

Äthylen-tetracarbonsäure-anhydro-diphenylester: 1.3 g Anhydro-chlorid IX wird zu 1.1 g Phenol in 30 ccm Äther bei -10° tropfenweise zugesetzt, wobei vorübergehend eine blutrote Färbung auftritt. Es wird eingedunstet und mit kaltem Äther gewaschen. Ausbeute 0.8 g gelbliche Krystalle vom Schmp. $103-104^{\circ}$. Löslich in Benzol und Chloroform.

0.1762 g Sbst.: 0.4130 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Ber. C 63.89, H 2.98. Gef. C 63.92, H 3.17.

10. J. R. Hosking und G. W. Brandt: Über die Diterpen-oxyde des Harzes von *Dacrydium Colensoi*, II. Mitteil.: Zur Kenntnis des Manoyloxyds.

[Aus d. Dominion Laborat., Wellington, Neu Seeland.]

(Eingegangen am 15. November 1934.)

In der I. Mitteil.¹⁾ zeigten wir, daß der Hauptbestandteil im neutralen Anteil des Harzes von *Dacrydium Colensoi* ein krystallines tricyclisches Diterpenoxyd $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ ist, das eine Doppelbindung enthält; wir gaben ihm den Namen Manoyloxyd.

Weitere Aufklärung bezüglich des Kohlenstoff-Skeletts, aus dem das Molekül aufgebaut ist, erhielten wir durch Dehydrierung des Manoyloxyds mit Selen nach der Dielschen Methode. Diese Reaktion führte zur Isolierung eines Naphthalin-Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$, der sich als identisch mit 1.2.5-(1.5.6-)Trimethyl-naphthalin (III) erwies, und zur Isolierung eines Phenanthren-Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Die Schmelzpunkte dieses Kohlenwasserstoffs, seines Chinons und Chinoxalins stimmten mit den für das Trimethyl-phenanthren angegebenen überein, das durch Dehydrierung von Dehydro-*iso*-agathensäure-methylester²⁾ erhalten und dann durch Synthese als identisch mit 1.2.8-(1.7.8-)Trimethyl-phenanthren (IV)³⁾ erkannt worden war. Als Manoyloxyd zuerst mit Ameisensäure erhitzt und dann mit Selen dehydriert wurde, ergab sich als Hauptprodukt der Reaktion das gleiche Phenanthren-Derivat.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß Manoyloxyd ein hydriertes Naphthalin-Derivat ist, mit einer Seitenkette, die entweder an der 5- oder 6-Stellung des Naphthalin-Kernes haftet, und die unter dem Einfluß gewisser Reagenzien befähigt ist, sich zu einem dritten 6-gliedrigen Ring zu schließen. Die Stellung der beiden tertiär gebundenen Kohlenstoffatome, die während der Dehydrierung entfernt werden, muß noch experimentell bestimmt werden. Wenn man indessen annimmt, daß das Molekül aus einer regelmäßigen Kette von Isopren-Einheiten aufgebaut ist, so würde das Kohlenstoff-Skelett des Manoyloxyds durch Formel I dargestellt werden können. Das Kohlenstoff-Skelett des Manoyloxyds ist demnach identisch mit dem der Agathendisäure²⁾ und des Sclareols⁴⁾.

¹⁾ B. 67, 1173 [1934].

²⁾ L. Ruzicka u. J. R. Hosking, *Helv. chim. Acta* 14, 203 [1931].

³⁾ R. D. Haworth u. C. R. Marvin, *Journ. chem. Soc. London* 1932, 2720.

⁴⁾ L. Ruzicka u. M. M. Janot, *Helv. chim. Acta* 14, 645 [1931].

