

8. Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (V): Aus 24.5 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-benzidin und 10.8 g (0.05 Mol) 1.4-Dibrom-butan, wie unter 5. beschrieben, jedoch wird das Reaktionsgemisch auf 750 ccm eingengt, die Kristalle werden mit Methanol und Äther gewaschen. Farblose Kristalle aus Dimethylformamid vom Schmp. 365°. Ausb. 6.5 g (24% d. Th.).

$C_{60}H_{40}O_8N_4S_4$ (1093.3) Ber. C 65.91 H 5.53 N 5.12 Gef. C 65.96 H 5.43 N 5.36

9. Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII): 10 g der Tetratosyl-Verbindung V und 20 g Phenol werden in 200 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. rückfließend erhitzt und, wie unter 3. beschrieben, aufgearbeitet. Farblose Kristalle aus Dioxan vom Schmp. 242°. Ausb. 7.2 g (90% d. Th.).

$C_{32}H_{36}N_4$ (476.6)

	C	H	N	O
Ber.	80.63	7.61	11.76	
Ber. für Einschluß von 0.75 Moll. Dioxan	77.46	7.80	10.32	4.42
Gef. nach 12stdg. Trocknen i. Vak.-Exsiccator	77.61	7.73	10.17	
„ „ 30 „ „ bei 150°	77.45	7.83	10.28	4.10
Gef. für Rohprodukt nach 30stdg. Trocknen i. Vak. bei 150°	79.69	7.54	11.50	

Aus viel Benzol umkristallisiert:

Ber. für Einschluß von 1 Mol. Benzol	82.27	7.63	10.10	
Gef. nach 5stdg. Trocknen bei 80°	81.90	7.51	10.61	
„ „ 5 „ „ bei 150° i. Vak.	79.28	7.54	11.79	

10. Bis-[*N,N'*-diacetyl-*N,N'*-tetramethylen-benzidin]: Aus 6 g Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII) und 50 ccm Acetanhydrid wie unter 4. beschrieben. Ausb. 7.4 g (91% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 278°.

$C_{40}H_{44}O_4N_4$ (644.8) Ber. C 74.50 H 6.88 N 8.69

Gef. C 74.28 H 7.05 N 8.72 Mol.-Gew. 567*)

*) ebullioskop. in Eisessig.

198. Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg u. Aziz-Ur Rahman*): Synthese des 9.10-Cyclopenteno-phenanthrens und einiger Methylhomologen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 4. Juni 1955)

Die Umsetzung von 4.5-Benzindan (II, R = H) und von 1-Methyl-4.5-benzindan (II, R = CH₃) mit Bernsteinsäure-anhydrid nach Friedel-Crafts liefert als Hauptprodukte die Ketosäuren vom Typ III, aus welchen 9.10-Cyclopenteno-phenanthren und die bisher unbekannten Methylhomologen 1-Methyl-, 1'-Methyl- und 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII und X, R = H bzw. CH₃) in guter Ausbeute dargestellt wurden.

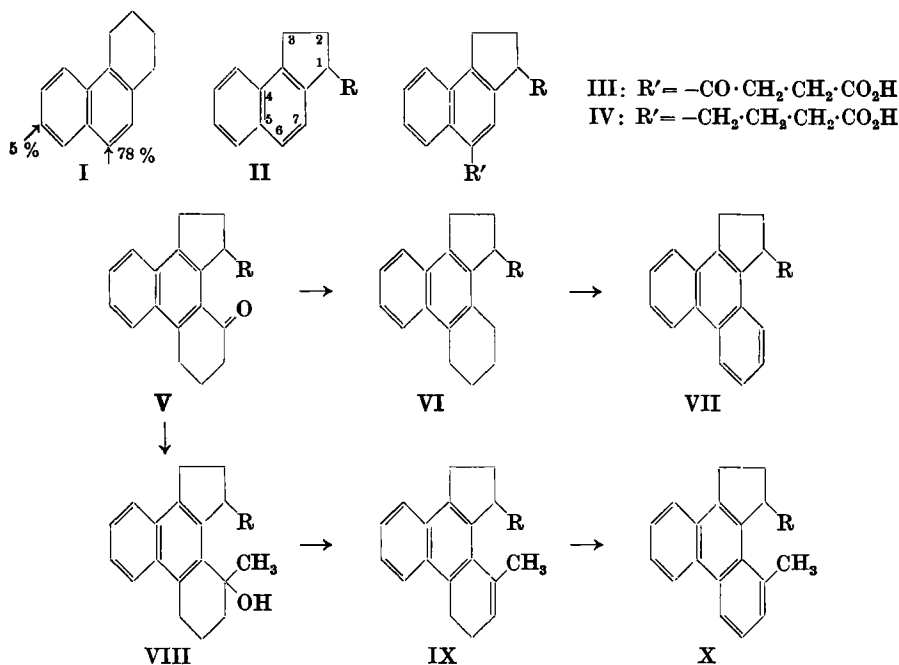
Im Verlaufe von Versuchen zur Darstellung des 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens¹⁾ interessierte, ob sich unter den Umsetzungsprodukten von 4.5-Benzindan (II, R = H) und 1-Methyl-4.5-benzindan (II, R = CH₃) mit Bernsteinsäure-anhydrid nach Friedel-Crafts eine Ketosäure XIII befindet, die sich in Analogie zur Synthese des Phenanthrens und einiger seiner Alkyl-

