

Wir wissen, daß Methylenblau bei enzymatischen Dehydrierungen unter anaeroben Bedingungen vielfach die Rolle des Sauerstoffs zu ersetzen vermag. Die hier mitgeteilten Versuche lassen es möglich erscheinen, daß Flavine im lebenden Gewebe gewissermaßen als „Methylenblau der Zelle“ fungieren. Im Modellversuch ist allerdings das Methylenblau den Flavinen als Wasserstoff-Acceptor überlegen. Beispielsweise wurde in einigen der oben erwähnten Versuchs-Ansätze, in denen Flavine nicht entfärbt wurden, Methylenblau gut reduziert. Auch in Versuchen mit dialysierter Milchsäure-Dehydrase aus Hefe, wobei durch Luft-Sauerstoff in Gegenwart von Methylenblau Dehydrierung von Milchsäure erfolgt<sup>18)</sup>, blieb diese Wirkung bei Ersatz des Methylenblaus durch Flavine aus. Die Sauerstoff-Aufnahme, welche Bernsteinsäure in Gegenwart von gewaschenem Muskel zeigt, ist durch Blausäure hemmbar; A. Fleisch<sup>19)</sup> beobachtete, daß Methylenblau-Zusatz die aerobe Dehydrierung wieder herstellt. Wir überzeugten uns davon, daß auch in diesem Falle die von uns untersuchten Flavine (Ovo-flavin, Lacto-flavin) das Methylenblau nicht zu ersetzen im Stande sind. Verschiedene natürliche Farbstoffe, z. B. Pyo-cyanin, Echinochrom, Halachrom u. a., vermögen, wie E. A. H. Friedheim und L. Michaelis<sup>20)</sup> gezeigt haben, ebenso wie das Methylenblau, die Atmung lebender Zellen erheblich zu steigern. Hr. N. Brookens war so freundlich, im Institut von Hrn. Prof. O. Meyerhof die Wirkung gereinigter Ovoflavin-Lösungen auf die Atmung kernloser Erythrocyten zu untersuchen, konnte aber keine gesteigerte Aufnahme von Sauerstoff feststellen.

Den HHrn. E. F. Möller und G. Walter danken wir für Mithilfe bei den Versuchen.

## 275. Ernst Bergmann und Heinz Hillemann: $\gamma$ -Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August 1933.)

I. In der Frage nach der Konstitution der Sterine, Gallensäuren und verwandten Substanzen ist in der neuesten Zeit besonders der Bau von Ring IV Gegenstand der Diskussion geworden. Spezielles Interesse bietet in dieser Hinsicht ein Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  (Schmp. 124–125°), den O. Diels<sup>1)</sup> bei seiner Dehydrierung von Cholesterylchlorid mittels Selens gefaßt hat. Von Ruzicka<sup>2)</sup>, der sich kürzlich eingehend mit der gleichen Dehydrierung beschäftigte, wird das Auftreten einer Kohlenwasserstoff-Fraktion vom genannten Schmelzpunkt bestätigt, doch nimmt Ruzicka an, daß es sich hierbei nicht um ein einheitliches chemisches Individuum handelt und 1,2-Cyclopenteno-phenanthren,  $C_{17}H_{14}$ , wesentlicher Be-

<sup>18)</sup> F. Bernheim, Biochem. Journ. **22**, 1178 [1928].

<sup>19)</sup> Biochem. Journ. **18**, 294 [1924].

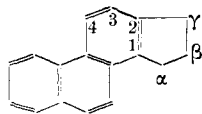
<sup>20)</sup> Literatur-Angaben s. bei K. G. Stern, Naturwiss. **21**, 350 [1933].

<sup>1)</sup> Diels u. Gädke, B. **60**, 140 [1927]; Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 [1927]; Diels, B. **66**, 1122 [1933].

<sup>2)</sup> Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **16**, 216, 812 [1933].

standteil dieses Gemisches ist. Rosenheim und King<sup>3)</sup> vermuten, daß dieser Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  das  $\gamma$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren darstellt. Es lag daher nahe, die möglichen Kohlenwasserstoffe  $C_{17}H_{14}$  und  $C_{18}H_{16}$  synthetisch herzustellen und mit dem nach der Vorschrift von Diels durch Dehydrierung gewonnenen Produkt zu vergleichen.

