durch die Thioschwefelsäure ebenso wie beim „ α - Ti_2SO_2 “ reduziert.

Bemerkenswert ist übrigens, daß Fentress und Selwood aus der Auscheidung von Schwefel durch 5-n. H_2SO_4 und aus den reduzierenden Eigenschaften der Lösung richtig auf Thiosulfat schließen, jedoch irrtümlich annehmen, es entsünde erst sekundär als intermediäres Hydrolyseprodukt des Sulfoxylats.

Schließlich ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung von Fentress und Selwood von Interesse, daß bei zu raschem Erhitzen von „ α - Ti_2SO_2 “ oder beim Erhitzen auf eine zu hohe Temperatur nicht „ β - Ti_2SO_2 “, sondern ein graues Pulver entsteht, das ein Gemisch von Ti_2SO_4 und Ti_2S ist. Nun beobachtet Knoll⁷ beim Erhitzen von $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Hochvakuum auf 200° gleichfalls die Bildung eines grauschwarzen Produkts, in welchem mit Sicherheit Ti_2S nachzuweisen ist. Daneben sind anscheinend noch Ti_2SO_3 und möglicherweise auch Ti_2SO_4 vorhanden. Offenbar hat also bei zu raschem Erhitzen oder bei zu hoher

Temperatur der thermische Zerfall des $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gegenüber der vermuteten Reaktion im festen Zustand zwischen $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Ti_2O_3 den Vorrang.

3. Schlußbemerkungen

Über die Zusammensetzung des Ti_2SO_2 von v. Hippel, das auf Grund seiner Struktur ein einheitlicher Körper zu sein scheint, dessen Natur aber noch ungeklärt ist — v. Hippel macht leider keinerlei Angaben über die chemischen Eigenschaften der Verbindung —, läßt sich leider noch nichts aussagen. Außer durch die Struktur scheint sich die Verbindung aber auch chemisch von dem „ β - Ti_2SO_2 “ zu unterscheiden, da ihre Darstellung nach Angaben von v. Hippel auch bei Temperaturen von 350° ohne weiteres möglich ist. Über die Natur des von Iskoldsky bei der Oxydation von Ti_2S bei 720° intermediär beobachteten Ti_2SO_2 ist gleichfalls noch nichts bekannt.

Es soll daher das Ziel weiterer Versuche sein, den Oxydationsverlauf des Ti_2S bei erhöhten Temperaturen chemisch und röntgenographisch zu untersuchen und — wenn möglich — zu klären.

⁷ H. Knoll, Diplomarbeit Techn. Hochschule Berlin 1943.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens

V. Mitteilung¹: Synthese des 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von ADOLF BUTENANDT, HEINZ DANNENBERG und DOROTHEE von DRESLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. 4b. 69—76 [1949]; eingegangen am 15. Dezember 1948)

Zur Prüfung auf cancerogene Wirksamkeit wurde die Synthese des 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens durchgeführt. Im Verlauf seiner Darstellung wurde eine Tetrahydronaphthyl-cyclopentenon-essigsäure erhalten, bei der durch ortho-ständige Substituenten eine sterische Hinderung entsprechend *o,o'*-substituierten Diphenylverbindungen auftritt. Ferner wird die hydrierende Ringöffnung eines Furanderivates beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Beziehungen zwischen cancerogenen Verbindungen und den Steroidhormonen² haben wir ein weiteres Methylderivat des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, das 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren, dargestellt, um seine physiologische Wirksamkeit prüfen zu können.

Die Synthese des 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens (XII) erfolgte in Anlehnung an die Methode von R. Robinson³ zur Darstellung von 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-Verbindungen und an unsere Methode zur Darstellung des 4-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens⁴. Der Reaktionsweg war folgender:

¹ IV. Mitteilung: Z. Naturforschg. 1, 227 [1946].

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

³ R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1390; A. Koebner u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1994.

⁴ A. Butenandt, H. Dannenberg u. D. von Dresler, Z. Naturforschg. 1, 153 [1946].