Ein weiterer Beweis für die Oxyd-Natur des Sauerstoffatoms, das während der Dehydrierung verloren geht, wurde durch die bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Manoyloxyd bzw. Dihydro-manoyloxyd erhaltenen Resultate erbracht. Beim Kochen von Manoyloxyd mit starker Ameisensäure wurden ein Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatome abgespalten unter Bildung eines tricyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{32}$, des *iso*-Manoens (II), der zwei Doppelbindungen enthält. Versuche, *iso*-Manoyloxyd durch gelinde Behandlung mit Säuren zu erhalten, blieben erfolglos, da der Oxyd-Ring sehr empfindlich gegen saure Reagenzien zu sein scheint und sich stets unter vollständigem Verlust des Sauerstoffs öffnet. Um die äther-artige Bindung des Sauerstoffatoms noch weiter zu beweisen und den Verlauf der Reaktion durch Ausschaltung des isomerisierenden Einflusses der Ameisensäure zu vereinfachen, wurde die Doppelbindung zunächst katalytisch reduziert und das so erhaltene Dihydro-manoyloxyd mit siedender 98-proz. Ameisensäure behandelt. In diesem Fall wurde ein bicyclisches Dihydro-manoen, $C_{20}H_{34}$, erhalten, das zwei Doppelbindungen enthält. Weder *iso*-Manoen, noch Dihydro-manoen konnten vollständig hydriert werden. Nur eine der beiden Doppelbindungen in jedem Kohlenwasserstoff ließ sich katalytisch reduzieren, und dies auch nur nach längerem Schütteln in essigsaurer Lösung mit Platinoxid bei 40°. Vermutlich hat die Einwirkung der Ameisensäure eine Wanderung der Doppelbindungen nach den stabilsten Stellen des Moleküls, zum Beispiel zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen, bewirkt.

Die Empfindlichkeit des Sauerstoff-Ringes zeigte sich deutlich, als Manoyloxyd in äther. Lösung bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wurde, wodurch die Bildung eines krystallinen beständigen Trihydrochlorids $C_{20}H_{35}Cl_3$ (V) bewirkt wurde. Offenbar hat sich 1 Mol. HCl an die Doppelbindung addiert, während die anderen Chloratome sich an die Kohlenstoffatome anlagerten, die vorher mit dem Sauerstoff des Oxydringes verbunden waren, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Chlorhydrins und darauffolgendem Ersatz des Hydroxyls durch ein zweites Chloratom. Dihydro-manoyloxyd lieferte, ähnlich behandelt, ein krystallines Dihydrochlorid $C_{20}H_{36}Cl_2$; ein krystallines Dihydrobromid wurde analog erhalten, als Dihydro-manoyloxyd bei 0° mit Bromwasserstoff behandelt wurde. Es war nicht möglich, das Chlor vollständig aus dem Manoen-Trihydrochlorid zu entfernen; bei längerem Kochen mit methylalkohol. Kali entstand mit geringer Ausbeute ein teilweise chlorierter Kohlenwasserstoff neben großen Mengen verharzter Produkte. Andererseits wurde Dihydro-manoen-Dihydrochlorid durch Anilin glatt vom Chlor befreit und lieferte einen bicyclischen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{34}$ mit zwei Doppelbindungen, deren Lage offenbar verschieden ist von der Lage der Doppelbindungen im isomeren, durch Einwirkung von Ameisensäure auf Dihydro-manoyloxyd erhaltenen Kohlenwasserstoff, da letzterer nicht vollständig hydriert werden konnte, während ersterer glatt zu $C_{20}H_{38}$ katalytisch reduziert wurde. Die aus dem hydrierten Dihydrochlorid erhaltene hydrierte Verbindung soll α -Dihydro-manoen und die andere, durch Wasser-Abspaltung mit Ameisensäure gewonnene, β -Dihydro-manoen genannt werden, um auszudrücken, daß in letzterer wenigstens eine der Doppelbindungen gewandert ist. β -Dihydro-manoen lieferte kein krystallines Hydrochlorid, α -Dihydro-manoen jedoch ergab glatt das mit dem durch Ein-

wirkung von Chlorwasserstoff auf Dihydro-manoyloxyd erhaltenen identische Hydrochlorid.

Alle Versuche, die Halogenatome von Dihydro-manoen-Dihydrochlorid oder -Dihydrobromid durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, waren erfolglos. Diese Verbindungen lieferten immer α -Dihydro-manoen, wenn sie mit wäßrigen Suspensionen von Silberoxyd oder mit siedendem Wasser geschüttelt wurden. Die Leichtigkeit, mit der die Halogenatome, welche an den Verknüpfungsstellen des Sauerstoffatoms im Molekül haften, entfernt werden, zeigt, daß das Sauerstoffatom zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen gebunden ist; dies wird ferner durch die Leichtigkeit bewiesen, mit der der Sauerstoffring bei der Einwirkung von Säuren aufgespalten wird.

