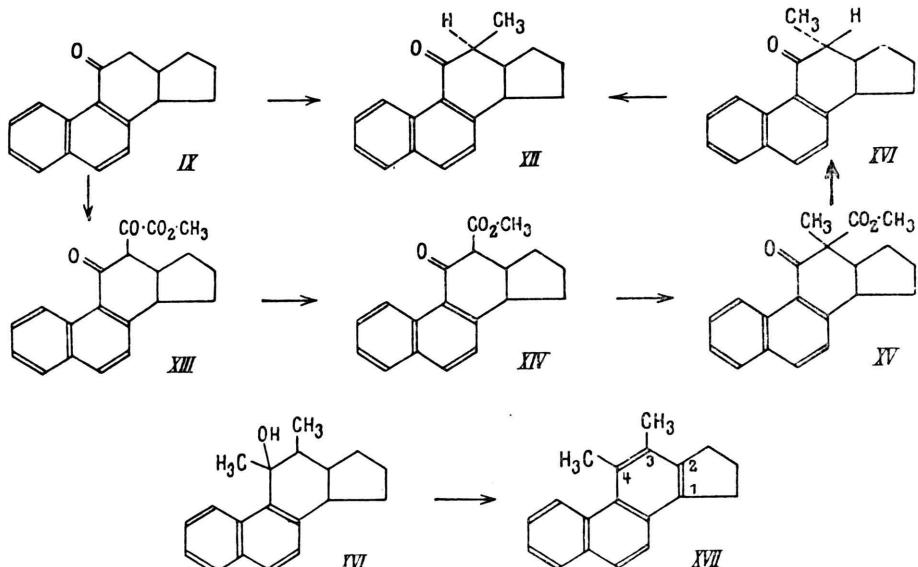
Reduziert man das Methylketon XII mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und dehydriert anschließend durch Erhitzen mit Platin-Kohle, so erhält man in einer Ausbeute von 40% das 3-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (V), das auf diese Weise unabhängig von dem oben beschriebenen Wege zugänglich geworden ist.

Setzt man das Methylketon XII mit Lithium-methyl um, so entsteht in glatter Reaktion zu 83% das 4-Oxy-3.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclo-

penteno-phenanthren (XVI) vom Schmp. 164°, das man nach Abspaltung von Wasser mit Phosphor-oxychlorid in Pyridin und anschließende Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 265° zu 30—40% in das 3.4-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XVII) überführen kann. Der Kohlenwasserstoff zeigt das Spektrum des Cyclopenteno-phenanthrens⁵, er schmilzt bei 106°, sein Trinitrobenzolat bei 148°.

IV. Physiologische Prüfung

Die vorstehend beschriebenen drei Methylhomologen des Cyclopenteno-phenanthrens befinden sich



thylketon XVI, das sich als stereoisomer zum Keton XII erwies, in das es durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (nicht aber unter Einwirkung von Säuren) übergeführt werden kann. Verseift man die ölichen Mutterlaugen, die bei der Umsetzung des Esters XIV mit Methyljodid anfallen, mit methylalkoholischer Kalilauge, so werden weitere 33% an Methylketon XII erhalten.

in physiologischer Prüfung auf cancerogene Wirkung⁸. Die Versuche sind *nicht abgeschlossen*, ihre Ergebnisse sollen später im Zusammenhang mit der Untersuchung weiterer Cyclopenteno-phenanthren-Derivate betrachtet werden. Nach den bisher vorliegenden Befunden kommt dem 4-Methyl-cyclopenteno-phenanthren (XI) wahrscheinlich eine äußerst geringe, dem 3.4-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren (XVII) eine mittlere cancerogene Wirksamkeit zu, was im Hinblick auf die in der Literatur⁹ beschriebene Wirksamkeit des 1.2.3.4-Tetramethyl-phenanthrens von besonderem Interesse erscheint.

⁸ Versuchstechnik: H. Friedrich-Freksa, Biol. Zbl. **60**, 498 [1940].

⁹ G. M. Badger, J. W. Cook, C. L. Martin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B, **131**, 170 [1942] (zitiert nach Chem. Zbl. **1943**, II, 31).