Abb. 1. Kurve I: *ar.* 2-Methyl-3-furfuryliden-acetyl-tetralin (IV) in Äther, Kurve II: 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-furan- β -propionsäure-(5) (VII) in Äther, Kurve III: Δ^2 -3-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentenon-(1)-essigsäure-(2) (VI) in Äthanol. 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.

anhydrid durchgeführt, oder wurde der Äthylester der Dioxoheptansäure V mit methylalkoholischer Kalilauge umgesetzt, so konnte als Reaktionsprodukt stets nur zu 44 bis 50% die Furanpropionsäure VII, aber keine Cyclopentenon-essigsäure VI isoliert werden.

Die nach den zahlreichen, an ähnlichen Verbindungen vorliegenden Erfahrungen zunächst überraschende Entstehung der Furanpropionsäure VII neben der unter den gewählten Bedingungen erwarteten Cyclopentenon-essigsäure VI wird durch die in *ortho*-Stellung zur reagierenden Oxo-gruppe stehende Methylgruppe am Naphthalin-Ringsystem verursacht; diese Methylgruppe wirkt sterisch hindernd bei der angestrebten Ringschlußreaktion, denn die entstehende Cyclopentenon-essigsäure XIII entspricht einer *o,o'*-substituierten Diphenylverbindung (XIV), in der die beiden Benzolringe nicht mehr in einer Ebene liegen kön-

Abb. 2. Kurve I: 7-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-4,7-dioxo-heptansäure (V), Kurve II: 4-Oxo-10-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (X). Lösungsmittel: Äther.

nen. Diese Tatsache kommt auch im UV-Absorptionsspektrum der Cyclopentenon-essigsäure deutlich zum Ausdruck: Würden Naphthalin-Ringsystem und Fünfring der Cyclopentenon-essigsäure XIII in einer Ebene liegen, so müßte diese Säure etwa das gleiche Spektrum zeigen wie das Benzalacetone (XV) (Maximum bei 280 mμ in Äther, $\epsilon = 22600$). Das Spektrum der Cyclopentenon-essigsäure XIII zeigt aber in äthanolischer Lösung unterhalb 255 mμ eine ansteigende Absorption mit einer Unstetigkeit zwischen 230 und 240 mμ (ϵ etwa 15000) und ein flaches Maximum bei 268 mμ ($\epsilon = 8000$). Wir möchten dieses Spektrum derart deuten, daß im Sinne der Raumformel XIII kein einheitliches chromophores System vorliegt wie beim Benzalacetone, sondern daß das π -Elektronensystem dadurch entkoppelt ist, daß Naphthalin-Ringsystem und Fünfring nicht

in einer Ebene liegen; das Spektrum stellt dann im wesentlichen die Summe von zwei isolierten chromophoren Systemen dar: die kurzwellige Bande mit der Unstetigkeit zwischen 230 und 240 mμ ist der α,β -ungesättigten Ketongruppe im Fünfring zuzuordnen, die etwas überlagert wird durch die steil ansteigende kurzwellige

Bande des Benzolringes (vgl. Spektrum der hydrierten Säure IX, Abb. 3); das flache Maximum bei 268 m μ ist auf den Benzolring der Säure XIII zurückzuführen. Entsprechende Gesetzmäßigkeiten sind beim Vergleich der Spektren von *o,o'*-Diphensäure (XIV, R=COOH) und Benzoesäure gefunden worden⁷.

Die Konstitution der Furanpropionsäure VII glauben wir durch folgende Tatsachen bewiesen zu haben: 1. ihr UV-Absorptionsspektrum (Haupt-

Abb. 3. Kurve I: 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydronaphthyl-(2)]-cyclopentan-essigsäure-(2) (IX) in Äthanol, Kurve II: ω -[3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-önanthsäure (VIII) in Äther.

maximum bei 282 m μ in Äther, $\epsilon = 17200$; Abb. 1) steht mit dem chromophoren System in Einklang; 2. sie reagiert weder mit Ketonreagenzien noch mit Essigsäureanhydrid; 3. sie ist beständig gegen wasser-absplappende Mittel, wie Phosphoroxchlorid in Pyridin, oder gegen verseifende Mittel, wie methylalkoholische Kalilauge; 4. bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumoxyd in Äthanol werden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 2 Mol. Wasserstoff sehr schnell verbraucht, nach Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure werden langsamer 2 weitere Mol. Wasser-