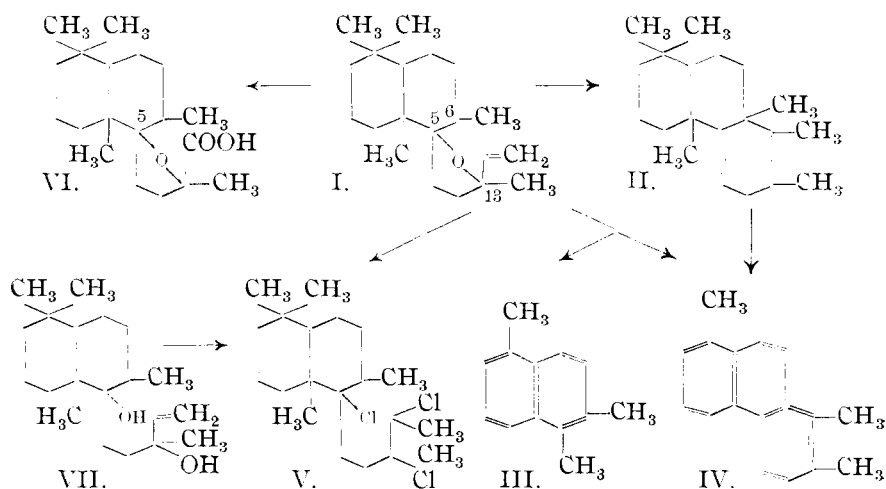
α -Dihydro-manoen wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert und enthält dementsprechend kein konjugiertes System.

Die flüchtigen Zersetzungsprodukte von Manoyloxyd enthalten große Mengen Formaldehyd, neben etwas Ameisensäure. Die Doppelbindung im Manoyloxyd muß deshalb mit einer Methylengruppe in Verbindung stehen, und zwar muß sie so liegen, daß sie befähigt ist, an dem durch die isomerisierende Wirkung der Ameisensäure bewirkten Ringschluß teilzunehmen. Eine Methylengruppe in 6-Stellung im Ring oder am freien Ende der sechsgliedrigen Seitenkette würde diese Bedingung erfüllen. Die Oxydation von Manoyloxyd mit Kaliumpermanganat lieferte eine kristalline Monocarbonsäure $C_{19}H_{32}O_3$ (VI), bei welcher der Oxydring intakt geblieben ist. Die Bildung einer solchen Säure läßt sich nur erklären, wenn die Seitenkette eine endständige Methylengruppe hat. Wenn man die Säure VI bei 0° mit Chlorwasserstoff behandelt, so wird der Sauerstoffring zerstört und ein Dihydrochlorid gebildet.

Für Manoyloxyd haben wir vorläufig Formel I aufgestellt, da sie am besten die Eigenschaften wiedergibt, die sich aus den bis jetzt erhaltenen experimentellen Ergebnissen ableiten lassen. Diese Formel bringt die nahe Beziehung zu dem Diterpenalkohol Sclareol zum Ausdruck, der nach der von Ruzicka und Janot (l. c.) vorläufig aufgestellten Formel je eine tertiäre Hydroxylgruppe in den Stellungen 6 und 13 besitzt (vergl. Formel I). Es erschien deshalb von Interesse, zu untersuchen, ob irgend eines der Derivate des Sclareols mit denen des Manoyloxyds identisch wäre. Dies ist tatsächlich der Fall. Sowohl Sclareol wie Dihydro-sclareol lieferten Hydrochloride, die identisch mit den aus Manoyloxyd bzw. Dihydro-manoyloxyd erhaltenen Hydrochloriden sind. Dies beweist, daß die beiden tertiär gebundenen Hydroxylgruppen im Sclareol an denselben Kohlenstoffatomen haften, wie das äther-artig gebundene Sauerstoffatom im Manoyloxyd. Von den drei in enger Beziehung zu einander stehenden Diterpenoxyden, die im Harz von *Dacrydium Colensoi* vorkommen, haben sowohl Manoyl- wie Keto-manoyloxyd⁵⁾ den Sauerstoffring in identischen Stellungen des Moleküls, und es ist sehr wahrscheinlich, daß auch das dritte, nämlich das Trioxy-diterpenoxyd, ihm ähnlich gelagert enthalten wird. Letztere Substanz ist indessen tetracyclisch, so daß ein Verknüpfungspunkt des Sauerstoffatoms in Stellung 6 im Ring nicht möglich wäre. Wir halten deshalb das Kohlenstoffatom 5 des Ringes für den wahrscheinlicheren Verknüpfungspunkt, und in Formel VII für Sclareol haben wir eine der

