

sulfid haftet, erfahren beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch Oxydation des Ammoniumsulfids (wobei basisches Kobalt- und Nickelsulfid als Sauerstoffüberträger wirksam sind) eine Schwefelanreicherung, die sie in kalter verd. Salzsäure schwer löslich macht, ohne daß sie in die hexagonal-kristalline Form übergegangen sind.

Die Möglichkeit, beim qualitativen Analysengang Kobalt- und Nickelsulfid mit kalter verd. Salzsäure von der übrigen Schwefelammoniumgruppe zu trennen, beruht auf Punkt 4 und 5.

Oxydation von Kohlenoxyd durch sauerstoffhaltiges Kobalt- und Nickelsulfid und durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kobaltsulfid

1. Durch Luftsauerstoff-Oxydation aus Kobalt- und Nickelsulfid entstandenes basisches Kobalt(III)- oder Nickel(III)-sulfid vermag in feuchtem Zustand bei Zimmertemperatur durch den eigenen Sauerstoffgehalt Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

2. Feuchtes basisches Kobalt(III)-sulfid kann bei Zimmertemperatur die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd durch Luftsauerstoff katalysieren.

Umsetzung von feuchtem Schwefel mit Kohlenoxyd zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kobalt und Nickelsulfid

Sulfide des Kobalts und Nickels katalysieren schon bei Zimmertemperatur die Reaktion $S + CO + H_2O = H_2S + CO_2$.

Fällung des kubischen Kobaltsulfids Co_9S_8 mit Schwefelwasserstoff aus wässriger Kobaltsalzlösung

1. Aus schwach mineralsaurer Kobaltsalzlösung fällt durch Schwefelwasserstoff ein Gemisch von hexagonalem CoS (NiAs-Typ) und von kubischem Co_9S_8 , das bisher nur durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Kobalt sowie durch Reduktion von Kobaltsulfid mit Wasserstoff erhalten worden ist.

2. Nach dem Einbringen von Platinelektroden mit einer etwas unter der Zersetzungsspannung der Lösung liegenden Potentialdifferenz konnte mit Schwefelwasserstoff aus den schwach mineralsauren Kobaltsalzlösungen an der Kathode das kubische Kobaltsulfid Co_9S_8 nahezu ohne Beimengung von hexagonalem Sulfid gefällt werden.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, III. Mitteilung¹: Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von ADOLF BUTENANDT, HEINZ DANNENBERG und DOROTHEE VON DRESLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforsch. 1, 222—226 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Zur Synthese des *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* (XIII), das wir auf seine cancerogene Wirksamkeit zu prüfen wünschten, haben wir uns an eine im Schrifttum wiedergegebene Darstellung des *9.10-Dimethyl-phenanthrens* (IV) angeschlossen. Th. Zincke und W. Tropp² fanden, daß Phenanthren-chinon (I) sich durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid leicht in 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) überführen läßt. Bei der Abspaltung von Wasser mit Schwefelsäure in Eisessiglösung geht dieses diteriäre Glykol in das Pinakolin 9.9-Dimethyl-phen-

anthron-(10) (III) über³, aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° unter Retropinakolin-Umlagerung das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) zugänglich ist². Auf ähnlichem Wege wurde von A. Werner und A. Grob⁴ das 9.10-Diphenyl-phenanthren gewonnen; zur Überführung des intermediär entstehenden Pinakolins 9.9-Diphenyl-phenanthron-(10) in den Kohlenwasserstoff verwendeten sie jedoch die Methode der Zinkstaubdestillation.