Beschreibung der Versuche

I. 3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (V)

200 mg *Magnesium* wurden mit 0,2 ccm *Methyljodid* in 5 ccm absol. *Äther* angeätzt, abfiltriert, mit 5 ccm *Äther* und 0,3 ccm *Methyljodid* und nach dem Einsetzen der Reaktion im Laufe 1/2 Stde. mit 340 mg *3-Oxo-1,2,3,9,10,11-hexahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren*³ (III) in 15 ccm absol. *Benzol* + 0,3 ccm *Methyljodid* versetzt. Die Mischung wurde 1 Stde. im Sieden gehalten, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Eis und verd. *Salzsäure* zersetzt und mit *Chloroform* ausgeschüttelt. Der Rückstand der *Chloroform*-Lösung (349,1 mg) wurde in *Benzin* gelöst, über *Aluminiumoxyd* chromatographiert und mit *Benzin*, *Benzol* und *Methanol* eluiert. Die *Benzin*-Fraktion krystallisierte und lieferte nach Umlösen aus *Äthanol* ein Krystallisat vom Schmp. 78—80°. Der Analyse nach ist diese Verbindung nicht das erwartete *Carbinol*, sondern sein *Wasserabspaltungsprodukt* IV.

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,77, H 8,34.

1,33 g *Benzinfraktion* (Rohprodukt) wurden mit 216 mg *Platin-Kohle*¹⁰ bei 300° unter *Kohlendioxyd* 1 Stde. erhitzt. Nach Erkalten wurde in *Benzin* gelöst und an *Aluminiumoxyd* chromatographiert. Die *Benzinfraktion* betrug 582,7 mg und krystallisierte. Durch Umlösen aus *Äthanol* wurden 244 mg *3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren* (V) vom Schmp. 86—87° erhalten. U.-V.-Spektrum des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 92,79, H 6,86.

Trinitrobenzolat: 9,4 mg *Kohlenwasserstoff* V wurden mit 12,7 mg *Trinitrobenzol* in wenig *Benzol* gelöst. Nach Versetzen mit *Benzin* krystallisierten 12,7 mg *Trinitrobenzolat* in dunkelgelben Nadelchen vom Schmp. 172 bis 173° aus.

$C_{13}H_{16}N_3O_6$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C 64,72, H 4,41.

II. 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XI)

10 g β -*Naphthyl-cyclopentenon-essigsäure*⁶ (VI) wurden mit 10 g *Palladium-Calciumcarbonat* in 250 ccm *Methanol* hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug in 6 Stdn. 930 ccm = 1 Molekül. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, auf etwa 50 ccm eingeengt und mit *Semicarbazidacetat* (10 g *Semicarbazid-Hydrochlorid* + 12 g *Natriumacetat*) in 100 ccm *Athanol* versetzt. Beim Kochen auf dem Wasserbad schied sich das *Semicarbazon* VII der β -*Naphthyl-cyclopentenon-essigsäure* ab. Nach 2-stdg. Kochen wurde die Reaktionslösung 12 Stdn. zur völligen Abscheidung des *Semicarbazons* stehen gelassen: Schmp. 210—215° (Zers.). Ausb. 8,4 g.

8,7 g des *Semicarbazons* wurden in 80 ccm *Natriumäthylat* (hergestellt durch Lösen von 7 g *Natrium* in 100 ccm absol. *Athanol*) und einer Spatelspitze *Hydrazinsulfat* im Bombenrohr 11 Stdn. auf 180° erhitzt. Da-

¹⁰ Darstellg.: K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

nach wurde in Wasser gegossen, zur Entfernung von neutralen Anteilen 2-mal ausgeäthert, mit verd. *Salzsäure* angesäuert und erneut 3-mal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und über *Natriumsulfat* getrocknet. Es wurden 6,51 g saure Anteile (VIII) = 95,5% d. Th. erhalten, die sich nicht zur Krystallisation bringen ließen und gleich weiter verarbeitet wurden:

1. 2,98 g *Säure* VIII wurden mit 15 ccm *Thionylchlorid* 1 Stde. zum Sieden erhitzt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 15 ccm *Schweifekohlenstoff* gelöst, mit Eis gekühlt, langsam mit 3,5 g gepulvertem *Aluminiumchlorid* versetzt, 4 Stdn. bei 0° gehalten und mit Eis und verd. *Salzsäure* zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit verd. *Kalilauge* und Wasser gewaschen.

Die krystallinen Neutralanteile (1,528) g wurden in *Benzol* gelöst, durch eine Säule von *Aluminiumoxyd* (nach Brockmann) gegeben und mit *Benzol* eluiert: 1,25 g. Durch Umlösen aus *Äthanol* wurden erhalten: 690,4 mg reines *4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren* (IX) vom Schmp. 119—120°. Ausb. 23,1% d. Theorie.