*) Dissertat. A. Rahman, Tübingen 1955.

¹⁾ A. Butenandt, H. Dannenberg u. W. Steidle, Z. Naturforsch. **9b**, 288 [1954].

homologen²⁾ in 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (Dielsscher Kohlenwasserstoff) bzw. in 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren überführen läßt.

Bei der Reaktion von 1-Alkyl-naphthalinen mit Bernsteinsäure-anhydrid nach Friedel-Crafts erfolgt der Eintritt der Ketosäure-Seitenkette fast ausschließlich in 4-Stellung^{3, 4)}, bei der Reaktion von 2-Alkyl-naphthalinen vor allem in 6-Stellung⁵⁻⁸⁾, aber daneben auch in 5-Stellung⁷⁾; beim 1.2-Tetramethylen-naphthalin (1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren), in welchem 1- und 2-Stellung des Naphthalins Alkyl-Substituenten tragen, überwiegt der Einfluß der Alkylgruppe in 1-Stellung, und das Hauptprodukt ist die 4-Ketosäure^{4, 9, 10)} neben 5 % der 6-Ketosäure (I)⁹⁾. Analog verhalten sich nun auch 4.5-Benzindan¹¹⁾ (II, R = H) und 1-Methyl-4.5-benzindan¹¹⁾ (II, R = CH₃), die dem 1.2-Tetramethylen-naphthalin im Substitutionstyp entsprechen. Aus beiden Kohlenwasserstoffen entsteht als Hauptprodukt die Ketosäure vom Typ III,



²⁾ R. D. Haworth, J. chem. Soc. [London] 1932, 1125.

³⁾ R. D. Haworth u. C. R. Mavin, J. chem. Soc. [London] 1932, 2720.

⁴⁾ W. E. Bachmann u. W. S. Struve, J. org. Chemistry 4, 472 [1939].

⁵⁾ R. D. Haworth, B. M. Letsky u. C. R. Mavin, J. chem. Soc. [London] 1932, 1785. ⁶⁾ L. F. Fieser u. M. A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 54, 4347 [1932].

⁷⁾ R. M. Orcutt u. M. T. Bogert, J. Amer. chem. Soc. 63, 127 [1941].

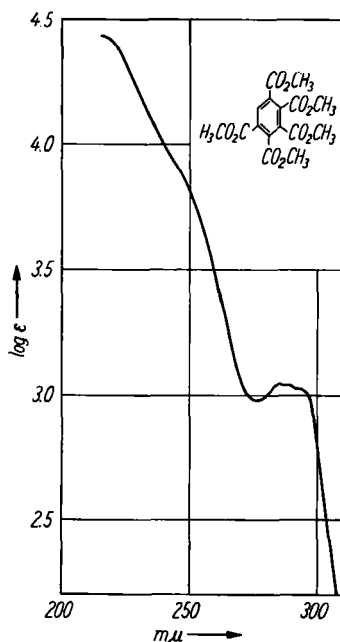
⁸⁾ W. E. Bachmann, M. W. Cronyn u. W. S. Struve, J. org. Chemistry 12, 596 [1947]. ⁹⁾ W. E. Bachmann u. W. S. Struve, J. org. Chemistry 5, 416 [1940].

¹⁰⁾ L. F. Fieser u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 70, 3197 [1948].

¹¹⁾ Zur Darstellung s. H. Dannenberg u. A. Rahman, Chem. Ber. 88, 1405 [1955] (folgende Arbeit).

obwohl die Reaktionen bei tiefen Temperaturen (unter 0°) in Nitrobenzol-Lösung durchgeführt wurden, also unter Bedingungen, bei denen beim Naphthalin der Eintritt von Acylresten in β -Stellung begünstigt ist¹²⁾.