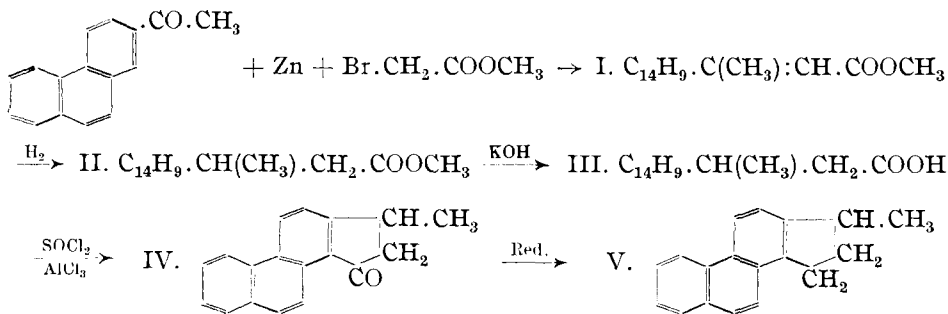
Die bisherigen Versuche von Ruzicka<sup>4)</sup>, sowie von Cook und Hewett<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (Bezifferung s. nebenstehend) mit dem Dielsschen Produkt nicht identisch sind, daß hingegen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem 1.2-Cyclopenteno-phenanthren besteht. Wir haben nun im Zusammenhang mit anderen Versuchen<sup>6)</sup> auch das  $\gamma$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren<sup>7)</sup> dargestellt und die überraschende Feststellung gemacht, daß es dem Dielsschen Körper gleichfalls sehr ähnlich ist. Das zeigt die folgende Tabelle:



	A) Diels- Verb.	B) Synthet. $C_{17}H_{14}$	C) Synthet. $C_{18}H_{16}$	Mischproben	
				A + B	A + C
Kohlenwasser- stoff . . . . .	124—125°	134—135°	126—127°	130—131°	120°—124°
Pikrat . . . . .	120—122°	133—134°	130—131°	124—126°	125°—128°

Eine definitive Entscheidung erlauben diese Angaben nicht. Eine solche wird unseres Erachtens die Aufnahme der Auftau-Schmelzdiagramme der einschlägigen Substanzen ermöglichen; mit den Versuchen in dieser Richtung sind wir beschäftigt. Hervorheben möchten wir aber, daß unsere Analyse vom Pikrat des Dielsschen Kohlenwasserstoffes uns für die Formel  $C_{18}H_{16}$  und gegen  $C_{17}H_{14}$  zu sprechen scheint.

Den von uns eingeschlagenen Weg der Synthesen zeigt folgendes Schema:



Der erhaltene Kohlenwasserstoff (V) krystallisiert aus Eisessig in spröden, nicht fluoreszierenden, sternförmig angeordneten, breiten Nadeln vom Schmp. 126—127°, während die nach Diels (aus Cholesterylchlorid) erhaltene Verbindung breite, weiche, blau fluoreszierende Blättchen vom

<sup>3)</sup> Rosenheim u. King, Chem. and Ind. **52**, 299 [1933].

<sup>4)</sup> Ruzicka, Helv. chim. Acta **16**, 833 [1933].

<sup>5)</sup> Cook u. Hewett, Chem. and Ind. **52**, 451, 603 [1933].

<sup>6)</sup> Schlenk, O. u. E. Bergmann, Chem. and Ind. **52**, 209 T [1933].

<sup>7)</sup> Die an sich noch möglichen Isomeren 3- und 4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren sind bisher nicht dargestellt worden.

Schmp. 123—124° bildet und die Mischung beider bei 120° weich wird, bei 122° Tröpfchen bildet und bei 124° klar geschmolzen ist. Das Pikrat unseres Kohlenwasserstoffs bildet (aus Alkohol) rotbraune Nadelbüschel vom Schmp. 130—131°, das aus dem nach Diels gewonnenen Kohlenwasserstoff dargestellte ebensolche, zu halbkugeligen Drusen vereinigte vom Schmp. 120—122° (Dunkelfärbung ab 117°). Die Mischprobe der Pikrate zeigt bei 117° eine Veränderung, sintert aber erst bei 123° und schmilzt bei 125.5—128°.

Die Mitarbeit an diesen Versuchen ist dem einen von uns (Hillemann) durch ein Liebig-Stipendium ermöglicht worden. Wir möchten der Liebig-Gesellschaft dafür unseren ergebensten Dank aussprechen.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2-phenanthryl]-buttersäure-methylester.