$C_{17}H_{16}O$. Ber. C 86,22, H 6,83. Gef. C 85,93, H 6,89.

2. 3,0 g *Säure* VIII wurden in 10 ccm *Benzol* gelöst, mit 5 ccm *Thionylchlorid* und 2 Tropfen *Pyridin* versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde 10 Min. im Wasserbad auf 60—70° erwärmt und anschließend Lösungsmittel und überschüssiges *Thionylchlorid* im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 2 mm getrocknet, in 15 ccm *Schweifekohlenstoff* gelöst, in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf —10° gekühlt und im Laufe von 1/2 Stde. unter Röhren mit einer Lösung von 3 ccm *Zinn-tetrachlorid* und 10 ccm *Schweifekohlenstoff* versetzt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei —10° wurde die Reaktionslösung 1 Stde. bei Zimmertemperatur belassen, in Eiswasser gegossen, mit verd. *Salzsäure* versetzt und 3-mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verd. *Kalilauge* gewaschen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Der Rückstand krystallisierte; er wurde zur weiteren Reinigung in einer Mischung von *Benzin*-*Benzol* 3 : 1 gelöst und über einer Säule von *Aluminiumoxyd* chromatographiert. Es wurde mit *Benzin*-*Benzol* eluiert. Der Rückstand des Filtrats ergab nach Umlösen aus *Äthanol* 1,45 g *4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren* vom Schmp. 119—120°. Ausb. 52% d. Theorie.

600 mg *Magnesium* wurden mit 0,2 ccm *Methyljodid* in 5 ccm absol. *Äther* angeätzt, filtriert, mit 5 ccm *Äther* übergossen und im Laufe von 1/2 Stde. mit 1 ccm *Methyljodid* in 10 ccm *Äther* versetzt. Zur Reaktionslösung ließ man im Laufe einer weiteren Stunde 690 mg *Keton* IX und 1,0 ccm *Methyljodid* in 30 ccm *Äther* zutropfen; anschließend wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Eiswasser und verd. *Salzsäure* versetzt und 3-mal ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über *Natriumsulfat* getrocknet. Der trockene Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit 500 mg *Platin-Kohle*¹⁰ unter *Kohlendioxyd* 30 Min. auf 310° erhitzt; das sich an den Gefäßwandungen befin-

dende Destillat wurde mit wenig Benzol heruntergewaschen, das Benzol abgedunstet und das Reaktionsgut nochmals 30 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzin ausgezogen, über eine Säule von Aluminiumoxyd gegeben und mit Benzin eluiert: 244 mg Krystallisat (36,1% d. Th., bezogen auf Keton IX); nach Umlösen aus wenig Aceton oder Äthanol wurden 124,5 mg reines 4-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren in Würfeln vom Schmp. 80—81° erhalten. Ausb. 18,4% d. Th. Die Mutterlaugen lieferten nach Einengen weitere Anteile des Krystallisats.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 93,09, H 7,08.

Trinitrobenzolat: aus Benzol-Benzoins; Schmp. 162 bis 163°.

$C_{18}H_{16}$, $C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,71, H 4,30. Gef. C 64,86, H 4,53.

III. 3,4-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XVII)

0,5 g *Kalium* in 10 ccm *tert. Butanol* gelöst, wurden mit 462,9 mg *Keton IX* versetzt und 1/4 Stde. zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wurden 2,5 ccm *Methyljodid* tropfenweise zugegeben. Es trat starke Reaktion und Bildung eines weißen Niederschlags ein; nach 2-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (504 mg Öl) wurde in Benzin gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd (80 × 9 mm) chromatographiert. Es wurde mit je 10 ccm Benzin bzw. Benzin/Benzol-Gemisch eluiert:

1. Frakt., Benzin	5,5 mg Öl
2.—3. Frakt., Benzin	212,3 mg Öl
4.—6. Frakt., Benzin	91,3 mg
7.—10. Frakt., Benzin/	156,9 mg krystalli- siert, Schmp. 70—80°
Benzol 3 : 1	
11. Frakt., Benzin/	
Benzol 3 : 1	9,4 mg Öl
12.—13. Frakt., Benzin/	
Benzol 1 : 1	19,1 mg Öl

Die Fraktionen 2 und 3 wurden nochmals chromatographisch unterteilt:

1.—11. Frakt., Benzin	118,7 mg Öl
12. Frakt., Benzin/	
Benzol 3 : 1	30,8 mg Öl
13.—15. Frakt., Benzin/	
Benzol 3 : 1	44,4 mg, 66,0 mg krystalli-
16.—17. Frakt., Benzin	21,6 mg, 70—80°

Die 222,9 mg (45,5% d. Th.) an Rohkrystallisat, die auf diesem Wege gewonnen wurden, ließen sich aus verd. Äthanol umlösen und lieferten das 4-Oxo-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopenteno-phenanthren (XII) vom Schmp. 85—86°.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,17, H 7,21.