Der Beweis dafür, daß bei beiden Kohlenwasserstoffen die Seitenkette bevorzugt in 6-Stellung des 4.5-Benzindan-Systems eintritt, ergibt sich aus folgendem: 1. beide Ketosäuren (III, R = H bzw. CH_3) haben identische UV-Spektren und stimmen in den Hauptbanden ihrer IR-Spektren im Bereich der γ -Schwingungen, der charakteristisch ist für den Substitutionstyp von aromatischen Kohlenwasserstoffen¹³⁾, weitgehend überein; bei beiden Ketosäuren muß die Substitution daher an gleicher Stelle des 4.5-Benzindan-Systems erfolgt sein; 2. die Ketosäure-Seitenkette muß in α -Stellung des Naphthalin-Systems stehen, denn die UV-Spektren der Ketosäuren weisen die für α -Ketonaphthalin-Verbindungen charakteristische Bandenstruktur auf¹⁴⁾; der oxydative Abbau der aus dem 1-Methyl-4.5-benzindan entstandenen Ketosäure (III, R = CH_3) mittels konz. Salpetersäure¹⁵⁾ führt zur Benzol-pentacarbonsäure, die durch ihren Pentamethylester (UV-Spektrum s. Abbild. 1; IR-Spektrum s. Abbild. 2) charakterisiert wurde.



Abbild. 1. UV-Spektrum des Benzol-pentacarbonsäure-methylesters in Äthanol

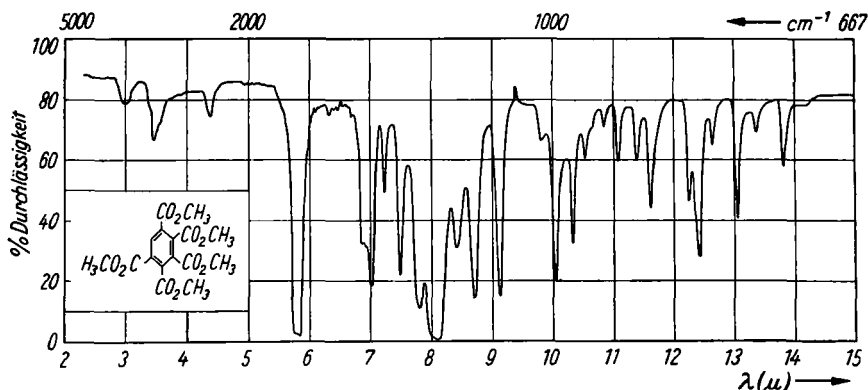
Die Ketosäuren vom Typ III sind, entsprechend der Synthese des Phenanthrens und einiger seiner Methylhomologen²⁾, gute Ausgangsprodukte zur Darstellung für einige Kohlenwasserstoffe vom Typ des 9.10-Cyclopenteno-phenanthrens (vergl. III–X). Aus den Ketonen vom Typ V (R = H bzw. CH_3) lassen sich durch Clemmensen-Reduktion und Dehydrierung 9.10-Cyclopenteno-phenanthren (VII, R = H), welches in der Literatur schon

¹²⁾ H. F. Bassilios u. A. Y. Salem, Bull. Soc. chim. France 1952, 586.

¹³⁾ Vergl. die an substituierten Benzolen durchgeführten Untersuchungen von D. H. Whiffen u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1945, 268; die Untersuchungen an 1.2-Benzanthracenen von S. F. D. Orr u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1950, 218, und die Untersuchungen an 1.2-Cyclopenteno-phenanthrenen von H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953] (dort auch weitere Literatur).

¹⁴⁾ H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. 593, 232 [1955].

¹⁵⁾ W. P. Campbell, M. D. Soffer u. T. R. Steadman, J. Amer. chem. Soc. 64, 425 [1942].



Abbild. 2. IR-Spektrum von Benzol-pentacarbonsäure-methylester (fest in KBr)

mehrfach beschrieben ist¹⁶⁾, bzw. 1'-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII, R = CH₃) darstellen, andererseits durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard, Wasserabspaltung und Dehydrierung 1-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, R = H) und 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, R = CH₃). Die Ausbeuten an diesen Kohlenwasserstoffen, bezogen auf die Ketosäuren III (R = H bzw. CH₃), betragen: für 9.10-Cyclopenteno-phenanthren und für sein 1'-Methyl-Derivat 40–46 %, für 1-Methyl- und 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren 33–35 % der Theorie. Die UV-Spektren dieser Kohlenwasserstoffe zeigen die für Phenanthren-Kohlenwasserstoffe typische Bandenstruktur (s. die Tafel). Die Banden in den Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe