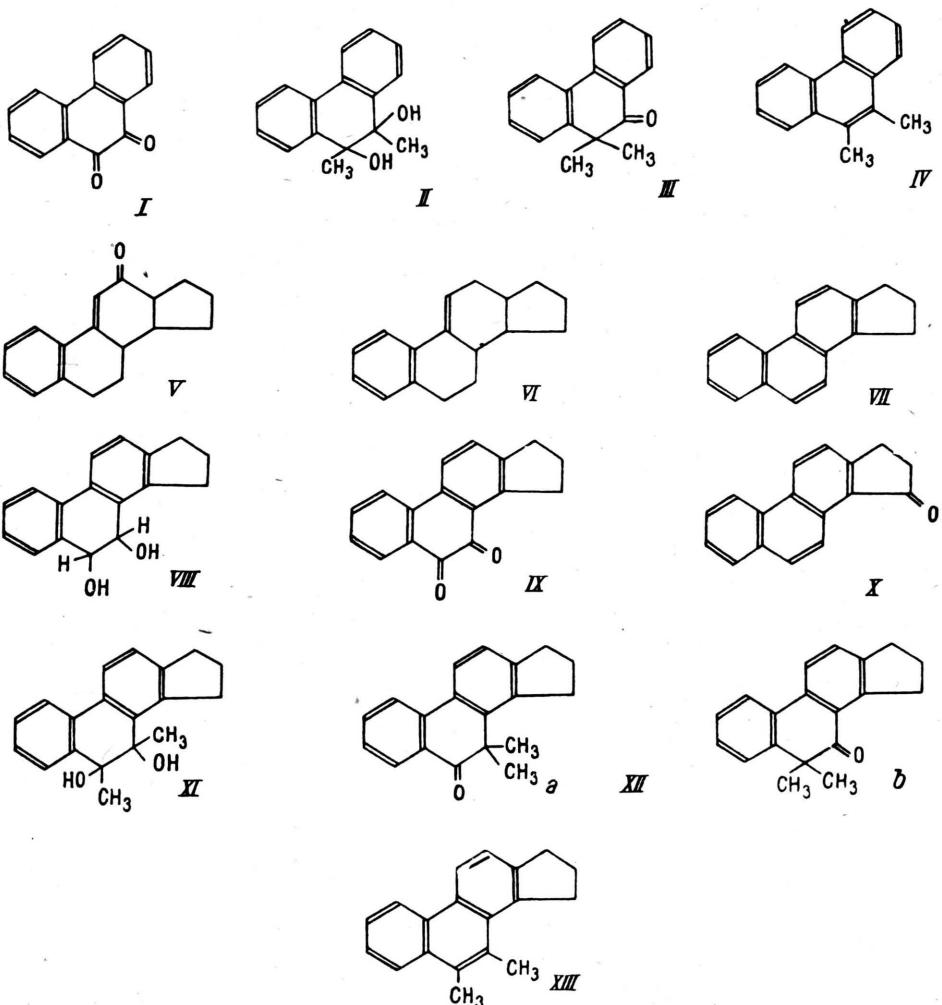
² Liebigs Ann. Chem. 362, 248 [1908].

³ A. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 396, 248 [1913].

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2892 [1904].

¹ II. Mitteilg. diese Z. 1, 151 [1946].





Um entsprechende Reaktionsfolgen zur Synthese des 9,10-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrens verwenden zu können, war zunächst ein *Weg zur Bereitung des bisher unbekannten 1,2-Cyclopenteno-phenanthren-chinons-(9,10) (IX)* aufzufinden. Als Ausgangsmaterial wählten wir das nach Robinson⁵ und Mitarbeitern leicht zugängliche Keton V, das wir auch zur Synthese des 3-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrens verwendet haben⁶; durch Reduktion seines schwer löslichen Semicarbazons nach Wolff-Kishner gewinnt man — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Reduktion des Ketons V nach Clemmensen⁵ — einen

⁵ W. S. Rapson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1285; J. R. Hawthorne u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 763.

⁶ A. Butenandt, H. Dannenberg u. D. v. Dresler, diese Z. **1**, 151 [1946].