⁷ E. C. Dunlop, B. Williamson, W. H. Rodebush u. A. M. Buswell, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1167 [1941]; Chem. Zbl. **1941** II, 1381.

stoff aufgenommen, und man erhält nach Verseifung von teilweise gebildetem Ester eine Säure C₁₈H₂₆O₂ vom Schmp. 45 bis 50°, in der wahrscheinlich die ω -[3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-(2)]-önanthsäure (VIII) vorliegt; ihr UV-Absorptionsspektrum (steil ansteigende Bande unterhalb 240 m μ , Maximum bei 279 m μ in Äther, $\epsilon = 940$; Abb. 3) entspricht demjenigen eines mehrfach substituierten Benzols und ist beinahe identisch mit dem Spektrum der hydrierten Säure IX (steil ansteigende Bande unterhalb 240 m μ , Maximum bei 279 m μ in Äthanol, $\epsilon = 1020$; Abb. 3) Die beiden Säuren VIII und IX stimmen in ihrem chromophoren System überein.

Die hydrierende Ringöffnung ist bei ähnlichen Furan-Verbindungen bereits von Alder und Schmidt⁸ beschrieben worden, die bei der katalytischen Hydrierung des Furanketons XVI (R=CH₃ oder C₆H₅) in neutraler Lösung ein Gemisch der beiden aliphatischen Diketone XVII und XVIII erhielten, in denen das

O-Atom des Furanringes sich als Oxogruppe an jeweils einem der beiden α -C-Atome des ursprünglichen Furanringes wiederfindet. Eine entsprechende Ringöffnung bei katalytischer Hydrierung wurde auch am Dihydro-benzofuransystem des Rotenons und seiner Spaltprodukte beobachtet⁹; das O-Atom des Dihydro-furanringes erscheint in diesem Falle im Hydrierungsprodukt ausschließlich als phenolische Hydroxylgruppe.

Die durchgehende katalytische Hydrierung unserer Furanpropionsäure VII ist den vorstehend beschriebenen Reaktionen völlig analog. In neutraler Lösung dürfte zuerst die hydrierende Öffnung des Furanringes zu einem Gemisch von Ketonen (entsprechend XVII und XVIII) erfolgen, die dann nach Zusatz von Schwefelsäure zu der gleichen Önanthsäure VIII weiterhydriert werden (vgl. die Hydrierung der Cyclopentenon-essigsäure VI zur Cyclopentan-essigsäure IX).

⁸ K. Alder u. C.-H. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 183 [1943].

⁹ A. Butenandt u. W. McCartney, Liebigs Ann. Chem. **494**, 17 [1932].

Die Hydrierung der Cyclopentenon-essigsäure VI mit Platinosyd oder Palladiumosyd in Äthanol bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure führt bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in glatter Reaktion zu 79% unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff zur 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentan-essigsäure-(1) (IX) vom Schmp. 119 bis 121°; UV-Absorptionsspektrum s. Abb. 3. Diese Säure läßt sich über ihr Säurechlorid mit Zinntetrachlorid bei 0°

Abb. 4. 10-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XII) in Äther. (Die gezeichnete Absorptionskurve oberhalb 275 mμ ist aus Mangel an Meßpunkten nur ungefähr richtig.)

zu 70% in das 4-Oxo-10-methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthren (X) vom Schmp. 102 bis 103° überführen. Das UV-Absorptionsspektrum dieses Ketons entspricht demjenigen der Dioxo-heptansäure V, wobei die Banden infolge einer weiteren Substitution noch weiter zum Langwelligen verschoben sind (Maxima bei 261 und 311 mμ in Äther, $\epsilon = 9100$ bzw. 2900).