Bandenlagen der UV-Spektren der synthetisierten 9.10-Cyclopenteno-phenanthrene

	VII, R = H	VII, R = CH ₃	X, R = H	X, R = CH ₃
β-Bandengruppe ^{a)} λ _{max} in mμ (log ε)	248 (4.71) 255 (4.81)	248 (4.67) 255 (4.77)	253 (4.69) 260 (4.75)	253 (4.64) 260 (4.72)
p-Bandengruppe ^{a)} λ _{max} in mμ (log ε)	271 (4.30) 280 (4.12) 290 (4.04) 302 (4.13)	271 (4.26) 280 (4.06) 290 (4.01) 303 (4.10)	b) 283 (4.02) 296 (4.07) 308 (4.12)	b) 284 (4.00) 296 (4.06) 308 (4.10)
α-Bandengruppe ^{a)} λ _{max} in mμ (log ε)	323 (2.69) 339 (2.97) 355 (3.03)	323 (2.68) 338 (2.87) 355 (2.98)	327 (2.88) 343 (3.11) 360 (3.17)	326 (2.82) 343 (3.03) 359 (3.07)

a) Die Bezeichnung der einzelnen Bandengruppen der Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht einheitlich. Die hier verwendete Bezeichnung entspricht derjenigen von E. Clar (s. E. Clar, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952). Eine Zusammenstellung über einige in der Literatur verwendeten Bezeichnungen ist von H. B. Klevens u. J. R. Platt, J. chem. Physics 17, 470 [1949], gegeben worden.

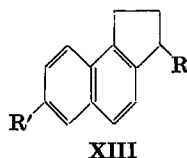
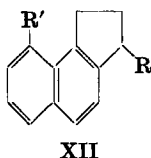
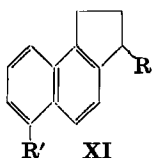
b) als Inflexion erkennbar, überdeckt durch β-Bande.

¹⁶⁾ W. E. Bachmann u. M. C. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. 59, 2207 [1937]; Ch. Weizmann, E. Bergmann u. T. Berlin, ebenda 60, 1331 [1938]; C. K. Bradsher, ebenda 61, 3131 [1939]; F. Bergmann u. E. Bergmann, ebenda 62, 1699 [1940]; F. Bergmann u. A. Weizmann, J. org. Chemistry 9, 352 [1944].

vom Typ X ($R = H$ bzw. CH_3) liegen infolge der Substitution durch die Methylgruppe am Phenanthren-System längerwellig als die entsprechenden Banden in den UV-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe vom Typ VII ($R = H$ bzw. CH_3). Die beiden Paare VII und X zeigen, abgesehen von geringen Unterschieden im Extinktionskoeffizienten, jeweils fast identische Spektren, da sie sich nur durch einen Substituenten (Methylgruppe) unterscheiden, der nicht am chromophoren System steht. Auch die IR-Spektren der beiden Paare sind im Bereich der γ -Schwingungen jeweils sehr ähnlich, wie es für Kohlenwasserstoffe vom gleichen Substitutionstyp am aromatischen System zu erwarten ist¹³⁾.

Bei der Umsetzung von 4.5-Benzindan (II, $R = H$) und 1-Methyl-4.5-benzindan (II, $R = CH_3$) mit Bernsteinsäure-anhydrid entsteht außer der Ketosäure vom Typ III in sehr geringer Ausbeute jeweils noch eine weitere Ketosäure mit der Ketosäure in α -Stellung des Naphthalin-Systems (die UV-Spektren dieser Ketosäuren aus den beiden Kohlenwasserstoffen sind identisch; die IR-Spektren im Bereich der γ -Schwingungen sehr ähnlich; UV- und IR-Spektren sind verschieden von denjenigen der Ketosäuren vom Typ III). Eine Entscheidung darüber, ob diese Ketosäuren vom Typ XI oder XII sind, konnte aus Mangel an Material nicht getroffen werden; nach den Ergebnissen bei der Succinoylierung von 2-Methyl-naphthalin⁷⁾ scheint der Typ XI wahrscheinlicher zu sein.

Bei der Reaktion von 1-Methyl-4.5-benzindan mit Bernsteinsäure-anhydrid entsteht, analog der Umsetzung beim 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren (I)⁹⁾, auch noch eine Ketosäure mit der Ketogruppe in β -Stellung des Naphthalin-Systems, die die gewünschte Ketosäure XIII sein könnte, denn bei der Durchführung der Phenanthren-Synthese mit den Mutterlaugen der Ketosäuren ließ sich ein Ringketon vom α -Keto-naphthalin-Typ nachweisen (UV-Spektrum),



und als Endprodukt wurde ein nicht trennbares Gemisch von 1'-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII, $R = CH_3$) und 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (Dielsscher Kohlenwasserstoff) erhalten (Identifizierung durch UV- und IR-Spektrum). Diese Ketosäure konnte aber in reiner Form aus dem Reaktionsansatz von 1-Methyl-4.5-benzindan nicht gefaßt werden.