⁷ L. Ruzicka, L. Ehmann, M. W. Goldberg u. H. Hösli, Helv. Chim. Acta **16**, 833 [1933].

nicht krystallisierten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Hexahydro-phenanthrens VI, der durch Dehydrierung mit Platin-Kohle bei 300° in guter Ausbeute in das 1,2-Cyclopenteno-phenanthren⁷ (VII) vom Schmp. 130° überzuführen ist.

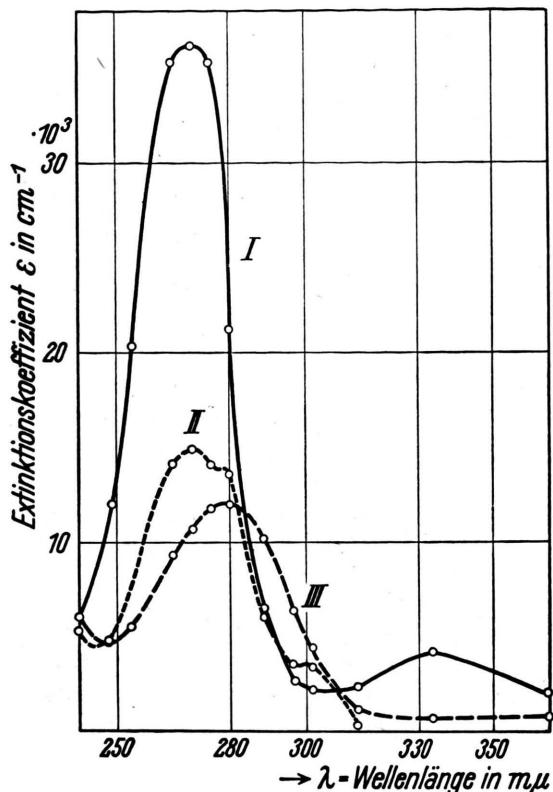
Während sich Phenanthren und dem Cyclopenteno-phenanthren ähnliche Derivate⁸ leicht durch direkte Oxydation mit Chromsäure in ihre 9,10-Chinone überführen lassen, liefert das 1,2-Cyclopenteno-phenanthren bei dieser Behandlung nur ein Monoketon $C_{17}H_{12}O$ vom Schmp. 183°, das durch Ersatz einer Methylengruppe des Fünfringes in α -Stellung zum aromatischen Kern durch eine Carbonylgruppe entstehen dürfte. Wahrscheinlich handelt es sich um das 1'-Oxo-cyclopenteno-phenanthren (X), das nach den Angaben von W. E. Bachmann⁹ bei 188—189° schmelzen soll, während das 3'-Oxo-cyclop-

⁸ L. F. Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2502 [1937].

⁹ W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1381 [1935].

teno-phenanthren einen höheren Schmp. von 196° besitzt¹⁰.

Die Darstellung des *Cyclopenteno-phenanthren-chinons* (IX) gelang durch vorsichtige Dehydrierung des 9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-



Kurve I: 1.2-Cyclopenteno-phenanthrenchinon-(9.10) in Chloroform (Schmp. 213°)

„ II: 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-phenanthren in Äthanol (Schmp. 163°)

„ III: 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-1.2-cyclopenteno-dihydrophenanthren in Äthanol (Öl)

$$\text{Extinktionskoeffizient } \epsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \text{ cm}^{-1}$$

M = Molgewicht

c = Konzentration in g/l

d = Schichtdicke in cm

phenanthrens (VIII), das aus Cyclopenteno-phenanthren (VII) nach der Methode von Criegee¹¹ durch Umsetzung mit Osmiumsäure und Pyridin in thiophenfreiem Benzol und anschließende Spaltung der zu 96% entstehenden Anlagerungsverbindung durch Kochen mit Mannit und Kalilauge erhältlich

¹⁰ W. E. Bachmann u. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2207 [1937].

ist. Behandelt man das Glykol VIII mit Chromsäure in Eisessig-Lösung, so krystallisiert das gewünschte Chinon IX zum Teil schon aus der Reaktionslösung in leuchtend roten Nadeln vom Schmp. 213° aus; sein in Chloroform-Lösung gemessenes Ultraviolettspektrum (s. Abb.) ist ausgezeichnet durch eine ausgeprägte Bande bei 270 mμ ($\epsilon = 36200$) und durch eine etwas schwächere Bande bei etwa 340 mμ ($\epsilon = 4500$)..