⁵⁾ vergl. eine spätere Veröffentlichung.

Hydroxylgruppen als an diesem Kohlenstoffatom haftend durch die punktierte Linie dargestellt. Weitere Versuche, die im Zusammenhang mit der Ozonisation des α -Dihydro-manoens stehen, sind im Gange und werden diese Frage hoffentlich weiter klären.



Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung von Manoyloxid: 31 g Oxyd wurden mit dem gleichen Gewicht Selen vermischt und 30 Stdn. auf 240–340° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand fraktioniert.

1) Sdp. 110–120° (0.5 mm)... 2.8 g, Öl; 2) Sdp. 120–140°... 3.5 g, zähes Öl; 3) Sdp. 140–170°... 4.6 g, zähes Öl; 4) Sdp. 170–190°... 2.7 g, kristallin.

1.2.5-(1.5.6)-Trimethyl-naphthalin: Fraktion 1 und 2 wurden vereinigt und nochmals über Natrium destilliert; eine mittlere Fraktion vom Sdp._{0.5} 113–115°, die sich auf 3.5 g belief, wurde gesammelt. Aus ihr wurden die folgenden Derivate hergestellt: Pikrat, rote Nadeln aus Methanol, Schmp. 138–139°; Styphnat, gelblichrote Nadeln aus Methanol, Schmp. 139°. Weder das Pikrat, noch das Styphnat gaben beim Mischen mit den entsprechenden Derivaten des 1.2.5-(1.5.6)-Trimethyl-naphthalins eine Schmelzpunkts-Depression.

1.2.8-(1.7.8)-Trimethyl-phenanthren: Nochmalige Destillation von Fraktion 3 und 4 lieferte 1.5 g eines kristallinen, festen Körpers vom Sdp._{0.5} 175–180°. Die Substanz wurde auf einem Tonteller von öligen Bestandteilen befreit und schließlich durch Umlösen aus absol. Alkohol gereinigt, worauf sie bei 144° schmolz. Ein Pikrat, gelblich-rote Nadeln, Schmp. 160° (unscharf) wurde dargestellt; doch spaltete es sich beim Versuch, es umzukristallisieren, in Pikrinsäure und den Kohlenwasserstoff. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs in essigsaurer Lösung mit Chromsäure entstand ein hellrot gefärbtes Chinon, Schmp. 194–195° (aus Essigsäure), das ein Chinoxalin vom Schmp. 131–132° lieferte. Diese Konstanten stimmen mit den

für das synthetisch dargestellte 1.2.8-(1.7.8-)Trimethyl-phenanthren angegebenen (l. c.) überein.

0.0101 g Sbst.: 0.0343 g CO₂, 0.0068 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.58, H 7.32. Gef. C 92.62, H 7.53.

Einwirkung von Ameisensäure auf Manoyloxyd: 10 g reines Oxyd wurden mit 60 ccm einer 98-proz. Ameisensäure vermischt und 6 Stdn. auf 120–125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Nach Entfernung des Äthers blieb ein dunkelgelb gefärbtes Öl zurück, das fraktioniert wurde. 1) Sdp. 140–150° (0.5 mm) ... 0.5 g; 2) Sdp. 150–170° ... 6.7 g; 3) Sdp. 170–190° ... 1.0 g; Rückstand 1.5 g. Mehrfaches Destillieren von Fraktion 2, schließlich über Natrium, lieferte 3.0 g eines farblosen, beweglichen Öles vom Sdp._{0.2} 139–140°.

0.1082, 0.1071, 0.1541, 0.0926 g Sbst.: 0.3494, 0.3458, 0.4963, 0.2993 g CO₂, 0.1155, 0.1150, 0.1635, 0.0994 g H₂O.