Hrn. Dr. E. Biekert haben wir für die Diskussion der IR-Spektren, Frll. J. Köhler für die Aufnahme der IR-Spektren und Hrn. Dipl.-Chem. R. Beckmann sowie Frll. G. Schild für die Aufnahme der UV-Spektren zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren erfolgte mit dem selbstregistrierenden IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21. Zur Aufnahme

von IR-Spektren von Verbindungen in festem Zustand, gepreßt in KBr, vergl.¹⁷⁾. Die Mikroanalysen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach (Oberfranken), durchgeführt.

A. Synthese des 1'-Methyl- und des 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclo-penteno-phenanthrens

γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = CH₃): Eine Lösung von 4.2 g 1-Methyl-4.5-benzindan (II, R = CH₃) und 2.4 g Bernstein-säure-anhydrid in 50 ccm Nitrobenzol wurde in einer Kältemischung gekühlt. Dazu gab man unter mechanischem Rühren in kleinen Anteilen über 30 Min. hinweg eine Lösung von 6.2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 30 ccm Nitrobenzol. Das orange-rot gefärbte Reaktionsgemisch wurde etwa 4 Stdn. bei 0°–5° gerührt, danach ließ man es etwa 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Der Komplex, der sich dabei dunkelgrün gefärbt hatte, wurde mittels Eis-Salzsäure zersetzt, dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, um den Hauptanteil des Nitrobenzols zu entfernen. Der ölige, braune Rückstand wurde mit Äther aufgenommen; der Ätherauszug wurde zuerst gut mit Wasser gewaschen und dann dreimal mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden unter Zugabe von etwas Eis gekühlt und danach unter dauerndem Rühren mit Salzsäure zersetzt, wobei eine gelbe kristalline Substanz ausfiel. Sie wurde mit Äther extrahiert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab eine hellbraune Masse, die teilweise kristallisierte. Durch Verreiben dieses Rückstandes mit wenig Cyclohexan konnten 3.2 g γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = CH₃) vom Schmp. 145.7° erhalten werden (49% d. Th.); nach Umlösen aus Benzol-Benzin dicke hellgelbe Nadeln vom Schmp. 150°.

C₁₈H₁₈O₃ (282.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.28 H 6.35

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 229 m μ (4.60); 308 m μ (3.81) und (330) m μ (3.73).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.90 μ (1694 cm⁻¹) (Carboxygruppe) und 5.99 μ (1669 cm⁻¹) (Ketogruppe).

Der Rückstand der Cyclohexan-Mutterlaugen lieferte beim Umlösen aus wenig Benzol eine isomere Ketosäure, die, aus Cyclohexan umkristallisiert, bei 122–123° schmolz: γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(4' oder 1')]-buttersäure (XI oder XII, R = CH₃). Die Menge reichte für eine Analyse nicht aus.

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 230 und 256 m μ (4.49 bzw. 4.43); 302 und 331 m μ (3.86 bzw. 3.64).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.91 μ (1692 cm⁻¹) (Carboxygruppe) und 6.00 μ (1666 cm⁻¹) (Ketogruppe).

Oxydativer Abbau der γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = CH₃) nach Campbell und Mitarbb.¹⁵⁾: 500 mg γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = CH₃) wurden in einem Bombenrohr mit 1 ccm Wasser und 1.5 ccm konz. Salpetersäure etwa 16 Stdn. bei 190–200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die entstandene hellgelbe, klare Lösung zur Trockene eingedampft, über Nacht i. Vak. über festem, wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Man erhielt etwa 300 mg einer festen Substanz; diese wurde mit einem Überschuß an Diazomethan in Äther verestert. Der Ester kristallisierte aus Methanol in Form farbloser glänzender Nadeln. Schmp. 145–146.5°: Benzol-pentacarbonsäure-methylester (Lit.¹⁵⁾, Schmp. 149–150°).

C₁₆H₁₆O₁₀ (368.2) Ber. C 52.17 H 4.37 Gef. C 52.37 H 4.42

UV-Spektrum (Äthanol): Abbild. 1. λ_{\max} (log ϵ): 285 m μ (3.04).

IR-Spektrum (fest in KBr): s. Abbild. 2.

γ -[1-Methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (IV, R = CH₃): Ein Gemisch von 2.4 g der Säure III (R = CH₃), 1.6 g festem Kaliumhydroxyd, 12.2 ccm Diäthylenglykol und 1.2 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat wurde 1 Stde. bei 145–150°

¹⁷⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; U. Schiedt, ebenda 8b, 66 [1953].

unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur wurde dann allmählich auf 170–180° erhöht, wobei das überschüss. Hydrazinhydrat sowie das während der Reaktion gebildete Wasser abdestillierten. Schließlich wurde 4 Stdn. bei 200–205° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um die neutralen Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei ein krist. Niederschlag entstand, der mit Äther extrahiert wurde; die Ätherauszüge wurden neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 1.9 g γ -[1-Methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (IV, R = CH₃) (85% d. Th.) vom Schmp. 118–120°. Umlösen aus Cyclohexan ergab die analysenreine Verbindung in kleinen farblosen Prismen vom Schmp. 120–121°.