Die Überführung des *Cyclopenteno-phenanthren-chinons* (IX) in das 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XIII) erwies sich weit schwieriger als die entsprechende Umwandlung des Phenanthren-chinons (I) in das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV). Die Umsetzung des Chinons IX mit Methylmagnesiumjodid führte zu keinem Krystallisat, jedoch wies das entstehende ölige Reaktionsprodukt ein Ultraviolettspektrum aus, das dem des reinen 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthrens (II) ähnlich ist und nicht mehr die ausgeprägte Chinon-Bande bei 270 mμ zeigt (s. Abb.). Es darf daher als wahrscheinlich gelten, daß die Umsetzung nach Grignard in der gewünschten Richtung verlaufen ist und in dem Reaktionsprodukt das 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XI) vorliegt.

Modellversuche am 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) zeigten uns, daß man daraus in einer Reaktion zum 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) kommen kann, wenn man es mit Platin-Kohle auf 300° erhitzt (Ausb. 4—5%) oder es der Zinkstaub-Schmelze nach Clar¹² unterwirft (Ausb. 10—15%). Im ersten Fall bildet sich wahrscheinlich kein Pinakolin III als Zwischenprodukt, da dieses nicht mit Platin-Kohle in den Kohlenwasserstoff zu überführen ist; die Zinkstaub-Schmelze liefert jedoch neben 9.10-Dimethyl-phenanthren das 9.9-Dimethyl-phenanthren-(10) (III), aus dem bei erneuter Zinkstaub-Schmelze in guter Ausbeute das 9.10-Dimethyl-phenanthren entsteht. Demnach verläuft diese Reaktion offenbar über das Pinakolin III. Wir haben bei diesen Versuchen stets nur das 9.10-Dimethyl-phenanthren als einzigen Kohlenwasserstoff aufgefunden.

Die Übertragung der aus den Modellversuchen resultierenden Erfahrungen auf das nicht krystallisierte 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XI) führte zu gleichartigen Ergebnissen. Beim Erhitzen des Glykols XI mit Platin-Kohle auf 300° wurde in einer Ausbeute von etwa 2% ein Kohlenwasserstoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{19}H_{18}$ vom Schmp. 98—99° erhalten; bei der Zinkstaub-Schmelze nach Clar ent-

¹¹ R. Criegee, B. Marchand u. H. Wannowius, Liebigs Ann. Chem. **550**, 99 [1942].

¹² E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 [1939].

steht neben öligen Reaktionsprodukten derselbe Kohlenwasserstoff zu 2,3%. Die Ausbeute kann bei der letzten Reaktion wesentlich (auf 12,5%) verbessert werden, wenn man das Pinakon XI vor der Zinkstaub-Schmelze nochmals mit Methylmagnesiumjodid behandelt; man darf annehmen, daß bei dieser zweiten Umsetzung mit Grignard-Reagens die Umwandlung des Glykols in ein Pinakolin (XIIa, b) stattfindet, das nun — entsprechend den Ergebnissen unserer Modellversuche — bei der Zinkstaub-Schmelze das gesuchte 9,10-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XIII) ergibt. In Übereinstimmung mit dieser Konstitution steht das Ultraviolettspektrum des Kohlenwasserstoffes, das sich von dem des Cyclopenteno-phenanthrens nur durch eine geringfügige Verschiebung der Hauptbande zum langwelligen Teil des Spektrums unterscheidet. Die reinsten Präparate des 9,10-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrens schmelzen bei 101—102°, sein Trinitrobenzolat bei 175—177°.

Die am 21. April 1944 begonnene physiologische Prüfung des 9,10-Dimethyl-1,2-cyclopenteno-phenanthrens auf cancerogene Wirkung ist nicht abgeschlossen.