Zusätzliche Mengen des Ketons X vom Schmp. 102 bis 103° können erhalten werden, wenn man die vorstehend beschriebene Hydrierung und den Ringschluß mit den öligen Mutterlaugen des Reaktionsgemisches durchführt, die bei der innermolekularen Kondensation der Dioxo-heptansäure V nach Abtrennung der kristallisierten Säuren VI und VII anfallen. Bei der Durchführung dieser Reaktionen wurde außer dem Keton X noch eine neutrale, gegen Ketonreagenzien

stabile Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$ vom Schmp. 165–166° isoliert, deren UV-Absorptionsspektrum (steil ansteigende Bande unterhalb 240 mμ Maximum bei 278 mμ in Äthanol, $\epsilon = 1120$) beinahe identisch ist mit demjenigen der hydrierten Säure IX.

Die Reduktion des Ketons X mit amalgamiertem Zink und Salzsäure führte zu einem Öl (XI), das ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit einem Platin-Kohle-Katalysator bei 300° in Kohlendioxyd-Atmosphäre in einer Ausbeute von 12% dehydriert wurde zum 10-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren (XII). Der neue Kohlenwasserstoff vom Schmp. 106 bis 108° wurde charakterisiert durch sein Absorptionsspektrum (s. Abb. 4), das erwartungsgemäß demjenigen des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens entsprach, und durch ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 140 bis 142°.

Das 10-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren soll auf seine cancerogene Wirksamkeit geprüft werden, worüber zu gegebener Zeit an anderer Stelle berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche

ar.-2-Methyl-3-furfuryliden-acetyl-tetralin (IV)

a) Zu einer kalten Natriumäthylat-Lösung, hergestellt aus 1,0 g Natrium und 40 cm³ absol. Äthanol wurde eine Mischung von 12,4 g ar.-2-Methyl-3-acetyl-tetralin, 12 g frisch destilliertem Furfurol und 20 cm³ absol. Äthanol hinzugefügt. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung, in der sich ein Niederschlag gebildet hatte, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand der ätherischen Lösung ergab nach Destillation im Vakuum 14,4 g ar.-2-Methyl-3-[furfuryliden-acetyl]-tetralin (IV) als dunkelgelbes Öl vom Sdp. 248°/15 mm. Ausb. 82,2% d. Theorie.

27,85 mg Subst.: 82,9 mg CO_2 , 15,9 mg H_2O .

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 81,17, H 6,81.

Gef. C 81,24, H 6,39.

Nach einigen Tagen begann das Öl zu kristallisieren. Die Kristalle wurden vom Öl getrennt, mit wenig Aceton gewaschen und aus Aceton-Benzin umkristallisiert. Nach längerem Aufbewahren bildeten sich große, schwach bräunlich gefärbte Prismen vom Schmp. 69–72°. Absorptionsspektrum (in ätherischer Lösung): Maxima bei (243), 321 mμ; $\epsilon = (6000)$, 28200; s. Abb. 1.

31,1 mg Subst.: 92,9 mg CO_2 , 18,0 mg H_2O .

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 81,17, H 6,81.

Gef. C 81,50, H 6,48.

b) Zu einer Lösung von 39 g *ar.* 2-Methyl-3-acetyl-tetralin und 22 g frisch destilliertem Furfurol in 100 cm³ vergälltem Äthanol ließ man 4 cm³ einer 8-proz. wäßrigen Natronlauge langsam unter Umschwenken hinzutropfen, wobei sich die Lösung sofort dunkel färbte. Nach 18 Stdn. wurde die Reaktionsmischung angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde im Vakuum destilliert und ergab 52,5 g *ar.* 2-Methyl-3-[furfuryliden-acetyl]-tetralin (IV) als dunkelgelbes Öl vom Sdp. 248°/15 mm, das nach einiger Zeit krystallisierte.

Ausb. 95,2% d. Theorie.