C₁₈H₂₀O₂ (268.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.18 H 7.48

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 234 m μ (4.72); 293 m μ (3.74); 328 m μ (3.38).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.89 μ (1698 cm⁻¹).

1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = CH₃): 1.9 g der Säure IV (R = CH₃) wurden in 65 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 5.0 g Phosphorpentachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man 1½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, kühlte auf 0° ab, gab dann eine Lösung von 10 ccm wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid in 30 ccm Benzol dazu und ließ diese Mischung etwa 50 Min. bei dieser Temperatur stehen. Das Gemisch wurde dann mit Eis-Salzsäure zersetzt und mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösungen wurden mit 2n NaOH ausgeschüttelt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach Behandeln des Rückstandes der äther. Lösung mit wenig Petroläther schied sich ein kristalliner Stoff ab, der abfiltriert und getrocknet wurde. Aush. 1.3 g Keton vom Schmp. 77–79°. Der Rückstand der Mutterlauge lieferte nach Chromatographie an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) in Benzin-Lösung und Elution mit Benzin-Benzol (3:1) weitere 0.2 g des reinen Ketons. Die Gesamtausbeute betrug damit 1.5 g 1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = CH₃), das nach Umlösen aus Methanol in Form hexagonaler Platten vom Schmp. 81–82° erhalten wurde (85% d. Th.).

C₁₈H₁₈O (250.2) Ber. C 86.35 H 7.26 Gef. C 86.04 H 7.57

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 220 m μ (4.36); 261 m μ (4.63); 283 (3.83), 293 (3.88) und 304 m μ (3.63); 361 m μ (3.44).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.98 μ (1672 cm⁻¹).

3'-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VI, R = CH₃): 800 mg 1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = CH₃) wurden mit 15 g amalgamiertem Zink, 5 ccm Wasser, 10 ccm Äthanol und 12 ccm konz. Salzsäure etwa 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dreimal nach je 3 Stdn. wurden 2 ccm konz. Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem Abkühlen wurde mehrfach mit Äther extrahiert; die Ätherauszüge wurden zuerst mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 720 mg 3'-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VI, R = CH₃) (95% d. Th.) als farbloses Öl zurück, das beim Stehenlassen teilweise kristallisierte. Der Großteil wurde direkt zu dem entspr. Cyclopenteno-phenanthren-Derivat dehydriert (s. u.); der kleinere Anteil lieferte nach Umlösen aus Methanol-Aceton die reine Verbindung in Form kleiner farbloser Nadeln vom Schmp. 57–58°.

C₁₈H₂₀ (236.3) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.60 H 8.50

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 217 m μ (4.47); 239 m μ (4.88); 295 m μ (3.77); 327 m μ (2.84).

1'-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII, R = CH₃): 670 mg 3'-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VI, R = CH₃) wurden mit 250 mg Platin-Kohle 25–30 Min. bei 265° in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mehrmals mit Petroläther (40–60°) extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels blieben 500 mg

(Ausb. 76% d. Th.) einer farblosen kristallinen Substanz, die in Benzin-Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule (Woelm, neutral Akt. 1) chromatographiert wurde.

1. Benzin	152 mg Öl
2. „	170 mg Kristallisat
3. „	115 mg „
4. „	30 mg „
5. „	3 mg „
	470 mg

Fraktion 1 wurde nochmals chromatographiert.

1. Benzin	50 mg Öl
2. „	70 mg Kristallisat
3. „	22 mg „
4. „	5 mg „
	147 mg

Ausbeute an kristallisierten Fraktionen: 388 mg (59% d. Th.).

Die kristallinen Fraktionen wurden vereint; das 1'-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII, $R = CH_3$) kristallisierte aus Äthanol in Form kleiner farbloser Nadeln vom Schmp. 91–92°.

$C_{18}H_{18}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.81 H 7.19

UV-Spektrum s. die Tafel.

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda\gamma = 13.36\mu$ (749 cm^{-1}) und 13.82μ (724 cm^{-1}).

Trinitrobenzolat, aus Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 139–140°.