Beschreibung der Versuche

Semicarbazone des 3-Oxo-1,2,3,9,10,11-hexahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens (V)

7,9 g des Ketons V⁴ wurden in möglichst wenig Äthanol gelöst und mit einer Lösung von Semicarbazidacetat (aus 8 g Semicarbazidhydrochlorid und 9 g Natriumacetat) in Äthanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das sehr schwer lösliche Semicarbazon vom Schmp. 235° (Zers.) zum größten Teil aus. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch weitere Anteile an Semicarbazon gewonnen werden. Gesamtausbeute 8,9 g (91% d. Th.).

C₁₈H₂₁ON₃. Ber. C 73,19, H 7,16. Gef. C 72,49, H 7,19.

1,2,3,9,10,11-Hexahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (VI)

4,06 g des vorstehend beschriebenen Semicarbazons wurden mit 70 ccm Natriumäthylat-Lösung (7 g Natrium gelöst in 100 ccm absol. Äthanol) und einer Spatelspitze Hydrazinsulfat in der Bombe 1 Stde. auf 125°, dann 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der trockne Rückstand der ätherischen Lösung wurde in Benzin gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert und mit Benzin eluiert. Der Rückstand der Benzinlösung betrug 2,66 g eines farblosen Öles, das nicht krystallisierte (86,5% d. Th.).

1,2-Cyclopenteno-phenanthren (VII)

2,55 g Hexahydro-cyclopenteno-phenanthren (VI) wurden unter Kohlendioxyd mit 400 mg Platin-Kohle¹³ im

Salpeterbad 20 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde alles, was sich an den Seitenwänden des Rohres kondensiert hatte, mit Aceton heruntergespült, das Aceton abgedunstet und der Rückstand nochmals 20 Min. unter Kohlendioxyd auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzin aufgenommen und durch eine Säule von Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) filtriert, es wurde mit Benzin gut eluiert. Der Rückstand der Benzinlösung ergab nach Umlösen aus Äthanol 1,68 g 1,2-Cyclopenteno-phenanthren (VII) vom Schmp. 130°, d. s. 67,8%, bezogen auf Hexahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren, oder 43,7%, bezogen auf Ausgangsketon V.

Oxydation von 1,2-Cyclopenteno-phenanthren mit Chromsäure

204,8 mg 1,2-Cyclopenteno-phenanthren (VII) wurden in 40 ccm warmem Eisessig gelöst und bei 60° mit einer Lösung von 203,9 mg Chromsäure in 10 ccm Eisessig unter Röhren tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. auf dieser Temperatur gehalten, dann wurde die Reaktionslösung mit 5 ccm Äthanol zur Zerstörung überschüssiger Chromsäure versetzt, im Vakuum auf etwa 10 ccm konzentriert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung des Eisessigs mit Natriumbicarbonatlösung, zur Entfernung saurer Anteile mit Kalilauge gewaschen. Neutralanteile: 227 mg, saure Anteile: 22,9 mg. Die Neutralanteile krystallisierten und ergaben 50 mg eines Stoffes vom Schmp. 183°, in dem wahrscheinlich das 1'-Oxo-cyclopenteno-phenanthren (X) vorlag.

C₁₇H₁₂O. Ber. C 87,89, C 5,21. Gef. C 87,36, H 5,32.