293 mg *Natrium* wurden in 5 ccm absol. *Methanol* gelöst und 2-mal nach Zusatz von 5 bzw. 3 ccm absol. *Benzol* im Vakuum zur Trockne gebracht. Das Natrium-methylat wurde mit 10 ccm absol. Benzol + 1,48 g *Oxal-*

säuredimethylester versetzt und 10 Min. unter Stickstoff gekocht; nach dem Erkalten wurden 1,06 g *Keton IX* in 10 ccm Benzol zugegeben. Nach 4-stdg. Stehenlassen wurde 10 Min. gekocht, hydrolysiert, mit Äther versetzt und mit 1-n. *Kalilauge* ausgeschüttelt. Die *Kalilauge* wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden isoliert: 463 mg Neutralanteile = 43,7% Ausgangsmaterial und 815,7 mg saure Anteile = 56,3% an *Glyoxylat*. Nach Umlösen aus Methanol wurden 523,8 mg *Glyoxylat XIII* = 36,3% d. Th. vom Schmp. 157—158° (Zers.) erhalten.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74,52, H 5,63. Gef. C 74,40, H 5,85.

523,8 mg *Glyoxylat XIII* wurden mit 291 mg *Glaspulver* bei 150° geschmolzen, dann 30 Min. auf 180—190° erhitzt bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung. Das Reaktionsgut wurde mit Aceton ausgezogen, die Aceton-Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umgelöst: 435,9 mg 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester (XIV), Schmp. 149—150°. Ausb. 91,5% d. Th.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77,53, H 6,17. Gef. C 77,12, H 6,24.

240 mg *Natrium* wurden in 3 ccm absol. *Methanol* gelöst, mit 5 ccm *Benzol* versetzt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 500 mg *Ester XIV* in 20 ccm *Benzol* versetzt und 3 Stdn. zur Bildung des Natriumsalzes unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 0,7 ccm, 3 Stdn. später weitere 0,7 ccm *Methyljodid* hinzugegeben und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Eisessig angesäuert und ausgeäthert. Kry-stalliner Ätherrückstand: 517,4 mg. Nach dem Umlösen aus Methanol oder wenig Aceton wurden 218,5 mg *Methylketon XVI* in Nadeln vom Schmp. 117—118° erhalten. Ausb. 51% d. Th.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,32, H 7,30.

223 mg ölige Mutterlaugen des *Methylketons XVI* wurden in 10 ccm *Methanol* und 3 ccm 50-proz. wässriger *Kalilauge* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Neutralanteile der ätherischen Lösung: 148,3 mg Krystalle; saure Anteile: 44,3 mg Öl.

Die Neutralanteile wurden in Benzin gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd gegeben, mit Benzin und Benzin/Benzol 3 : 1 eluiert und aus verd. Aceton und verd. Äthanol umgelöst: *Methylketon XII* vom Schmp. 82—83°.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86,36, H 7,25. Gef. C 86,24, H 7,47.

213,5 mg *Methylketon XII* vom Schmp. 85—88° (Rohkrystallisat) wurden in 10 ccm Äther gelöst, mit 0,5 ccm *Methyljodid* in 10 ccm Äther versetzt, die Luft durch Stickstoff verdrängt und 90 mg *Lithium* in kleinen Stückchen hinzugegeben. Im Laufe von 3 Sdn. war alles Metall in Lösung gegangen; die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung wurde ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (241,3 mg) wurde in Benzin gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde mit je 10 ccm Lösungsmittel eluiert:

1.—3. Frakt., Benzin	32,8 mg Öl
4.—6. Frakt., Benzin/	
Benzol 1:1	116,0 mg
7.—8. Frakt., Benzol	35,2 mg
9. Frakt., Aceton/	
Benzol 1:3	33,5 mg
10. Frakt., Aceton/	
Benzol 1:3	7,2 mg Öl
11.—12. Frakt., Aceton/	
Benzol 1:1	3,9 mg Öl

Das Krystallisat wurde aus wenig Methanol oder verd. Aceton umgelöst: *4-Oxy-3,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren* (XVI), Schmp. 143—144°.