$C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (445.4) Ber. C 64.71 H 4.02 Gef. C 64.70 H 4.39

1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, $R = CH_3$): Zu einer Äther-Lösung des Grignard-Reagens, hergestellt aus 100 mg Magnesium und 1 ccm Methyljodid, wurde unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 220 mg 1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, $R = CH_3$) in 10 ccm trockenem Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit einer Eis-Ammoniumchlorid-Mischung zersetzt und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug ergab 240 mg eines dicken hellbraunen Öles (1-Oxy-1.3'-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VIII, $R = CH_3$), das nicht weiter gereinigt wurde.

Eine Lösung des bei der Grignard-Reaktion erhaltenen Produktes in 10 ccm Pyridin wurde vorsichtig mit 2 Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt, dann etwa 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Durch vorsichtiges Eingießen in Eis-Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt zersetzt, sodann mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden zuerst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Der nach Abdestillation des Lösungsmittels verbliebene Rückstand (200 mg öliges 1.3'-Dimethyl-3.4-dihydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (IX, $R = CH_3$)) wurde als solcher mit 100 mg Platin-Kohle dehydriert, indem man etwa 20 Min. bei 265° in einer Stickstoffatmosphäre mit dem Katalysator erhitze. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit Petroläther (40–60°) mehrfach extrahiert. Man erhielt 160 mg eines dicken hellbraunen Öles, das an einer Aluminiumoxyd-Säule (Woelm, Akt. 1) in Benzin-Lösung chromatographiert wurde. Die so erhaltenen 100 mg (46% d. Th.) Kristallisat ergaben nach Umlösen aus Methanol das 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, $R = CH_3$) als farblose glänzende Nadeln vom Schmp. 139–140°.

$C_{18}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.25 H 7.62

UV-Spektrum s. die Tafel.

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda\gamma = 12.37\mu$ (808 cm^{-1}) und 13.25μ (755 cm^{-1}).

Trinitrobenzolat aus Äthanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 154–155°.

$C_{19}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (459.4) Ber. C 65.35 H 4.60 Gef. C 64.72 H 4.77

B. Synthese des 9.10-Cyclopenteno-phenanthrens und seiner
1-Methyl-Verbindung

γ -Oxo- γ -[4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = H): Die Acylierung des 4.5-Benzindans (II, R = H; 10.0 g) nach Friedel-Crafts wurde mit 6.3 g Bernsteinsäure-anhydrid in Gegenwart von 16.6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in Nitrobenzol-Lösung durchgeführt, wie bei der Darstellung von γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = CH₃) beschrieben wurde.

Die Ätherauszüge des Reaktionsproduktes wurden dreimal mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und dann mit Salzsäure angesäuert. Man erhielt durch Filtration 7.3 g eines Kristallisates vom Schmp. 132–140°, das nach Umlösen aus Benzol 3 g γ -Oxo- γ -[4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = H) in Form langer, schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 164–165° lieferte. Das Säurefiltrat ergab nach Extraktion mit Äther und entsprechender Aufarbeitung weitere 2.0 g der Ketosäure vom Schmp. 156–160° (nach Umlösen aus Benzol Schmp. 164–165°); Gesamtausbeute 5.0 g (31% d. Th.).

C₁₇H₁₆O₃ (268.2) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.48 H 6.13

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 229 m μ (4.61); 307 (3.83) und 330 m μ (3.75).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.91 μ (1692 cm⁻¹) (Carboxygruppe) und 6.01 μ (1664 cm⁻¹) (Ketogruppe).

Die Benzol-Mutterlaugen lieferten durch fraktionierte Kristallisation noch eine isomere Ketosäure, die nach Umlösen aus Benzol-Benzin bei 139–140° schmolz: γ -Oxo- γ -[4.5-benzindanyl-(4' oder 1')]buttersäure (XI oder XII, R = H). Die Substanz reichte für weitere Untersuchungen nicht aus.

C₁₇H₁₆O₃ (268.2) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.98 H 6.08

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 229 m μ (4.45); 255 m μ (4.37); 304 und 329 m μ (3.82 bzw. 3.63).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.90 μ (1696 cm⁻¹) (Carboxygruppe) und 6.01 μ (1664 cm⁻¹) (Ketogruppe).

γ -[4.5-Benzindanyl-(6)]-buttersäure (IV, R = H): 1.5 g der γ -Oxo- γ -[4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure (III, R = H) wurden nach der Methode von Huang-Minlon durch Behandlung mit 1 ccm Hydrazinhydrat, 1.0 g Kaliumhydroxyd in 8 ccm Diäthylenglykol reduziert, wie oben bereits beschrieben wurde. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in der üblichen Weise ergab 1.2 g γ -[4.5-Benzindanyl-(6)]-buttersäure (IV, R = H) (85% d. Th.), die aus Benzol in farblosen Nadeln kristallisierte, Schmp. 170–171°.