9,10-Dioxy-9,10-dihydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (VIII)

1,68 g 1,2-Cyclopenteno-phenanthren (VII) und 1,91 g Osmiumsäure (1,03 Mol.) wurden in 22 ccm tiophenfreiem Benzol gelöst, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte, dann wurden 1,6 ccm Pyridin zugesetzt, dabei hellt sich die Lösung wieder auf. Nach einem Tag begann die Krystallisation des Pyridin-osmiats, das nach 4 Tagen abfiltriert wurde. Ausb. 4,66 g (96,5% d. Th.).

a) 4,66 g Pyridin-osmiat-Verbindung wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 20 g Mannit und 2 g Kalilauge in 200 ccm Wasser mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurden die Lösungen im Scheidetrichter voneinander getrennt und die Chloroformlösung noch einmal mit 100 ccm Mannit-Kalilauge-Lösung geschüttelt. Die Mannitlösungen wurden noch einmal mit wenig reinem Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Äthanol gelöst und mit wenig Tierkohle behandelt. Beim Einengen der Äthanollösung krystallisierte 9,10-Dioxy-9,10-dihydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (VIII), das nach Umlösen aus verd. Aceton bei 193° schmolz. Ausb. 617 mg (33,1% d. Th. bezogen auf Pyridin-osmiat-Verbindung).

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80,92, H 6,39. Gef. C 80,89, H 6,37.

b) Eine bessere Spaltung der Pyridin-osmiat-Verbin-

¹³ Darstellg. nach K. Pakendorff u. L. Ledermann, Pakendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1288 [1934].

dung wurde erreicht, wenn eine Suspension in Mannit-Kalilauge-Lösung gekocht wurde:

10,98 g *Pyridin-osmiat*-Verbindung wurden mit 200 ccm Mannitlösung (20 g *Mannit* und 2 g *Kalilauge* in 200 ccm Wasser) 10 Min. zum Sieden erhitzt. Das Krystallisat wurde abfiltriert und nochmals mit Mannitlösung 1/2 Stde. gekocht. Die nach dem Erkalten gewonnenen Krystalle wurden aus Äthanol umgelöst. Die Mutterlaugen wurden noch einmal mit Mannitlösung behandelt. Als Gesamtausbeute wurden erhalten 2,32 g *9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VIII) vom Schmp. 193° (52,8% bezogen auf *Pyridin-osmiat*-Verbindung).

Diacetat: 52,2 mg *Dioxyverbindung* VIII wurden in 5 ccm *Pyridin* gelöst und mit 1 ccm *Essigsäureanhydrid* versetzt. Nach 30 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde in verd. Salzsäure (8 ccm konz. Salzsäure und 72 ccm Wasser) gegossen, dabei krystallisierte das *Diacetat* aus. Es wurde aus verd. Aceton umgelöst. Ausb. 48,4 mg vom Schmp. 132°.

$C_{21}H_{20}O_4$. Ber. C 74,98, H 5,99. Gef. 74,90, H 6,00.

1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10) (IX)

664,6 mg *9.10-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren* (VIII) wurden in 35 ccm *Eisessig* gelöst, dazu ließ man im Laufe 1/2 Stde. eine Lösung von 350 mg *Chromsäure* in Eisessig unter Röhren zutropfen; dabei begann das Chinon bereits auszukristallisieren. Nach einer weiteren 1/2 Stde. wurden zur Zerstörung überschüssiger Chromsäure 5 ccm Äthanol zugegeben; die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Chloroform-Äthanol umgelöst: 332,3 mg rote Nadeln vom Schmp. 213°. Die Eisessig-Mutterlauge wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, die Ätherlösung zur Entfernung des Eisessigs und saurer Anteile mit Kalilauge, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand lieferte nach Umlösen aus Chloroform-Äthanol weitere 126,6 mg des Chinons. Gesamtausbeute an 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10): 458,9 mg vom Schmp. 213° (70,5% d. Th.). Absorptionsspektrum des Chinons s. Abbildung.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82,24, H 4,87. Gef. C 81,98, H 4,86.

9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XIII).