10 g 2-Acetyl-phenanthren<sup>8)</sup> wurden mit 4.6 g verkupferten Zink-Pulver<sup>9)</sup> und 9 ccm Brom-essigsäure-methylester in 100 ccm Benzol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abklingen der schnell einsetzenden Reaktion wurde noch 3 Stdn. gekocht, das Reaktionsgemisch mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und die benzolische Lösung nach dem Waschen mit Sodalösung eingedampft. Das hinterbleibende rotbraune Öl krystallisierte bald; nach dem Anreiben mit Methanol und Absaugen (10.7 g) wurde aus Propanol, dann aus Benzin umkrystallisiert: Gelbliche Nadelbüschel vom Schmp. 107—109°.

5.110 mg Sbst.: 14.560 mg CO<sub>2</sub>, 2.860 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.6, H 6.1. Gef. C 77.7, H 6.3.

#### $\beta$ -[2-Phenanthryl]-crotonsäure-methylester (I).

9.5 g (nicht umkrystallisierter)  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2-phenanthryl]-butter-säure-methylester wurden mit 30 g 85-proz. Ameisensäure 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, mit Äther — dem zweckmäßig Chloroform zugesetzt wird — extrahiert, die Lösung nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Pottasche abgedampft und der Rückstand nach dem Erstarren und Anreiben mit Methanol (6.1 g) aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 147—148°.

4.820 mg Sbst.: 14.605 mg CO<sub>2</sub>, 2.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.6, H 5.8. Gef. C 82.6, H 5.8.

#### $\beta$ -[2-Phenanthryl]-buttersäure-methylester (II).

2 g ungesättigter Ester (I) wurden in 200 ccm Eisessig bei Gegenwart von 1 g nicht sehr aktivem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator hydriert. Dabei wurden 167.1 ccm Wasserstoff (unter Normalbedingungen; ber. 162.3 ccm) aufgenommen. Das beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Produkt krystallisierte beim Anreiben mit Petrol-äther (1.92 g). Aus sehr wenig Alkohol weiße Kryställchen vom Schmp. 76—78°.

4.674 mg Sbst.: 14.060 mg CO<sub>2</sub>, 2.730 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.0, H 6.5. Gef. C 82.0, H 6.5.

<sup>8)</sup> Mosettig u. van de Kamp, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3707 [1930].

<sup>9)</sup> Gladstone u. Tribe, Journ. chem. Soc. London **35**, 567 [1879].

β-[2-Phenanthryl]-buttersäure (III): 1.05 g Ester (II) wurden mit 13.7 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge 5 Stdn. gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei das entstandene Kaliumsalz in Form weißer Flocken ausfiel, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der bald krystallisierende Äther-Rückstand wurde nach dem Anreiben mit Petroläther und Absaugen (710 mg) aus Chloroform nach Zusatz von Petroläther in Form breiter, langer Spieße vom Schmp. 125–127° erhalten. Aus 50-proz. Essigsäure scheiden sich krystallwasser-haltige, dünne Blättchen ab.

5.132 mg Sbst.: 15.365 mg CO<sub>2</sub>, 2.810 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.8, H 6.1. Gef. C 81.9, H 6.1.

### 3-Methyl-6.7-[α, β-naphtho]-hydrindon-(I) (IV).

Aus 1 g β-[2-Phenanthryl]-buttersäure (III) wurde durch 1-stdg. Kochen mit 2 ccm Thionylchlorid und Abdampfen des Überschusses des letzteren das Säurechlorid hergestellt und unmittelbar mit einer kalten Auflösung von 0.51 g Aluminiumchlorid in 10 ccm trockenem Nitro-benzol über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit starker Salzsäure zersetzt, das Nitro-benzol im Dampfstrom abgetrieben und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Dieser Lösung konnten mit Ammoniak 350 mg β-[2-Phenanthryl]-buttersäure entzogen werden; beim Eindampfen hinterließ der Äther ein Öl, das mit Aceton-Methanol (1:2) angerieben wurde: 600 mg Krystalle, die aus Propylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Breite, oft sternförmig gruppierte Spieße vom Schmp. 135–136°.

4.964 mg Sbst.: 15.975 mg CO<sub>2</sub>, 2.570 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 87.8, H 5.7. Gef. C 87.8, H 5.8.

### γ-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (V).

Zu 2 g Zink-Wolle, die 1 Stde. mit 5-proz. Sublimat-Lösung in Berührung gewesen war, wurden 300 mg des obigen Ketons (IV) und 5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach 18-stdg. gelinden Sieden wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat abgedampft. Der feste Äther-Rückstand (260 mg vom Schmp. 115–120°) wurde mit Petroläther angerieben und 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Breite, weiße, zu Sternen angeordnete Nadeln vom Schmp. 126–127°.

4.906 mg Sbst.: 16.735 mg CO<sub>2</sub>, 3.020 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 93.1, H 6.9.