7-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-4.7-dioxo-heptansäure (V)

47 g *ar.* 2-Methyl-3-[furfuryliden-acetyl]-tetralin (IV) wurden in 175 cm³ Äthanol gelöst und mit 45 cm³ konz. Salzsäure 9 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung im Vakuum weitgehend eingeeengt und der dunkelbraune Rückstand mit einem Gemisch von 250 cm³ Wasser, 250 cm³ Eisessig und 100 cm³ konz. Salzsäure 2 Stdn. ausgekocht. Danach wurde die gelbe wäßrige Lösung so schnell wie möglich vom teerartigen Rückstand dekantiert. Beim Abkühlen der Lösung krystallisierte die Dioxo-heptansäure V aus. Mit der Mutterlauge wurde der Rückstand wiederum 2 Stdn. gekocht und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis aus der dekantierten Lösung nichts mehr auskrystallisierte. Nach 3—4-maligem Auskochen wurde neues Wasser-Eisessig-Salzsäure-Gemisch verwendet. Die Mutterlauge lieferten beim Verdünnen mit Wasser weitere Krystallisate. Die gesammelten und getrockneten Krystallisate (18 g) wurden aus Aceton/Benzin und reinem Äthanol umgelöst. Ausbeute 14,6 g 7-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-4.7-dioxo-heptansäure (V) vom Schmp. 120—122° (27,4% d. Theorie). Die reinsten Fraktionen schmolzen bei 123°. Absorptionsspektrum (in ätherischer Lösung): Maxima bei 252,293 mμ; ε = 11900, 1890; s. Abb. 2.

2,641 mg Sbst.: 6,940 mg CO₂, 1,830 mg H₂O.

C₁₅H₂₂O₄. Ber. C 71,50, H 7,34.

Gef. C 71,71, H 7,79.

Dioxim: 100 mg Dioxo-heptansäure V wurden in wenig Äthanol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminacetat (aus 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid + 100 mg Natriumacetat hergestellt) 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser krystallisierte das Dioxim in Nadelchen aus, die nach Umlösen aus verd. Äthanol einen Schmp. von 163° zeigten.

5,195 mg Sbst.: 12,420 mg CO₂, 3,420 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O₄N₂. Ber. C 65,04, H 7,28.

Gef. C 65,24, H 7,37.

In manchen Ansätzen wurde ein Gemisch der Dioxo-heptansäure V und der nachstehend beschriebenen Furan-propionsäure VII erhalten.

Δ²-3-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentenon-(1)-essigsäure-(2) (VI) und 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-furan-β-propionsäure-(5) (VII)

14,6 g 7-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-4.7-dioxo-heptansäure (V) wurden in 1500 cm³ 1,9-proz. wäßriger Kalilauge gelöst. Nach 5 Stdn. wurde die Lösung 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, der Äther neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus dem Rückstand der ätherischen Lösung wurden durch fraktionierte Krystallisation aus wenig Aceton und Aceton/Benzin (Sdp. 70—90°) neben 5 g Ausgangssäure 2 Krystallisate erhalten, die verschiedene Krystallform aufwiesen. Zuerst krystallisierte in größerer Menge die Furan-propionsäure VII in Blättchen, die nach Umlösen aus Aceton/Benzin einen Schmp. von 143° zeigte. Ausb. 3,2 g (23,3% d. Th.). Absorptionsspektrum (in ätherischer Lösung): Hauptmaxima bei 282 mμ; ε = 17200; s. Abb. 1.

4,858 mg Sbst.: 13,550 mg CO₂, 3,180 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₃. Ber. C 76,03, H 7,09.

Gef. C 76,12, H 7,33.

Aus den Mutterlauge krystallisierte sehr viel langsamer die Cyclopentenon-essigsäure VI in Prismen, die nach Umlösen aus Aceton/Benzin und reinem Äthanol bei 130—132° schmolzen. Ausb. 850 mg (6,2% d. Th.). Absorptionsspektrum s. Abb. 1.

5,001 mg Sbst.: 13,945 mg CO₂, 3,110 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₃. Ber. C 76,03, H 7,09.

Gef. C 76,09, H 6,80.

Oxim: Darstellung in üblicher Weise durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminacetat und Umlösen aus verd. Äthanol. Das Oxim beginnt sich ab 190° zu zersetzen und schmilzt bei 203°.

4,168 mg Sbst.: 11,030 mg CO₂, 2,710 mg H₂O.

C₁₅H₂₁O₃N. Ber. C 72,22, H 7,07.

Gef. C 72,22, H 7,28.