1. *Umsetzung des Chinons nach Grignard*: 256,4 mg fein gepulvertes 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon-(9.10) wurde in kleinen Anteilen unter Kühlung in Eiswasser und Umschütteln zu einer Grignard-Lösung von 300 mg *Magnesium*, 1,5 ccm *Methyljodid* in 20 ccm absol. Äther eingetragen. Die helle grüne Mischung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, danach der Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit abdestilliert, der Rückstand mit 20 ccm absol. *Benzol* versetzt und die Mischung weitere 2 Stdn. gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelgrüne Lösung gebildet. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert und mit Tierkohle und etwas Kupferpulver 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde danach zur Trockne gebracht, es blieben 172 mg Öl zurück, das nicht zur Krystallisation zu brin-

gen war, dessen Spektrum aber demjenigen des 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydro-phenanthrens (II) sehr ähnlich ist und nicht mehr die hohen Banden des Chinons aufweist (s. Abb.).

2. *Dehydrierung mit Platin-Kohle*: 263,2 mg öliges Grignard-Umsetzungsprodukt XI wurden mit 50 mg *Platin-Kohle*¹³ 2-mal 10 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzin ausgezogen. Durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzinlösung konnte eine Fraktion von 17,3 mg erhalten werden, die krystallisierte. Nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol wurden 3,8 mg eines Krystallisates vom Schmp. 98–99° erhalten. Ausbeute an 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XIII): 1,9%, bezogen auf Chinon.

$C_{19}H_{18}$. Ber. C 92,63, H 7,37. Gef. C 92,28, H 7,57.

3. *Zinkstaubschmelze*: a) 172 mg öliges Grignard-Umsetzungsprodukt XI wurden mit 1 Tl. *Natriumchlorid*, 2 Tln. *Zinkstaub* und 5 Tln. *Zinkchlorid* langsam bei 210° zusammengeschmolzen, dann wurde 15 Min. auf 300° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit konz. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (130 mg Öl) wurde in Benzin gelöst und über Aluminiumoxyd chromatographiert, es wurde mit Benzin eluiert. In der Benzinfraktion befanden sich 92 mg eines Öles, dessen Absorptionsspektrum eindeutig die Banden des Phenanthrens aufwies. Es wurde daher nochmals eine chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd in Benzin durchgeführt, wobei das Eluat in Portionen von 1,5 ccm aufgefangen wurde. Nur die vierte Fraktion (21,4 mg) begann zu krystallisieren und lieferte nach Umlösen aus Äthanol 5,9 mg 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren vom Schmp. 98–99° (2,3%, bezogen auf Chinon).

b) 505 mg 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-chinon wurden mit Grignard-Lösung aus 668 mg *Magnesium* und 3 ccm *Methyljodid* in 20 ccm absol. Äther umgesetzt. Das Reaktionsprodukt (522 mg Öl) wurde gut getrocknet und nochmals mit Grignard-Lösung aus 526 mg *Magnesium* und 3 ccm *Methyljodid* in 15 ccm absol. Äther behandelt. Ausb. 560 mg Öl. Dieses Öl wurde mit 1 Tl. *Natriumchlorid*, 2 Tln. *Zinkstaub* und 5 Tln. *Zinkchlorid* bei 210° zusammengeschmolzen, dann 15 Min. auf 300° erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Lösen der Schmelze in konz. Salzsäure und Aufnehmen in Äther. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch vorsichtige Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzin fraktioniert. Es wurden so erhalten 31,7 mg reinestes 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren vom Schmp. 101–102°. Die ölichen Fraktionen und Mutterlaugen wurden vereinigt und noch einmal der Zinkstaubschmelze unterworfen. Bei der Aufarbeitung wurden weitere 31,6 mg 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren erhalten. Gesamtausbeute 63,3 mg (12,5%, bezogen auf Chinon).

Trinitrobenzolat: 11,2 mg *Kohlenwasserstoff* wurden in wenig *Benzol* gelöst und mit einer Lösung von 15,9 mg *Trinitrobenzol* in wenigen Tropfen *Benzol* versetzt, dann wurde mit Benzin angespritzt. Es krystallisierte das *Trinitrobenzolat des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 175–177° aus.

$C_{19}H_{18}O_6N_3$. Ber. C 65,35, H 4,61. Gef. C 65,30, H 5,21.