$C_{19}H_{22}O$. Ber. C 85,67, H 8,33. Gef. C 85,75, H 8,38.

232 mg des *Carbinols* XVI (Rohprodukt) wurden in 3 ccm *Pyridin* + 0,3 ccm *Phosphoroxychlorid* 30 Min. zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert: Der Rückstand der ätherischen Lösung (212,1 mg Öl) wurde mit 39 mg *Platin/Kohle*¹⁰ 30 Min. unter Kohlensäure auf 265° erhitzt und mit Benzol ausgezogen: Der Rückstand von 181,5 mg Öl wurde chromatographiert, Aluminiumoxyd-Säule 70 × 10 ccm, mit je 1,5 ccm Benzin eluiert:

1.—2. Frakt., Benzin	67,8 mg Öl
3.—9. Frakt., Benzin	91,2 mg (42,4%) Krystallisat vom Schmp. 90—98°

Nach Umlösen der krystallinen Fraktionen (91,2 mg) aus Äthanol wurden 72,4 mg *3,4-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren* (XVII) vom Schmp. 105—106° (33,7% d. Th.) erhalten.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,64, H 7,36. Gef. C 92,79, H 7,33.

Trinitrobenzolat: Dunkelgelbe Nadelchen vom Schmp. 147—148°.

$C_{19}H_{18}, C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,61. Gef. C 65,07, H 4,66.

IV. *3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren über das Methylketon XII*

121,4 mg *Methylketon* XII (Rohkrystallisat Schmp. 70 bis 80°) wurden in 3 ccm Äthanol und einer Mischung von 1,2 g *Zinkwolle* (amalgamiert mit 60 mg Quecksil-

berchlorid in 3 ccm Wasser), 3,5 ccm Wasser, 7,5 ccm konz. *Salzsäure* und 2 ccm Äthanol 3 Stdn., nach Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure weitere 6 Stdn. zum Sieden erhitzt und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (108 mg) wurde mit 87 mg *Platin/Kohle*¹⁰ 1 Stde. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol ausgezogen, der Rückstand der Benzol-Lösung (66,0 mg) wurde in Benzin gelöst, über eine Säule von Aluminiumoxyd (3 × 0,6 cm) chromatographiert und mit je 2 ccm Benzin eluiert; dabei wurden 45 mg Krystallisat (40% d. Th., bezogen auf *Methylketon* XII) erhalten, die nach dem Umlösen aus Äthanol 10,2 mg *3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren* (V) vom Schmp. 85—86° ergaben. Die Mutterlaugen wurden zur Trockne gebracht, mit Trinitrobenzol in wenig Benzol und mit Benzin versetzt: 20,9 mg *3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren-trinitrobenzolat* in Nadeln vom Schmp. 172—173°.

Weder Kohlenwasserstoff noch Trinitrobenzolat gaben Schmelzpunktsdepression mit entsprechender 3-Methyl-Verbindung aus der oben angegebenen Darstellung.

V. Darstellung von Δ_1 -*Propionyl-cyclopenten*

Eine Mischung von 83 g wasserfreiem *Stannichlorid* und 200 ccm *Schwefelkohlenstoff* wird auf —15° abgekühlt. Dann werden 22 g *Cyclopenten* und 27 g *Propionylchlorid* gemischt und tropfenweise unter Rühren eingesetzt. Die Temperatur soll dabei möglichst wenig über —15° steigen. Nach Beendigung des Eintragens wird 1 Stde. weiter gerührt und 4 Stdn. auf 0° gehalten. Die Reaktionslösung wird danach auf Eis gegeben und bis zur vollkommenen Zersetzung gerührt und filtriert. Die Schwefelkohlenstoffschicht wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit 40 g *Dimethylanilin* gemischt und mindestens 3 Stdn. auf 180° unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird Äther zugefügt, das Dimethylanilin durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure gebunden, die Äther-Lösung mit wenig verd. Alkali und anschließend mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem dunklen Rückstand erhält man zwischen 76 und 78°/14 mm eine Fraktion, die noch einmal destilliert wird. Ausb. 9,5 g *Propionyl-cyclopenten* vom Sdp.₁₄ 76°.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77,43, H 9,75. Gef. 77,75, H 9,39.