C₁₇H₁₆O₂ (254.2) Ber. C 80.29 H 7.12 Gef. C 80.53 H 7.42

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 234 m μ (4.78); 292 (3.78) und 312 m μ (3.34); 327 m μ (3.39).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 5.89 μ (1698 cm⁻¹).

1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = H): Der Ringschluß wurde analog der Darstellung von 1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren durch Behandeln von 1.1 g γ -[4.5-Benzindanyl-(6)]-buttersäure (IV, R = H) mit 2.5 g Phosphorpentachlorid und 5 ccm Zinn(IV)-chlorid in thiophenfreiem Benzol bewirkt. Das krist. Neutralprodukt der Reaktion wurde in Benzin-Lösung an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzin-Benzol (1:1) wurden 860 mg (90% d. Th.) 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = H) erhalten; nach Umlösen aus Methanol farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 133–134°.

C₁₇H₁₆O (236.2) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 86.54 H 6.96

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 220 m μ (4.41); 260 m μ (4.68); 292 (3.94) und 305 m μ (3.70); 361 m μ (3.50).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})}$ = 6.03 μ (1658 cm⁻¹).

9.10-Cyclopenteno-phenanthren (VII, R = H): 470 mg 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = H) wurden nach Clemmensen

durch 12stdg. Kochen mit 15 g frisch amalgamiertem Zink, 10 ccm Äthanol, 5 ccm Wasser und 12 ccm konz. Salzsäure reduziert. Die Aufarbeitung, analog der Darstellung von 3'-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren, lieferte 444 mg eines Öles, das durch Chromatographie seiner Benzin-Lösung an Aluminiumoxyd (Woelm, Akt. 1) gereinigt wurde. Die gesamten Benzin-Benzol-(2:1 und 1:1)-Fraktionen des Eluates ergaben zusammen 345 mg eines farblosen Öles (1.2.3.4-Tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren, VI, R = H), das teilweise kristallisierte, aber nicht weiter gereinigt wurde.

290 mg dieses Öles wurden mit 100 mg Platin-Kohle etwa 25 Min. auf 265° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mehrere Male mit heißem Benzin (40–60°) extrahiert. Aus der violett fluoreszierenden Benzin-Lösung erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels 190 mg eines Kristallisates vom Schmp. 132–135°. Die weitere Reinigung geschah durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Woelm, Akt. 1). Die mit Benzin eluierten Fraktionen ergaben zusammen 171 mg 9.10-Cyclopenteno-phenanthren (VII, R = H) (Ausb. 60% d. Th.), das aus Äthanol in feinen glänzenden Nadeln kristallisierte. Sie besitzen einen doppelten Schmelzpunkt (Kofler-Mikroskop):

1. Schmp.	142–143°
Umwandlungspunkt	150–151°
2. Schmp.	153–154° (Literatur s. l. c. ¹⁶)
$C_{17}H_{14}$ (218.2) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.52 H 6.50	

UV-Spektrum s. die Tafel.

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda\gamma = 13.30 \mu$ (752 cm^{-1}) und 13.83μ (723 cm^{-1}).

Trinitrobenzolat, aus Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 160–161°.

$C_{17}H_{14} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (431.3) Ber. C 64.32 H 3.98 Gef. C 64.32 H 4.27

1-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, R = H): Eine Lösung von 275 mg 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (V, R = H) in 30 ccm Äther wurde mit einer Äther-Lösung des Grignard-Reagens, hergestellt aus 125 mg Magnesium und 1.2 ccm Methyljodid, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; dann wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Das trockene Reaktionsprodukt (250 mg eines dickflüssigen, braunen Öles) wurde in 10 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 3 Tropfen Phosphoroxychlorid 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte auf die übliche Weise.

Das Reaktionsprodukt (250 mg eines dickflüssigen, braunen Öles, 1-Methyl-3.4-dihydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren (IX, R = H)) wurde mit 70 mg Platin-Kohle etwa 20 Min. bei 265° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Aus dem erkalteten Reaktionsprodukt wurde mit Benzin (40–60°) 170 mg eines braunen Öles extrahiert. Dieses wurde durch Chromatographie an einer Aluminiumoxyd-Säule (Brockmann) weiter gereinigt. Die mit Benzin eluierten Fraktionen ergaben zusammen 120 mg (46% d. Th.) eines farblosen Kristallisates. Aus Äthanol kristallisierte das 1-Methyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (X, R = H) in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 124 bis 125°.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.15 H 7.00

UV-Spektrum s. die Tafel.

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda\gamma = 12.43 \mu$ (805 cm^{-1}) und 13.32μ (749 cm^{-1}).

Trinitrobenzolat, aus Äthanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 170–171°.

$C_{18}H_{16} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (445.4) Ber. C 64.71 H 4.02 Gef. C 64.75 H 4.17