Pikrat: 9.7 mg Kohlenwasserstoff und 14.8 mg Pikrinsäure wurden in der eben nötigen Menge heißen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisierten rotbraune Nadelchen vom scharfen Schmp. 130–131°.

4.281 mg Sbst.: 9.845 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O. — 3.478 mg Sbst.: 0.272 ccm N (23°, 761 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (= C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>). Ber. C 62.5, H 4.1, N 9.1.  
Gef. „ 62.7, „ 4.2, „ 9.0.

### Dehydrierung von Cholesterylchlorid nach Diels.

Das fragliche Produkt wurde aus der Fraktion vom Sdp.<sub>18</sub> 234–236° durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und schließlich aus Eisessig erhalten: blau fluoreszierende, breite, butterweiche Blätter, Schmp. 123–124°.

Das Pikrat krystallisiert aus einer verd. alkohol. Pikrinsäure-Lösung in rotbraunen, zu halbkugeligen Drusen vereinigten, dünnen Nadeln, die bei 117° dunkel werden und bei 120–122° schmelzen.

4.761 mg Sbst.: 10.910 mg CO<sub>2</sub>, 1.770 mg H<sub>2</sub>O. — 3.135 mg Sbst.: 0.255 ccm N (24°, 761 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (= C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>). Ber. C 62.5, H 4.1, N 9.1.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (= C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>). Ber. C 61.7, H 3.8, N 9.4.

Gef. „ 62.5, „ 4.2, „ 9.4.

## 276. Eugen Wertyporoch und Hans Sagel: Über die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Benzol.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 9. August 1933.)

Die vorliegenden Literatur-Angaben über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol zeigen, daß je nach den Reaktions-Bedingungen verschiedene Produkte erhalten werden.

Bei höheren Temperaturen ließen sich in geringen Mengen Toluol, Äthyl-benzol und Diphenyl<sup>1)</sup> nachweisen; beim Kochen am Rückflußkühler wurde auch Naphthalin<sup>2)</sup> isoliert. Beim Einleiten von Luft in das siedende Reaktionsgemisch entstand nach Senff<sup>3)</sup> Phenol, neben höheren harzigen Produkten. Schließlich erhielt Gustavson<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von HCl-Gas auf ein Aluminiumchlorid-Benzol-Gemisch ein Öl, das die Hauptmenge des AlCl<sub>3</sub> enthielt, und nach längerem Stehen ein Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen lieferte; es ließen sich daraus Diphenyl-cyclohexan und 1-Methyl-3-phenyl-cyclopentan abtrennen.

Ausgangspunkt unserer Arbeit waren Untersuchungen über den Reaktions-Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion. Dabei wurde festgestellt<sup>5)</sup>, daß Aluminiumbromid-Lösungen in Benzol nicht haltbar sind, sondern sich unter HBr-Entwicklung dunkel färben und eine ölige Schicht absetzen. Für die genaue Untersuchung dieser Reaktion wurden mehrere Versuche mit wechselnden Mengen wasser-freiem AlBr<sub>3</sub> ( $\frac{1}{25}$ – $\frac{1}{3}$  Mol. auf 1 Mol. Benzol) bei 18° ausgeführt<sup>6)</sup>. Nach 4–20 Wochen wurde die benzolische Lösung vom Öl abgetrennt und jedes für sich, nach Zerlegung mit Eis, verarbeitet.

Ein Versuch mit 5.65 l Benzol und  $\frac{1}{25}$  Mol. Aluminiumbromid, bei dem sich die mannigfaltigsten Bestandteile gewinnen ließen, wird beschrieben. Die Verarbeitung und Trennung in die einzelnen Fraktionen erforderte etwa 3 Wochen. Die fraktionierte Destillation des benzolischen Anteils wurde sehr langsam mit einem Birektifikator ausgeführt, wobei weder Toluol noch Äthyl-benzol nachgewiesen wurde. Der Rest destillierte im Vakuum in 3 Fraktionen (s. S. 1309):

<sup>1)</sup> Friedel, Crafts, Bull. Soc. chim. France [2] **39**, 195, 306 [1883].

<sup>2)</sup> A. Homer, C. **1911**, I 809.

<sup>3)</sup> P. Senff, A. **220**, 232 Anm. 2 [1883].

<sup>4)</sup> Gustavson, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 640 [1908].

<sup>5)</sup> A. Wohl u. E. Wertyporoch, B. **64**, 1364 [1931], Anmerk. 36.

<sup>6)</sup> Die Zusammenstellung der einzelnen Versuche findet sich im experimentellen Teil.