Das Verhältnis der beiden Säuren vom Schmp. 143° und 132° zueinander wechselte bei jedem Ansatz. Die öligen Mutterlauge wurden weiterverarbeitet (s. u.).

2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-furan-β-propionsäure-(5) (VII)

a) 1,0 g Dioxo-heptansäure V wurden in 10 cm³ Methanol unter Erwärmen gelöst. Zur etwa 30° warmen Lösung wurde unter Umschwenken langsam eine Lösung von 0,5 g Natrium in 10 cm³ Methanol zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, wurde sie in Wasser gegossen und vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein krystalliner Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und mehrmals aus wenig Aceton umgelöst. Es resultierten 475 mg Furan-propionsäure VII in Blättchen vom Schmp. 143°. Ausb. 50,5% d. Theorie.

Aus den Mutterlaugen wurde noch etwas Ausgangssäure erhalten. Cyclopentenon-essigsäure VI vom Schmp. 132° konnte nicht isoliert werden.

b) 1,0 g *Dioxo-heptansäure V* wurden in 10 cm³ absol. Äthanol gelöst, und die Lösung mit 0,5 cm³ *Acetylchlorid* versetzt¹⁰. Nach 24 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und dieses mit verdünnter wäßriger Kalilauge ausgeschüttelt, anschließend neutral gewaschen und getrocknet. Der Rückstand der Chloroformlösung bestand aus 952 mg eines hellgelben Öles, das nicht krystallisierte. Der ölige Ester wurde in 10 cm³ *Methanol* gelöst, die Lösung auf 30° erwärmt und mit einer Lösung von 0,5 g *Natrium* in 10 cm³ *Methanol* versetzt. Nach 24 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt, angesäuert, der kristalline Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus wenig Aceton umgelöst: 442 mg *Furan-propionsäure VII* vom Schmp. 143° (47,2% bezogen auf Ausgangssäure bzw. 54% bezogen auf öligen Ester).

c) 500 mg *Dioxo-heptansäure V* wurden mit 4 cm³ *Essigsäureanhydrid* 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit Wasser zersetzt, dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroformlösung wurde aus Aceton umgelöst und ergab 208 mg *Furan-propionsäure VII* vom Schmp. 143° (44,3% d. Theorie).

2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentan-essigsäure-(1)
(IX)

637 mg Δ^2 -3-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentenon-(1)-essigsäure-(2) (VI) vom Schmp. 130–132° wurden in 15 cm³ reinem Äthanol mit 245 mg vorhydriertem *Platinoxyd* hydriert. Nachdem im Laufe von 13 Stdn. 1½ Mol. *Wasserstoff* aufgenommen worden waren, wurden 0,75 cm³ konz. *Schwefelsäure* hinzugesetzt, und es wurde weiterhydriert. Nach 8 Stdn., während welcher Zeit noch einmal etwa 1½ Mol. *Wasserstoff* verbraucht wurden, kam die Hydrierung zum Stillstand. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde neutral gewaschen, ohne weitere Trocknung eingedampft und der Rückstand mit einer Lösung von 0,5 g Kalilauge in 10 cm³ *Methanol* zur Verseifung von gebildetem Ester 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die alkalische wäßrige Lösung wurde dann angesäuert und ausgeäthert, die Ätherphase gewaschen und getrocknet. Die sauren Anteile betrugen 480 mg krystallisierte 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentan-essigsäure-(1) (IX) (78,8% d. Th.), die nach Umlösen aus Aceton Nadeln vom Schmp. 119–121° bildeten. Absorptionsspektrum (in äthanol. Lösung): steil ansteigende Bande

unterhalb 240 m μ , Maximum bei 278 m μ ; $\epsilon = 1020$; s. Abb. 3.

4,031 mg Subst.: 11,73 mg CO₂, 3,28 mg H₂O.

C₁₈H₂₄O₂. Ber. C 79,37, H 8,88.

Gef. C 79,41, H 9,11.

ω -[3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-önanthensäure (VIII)

935 mg 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-furan- β -propionsäure-(5) (VII) wurden mit 350 mg vorhydriertem *Platinoxyd* in 10 cm³ reinem Äthanol mit *Wasserstoff* geschüttelt. Innerhalb kurzer Zeit wurden 200 cm³ *Wasserstoff* (etwa 2 Mol.) aufgenommen. Nach Zusatz von 0,5 cm³ konz. *Schwefelsäure* wurde weiterhydriert, bis kein *Wasserstoff* mehr aufgenommen wurde, was nach etwa 180 cm³ der Fall war. Gesamtverbrauch an *Wasserstoff*: etwa 380 cm³; berechnet für 4 Mol. *Wasserstoff*: 330 cm³. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroformlösung wurde mit 10 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge zur Verseifung von gebildetem Ester 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die alkalische Lösung wurde mit Wasser versetzt und 2-mal mit wenig Äther ausgeschüttelt, dann wurde die wäßrige Lösung angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Diese Ätherphase wurde neutral gewaschen, über *Natriumsulfat* getrocknet und eingedampft; als Rückstand resultierten 926 mg Säure als hellgelbes Öl, in dem sich nach einigen Tagen farblose prismatische Krystalle bildeten, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren und sich daher nicht umkrystallisieren ließen. Sie wurden mechanisch vom Öl abgetrennt und oberflächlich schnell mit sehr wenig Aceton gewaschen, Schmp. 45–50° (unscharf). Die öligen Mutterlaugen krystallisierten im Laufe der Zeit vollkommen durch, die Krystalle zeigten dann den gleichen Schmelzpunkt. Absorptionsspektrum (in ätherischer Lösung): steil ansteigende Bande unterhalb 240 m μ , Maximum bei 279 m μ ; $\epsilon = 940$; s. Abb. 3.

5,533 mg Subst.: 16,080 mg CO₂, 4,580 mg H₂O.

C₁₈H₂₆O₂. Ber. C 78,78, H 9,55.

Gef. C 79,31, H 9,26.

4-Oxo-10-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (X)

Eine Lösung von 224 mg 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')]-cyclopentan-essigsäure-(1) (IX), Schmp. 119–121°, in 5 cm³ absol. *thiophenfreiem Benzol* wurde mit 1,2 g fein gepulvertem *Phosphorpentachlorid* versetzt; nach 30 Min. bei etwa 20° wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gekühlt und unter Umschütteln mit einer Lösung von 1,5 cm³ *Zinntetrachlorid* in 3 cm³ absol. *Benzol* versetzt. Nach 1 Stde. wurde die Mischung mit Eiswasser und verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Die neutralen Anteile betrugen 202 mg

¹⁰ Methode: K. Freudenberg u. W. Jakob, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1001 [1941].

(96,5% d. Theorie), sie wurden in Benzinlösung über Aluminiumoxyd filtriert, dann wurde die Säule mit Benzin gewaschen. Der Rückstand der Benzinlösung krystallisierte vollkommen und ergab 147 mg 4-Oxo-10-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (X) vom Schmp. 97–99° (70,5% d. Theorie). Zur Analyse wurde aus Aceton/Äthanol umgelöst: Prismen vom Schmp. 102–103°. Absorptionsspektrum (in äther. Lösung): Maxima bei 261, 311 mμ; $\epsilon = 9100$, 2900; s. Abb. 2.

3,554 mg Sbst.: 11,030 mg CO₂, 2,730 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 84,99, H 8,72.

Gef. C 84,69, H 8,60.

b) 5,34 öliges Säuregemisch VI + VII, wie es bei der Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf die Dioxoheptansäure V nach Abtrennung der krystallisierten Verbindungen VI und VII und etwas Ausgangssäure V anfiel, wurde durch 2-stdg. Kochen mit absol. 6-proz. methanolischer Salzsäure verestert. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde mit verd. Kalilauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Neutralanteile (5,06 g Öl) wurden zur Reinigung in Benzin gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Es wurde mit viel Benzin nachgewaschen. Der Rückstand des Filtrats bestand aus 4,0 g eines hellgelben Öles, das mit 500 mg vorhydriertem Palladiumoxyd in 60 cm³ Äthanol hydriert wurde. Nachdem innerhalb von 2 Stdn. 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden waren, wurden 3,0 cm³ konz. Schwefelsäure zugesetzt und weiterhydriert. Innerhalb von 6 Stdn. wurde noch etwa 1 Mol. Wasserstoff verbraucht, dann wurde die Wasserstoffaufnahme so langsam, daß die Hydrierung abgebrochen wurde. Die farblose Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert; der Rückstand der ätherischen Lösung wurde zur Verseifung mit methanolischer Kalilauge gekocht. Die sauren Anteile wurden mit wenig Aceton verrieben; nach einiger Zeit bildeten sich Krystalle, die abfiltriert wurden und nach Umlösen aus Aceton 616 mg 2-[3'-Methyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-naphthyl-(2')] -cyclopentan-essigsäure-(1) (IX) vom Schmp. 119–120° ergaben.

Die ölige Mutterlauge des hydrierten Säuregemisches (2,62 g) wurden nach sorgfältiger Trocknung in 25 cm³ abs. Benzol gelöst und die Lösung mit 6 g feingepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Die Mischung wurde 30 Min. unter häufigem Umschütteln bei etwa 20° stehen gelassen, dann wurde sie in Eiswasser gekühlt und mit einer Lösung von 6 cm³ Zinntrichlorid in 15 cm³ Benzol versetzt. Nach 1 Stde. bei 0° wurde die Mischung in Eiswasser gegossen, mit verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Die öligen Neutralanteile (2,32 g) wurden an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Fraktionen, welche durch Eluieren mit Benzin und Benzin/Benzol (1:1) erhalten worden waren,

krystallisierten und ergaben nach Umlösen aus Aceton 808 mg 4-Oxo-10-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (X) in Prismen vom Schmp. 102–103°.

Daneben wurden in der Benzin/Benzol-Fraktion 233 mg einer Verbindung vom Schmp. 165–166° erhalten.

Absorptionsspektrum (in Äthanol): steil ansteigende Bande unterhalb 240 mμ, Maximum bei 278 mμ; $\epsilon = 1120$.

4,180 mg Sbst.: 12,23 mg CO₂, 3,11 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 79,96, H 8,20.

Gef. C 79,84, H 8,33.

10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XII)

720 mg 4-Oxo-10-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren vom Schmp. 102–103° wurden mit 52 cm³ Äthanol, 17 cm³ Wasser, 35 cm³ konz. Salzsäure und 7 g amalgamiertem Zink 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dabei wurden nach 4 Stdn. noch einmal 15 cm³ konz. Salzsäure hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (701 mg eines hellgelben Öles) wurde ohne weitere Reinigung mit 500 mg Platinkohle¹¹ unter Kohlendioxyd im Salpeterbad 20 Min. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die an den Gefäßwänden haftenden Anteile mit Aceton heruntergespült; das Aceton wurde vorsichtig abgedunstet und der Rückstand noch einmal 20 Min. auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und vom Katalysator abfiltriert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde in möglichst wenig Benzin (Sdp. 70° bis 90°) aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde mit Benzin und Benzin/Benzol-Gemischen eluiert. Der Rückstand der Benzin-Fraktion (192 mg) krystallisierte und ergab nach Umlösen aus Aceton/Äthanol: 80,7 mg 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (XII) in Plättchen vom Schmp. 106–108°. Absorptionsspektrum s. Abb. 4.

4,015 mg Sbst.: 13,70 mg CO₂, 2,54 mg H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93,06, H 6,94.

Gef. C 93,11, H 7,08.

Trinitrobenzol: 18,0 mg 10-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren und 19,7 mg Trinitrobenzol wurden getrennt in möglichst wenig Benzol gelöst, dann wurden die beiden Lösungen vereinigt. Nach Zusatz von wenig Cyclohexan krystallisierte das Trinitrobenzol in gelben Nadelchen vom Schmp. 140–142°.

4,849 mg Sbst.: 11,520 mg CO₂, 1,870 mg H₂O.

C₁₈H₁₆ · C₆H₃O₆N₃. Ber. C 64,71, H 4,30.

Gef. C 64,83, H 4,32.

¹¹ Darstellung: K. Pakendorff u. L. Leder-Pakendorff, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1288 [1934].