C₂₀H₃₂. Ber. C 88.14,

H 11.86.

Gef. ,, 88.10, 88.04, 87.84, 88.14, ,, 11.94, 12.01, 11.87, 12.01.

$d_4^{15} = 0.9519$, $n_D^{15} = 1.5199$; Mol.-Refrakt.: ber. für C₂₀H₃₂ $\frac{1}{2}$ 87.02, gef. 86.96.

Dihydro-*iso*-manoen: Beim Schütteln von 2.3 g *iso*-Manoen in Essigester-Lösung mit 0.05 g Platinoxid bei 60° wurde kein Wasserstoff absorbiert. Dagegen wurde in Eisessig-Lösung mit 0.1 g eines hoch aktiven Platinoxids nach längerem Schütteln bei 40° ein Äquivalent Wasserstoff für eine Doppelbindung absorbiert. Destillation des Dihydro-*iso*-manoens und längeres Schütteln mit Platinoxid in heißer Essigsäure bewirkte keine weitere Absorption von Wasserstoff. Die Substanz gab in Chloroform-Lösung mit Tetra-nitro-methan eine intensiv gelbe Färbung.

$d_4^{18} = 0.9354$, $n_D^{18} = 1.5098$; Mol.-Refrakt. ber. für C₂₀H₃₄ $\frac{1}{1}$ 87.49, gef. 87.58.

Dehydrierung von *iso*-Manoen mit Selen: 15 g unreines *iso*-Manoen wurden in der üblichen Weise dehydriert und die folgenden Fraktionen erhalten: 1) Sdp. 150–160° (0.5 mm) ... 1.3 g; 2) Sdp. 160–180° ... 4.3 g. Fraktion 1 lieferte bei abermaligem Destillieren eine geringe Menge 1.2.5-(1.5.6-)Trimethyl-naphthalin, das ohne Zweifel infolge unvollständiger Isomerisation von Manoyloxyd entstanden ist. Fraktion 2 krystallisierte in der Vorlage aus; das Produkt wurde auf einem Tonteller ausgestrichen und durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt; es schmolz dann bei 144° und war identisch mit 1.2.8-(1.7.8-)Trimethyl-phenanthren.

Behandlung von Dihydro-manoyloxyd mit Ameisensäure: 7 g des hydrierten Oxyds wurden in der schon für Manoyloxyd beschriebenen Weise mit 95-proz. Ameisensäure behandelt. In diesem Fall war die Verharzung nicht so stark, aber noch bessere Resultate wurden erhalten, falls 85-proz. Ameisensäure benutzt wurde. Wiederholtes Fraktionieren über Natrium lieferte 5.2 g eines farblosen Öls, Sdp._{0.2} 123–124°.

0.1748, 0.1451 g Sbst.: 0.5570, 0.4053 g CO₂, 0.1955, 0.1630 g H₂O.

C₂₀H₃₄. Ber. C 87.48,

H 12.52.

Gef. ,, 86.92, 87.46, ,, 12.51, 12.57.

$d_4^{19} = 0.9164$, $n_D^{19} = 1.5048$; Mol.-Refrakt. ber. für C₂₀H₃₄ $\frac{1}{2}$ 89.23, gef. 88.80.

Katalytische Reduktion von β -Dihydro-manoen: 4.2 g β -Dihydro-manoen in Essigester-Lösung und 0.1 g Platinoxid wurden mit Wasserstoff bei 30° geschüttelt. Im Verlauf einer Stunde war ein Betrag von 1 Wasserstoff-Äquivalent für eine Doppelbindung absorbiert worden. Nach Entfernung des Lösungsmittels destillierte die Substanz bei 145° (0.1 mm). In Chloroform-Lösung gab sie mit Tetranitro-methan eine intensiv gelbe Färbung. Eine weitere Reduktion der Substanz gelang nicht.

Manoen-Trihydrochlorid: Eine Lösung von 4 g Manoyloxyd in 40 ccm absol. Äther wurde in Eis gekühlt und 6 Stdn. trockner Chlorwasserstoff durch die Lösung hindurchgeleitet. Nach kurzer Zeit war der Inhalt des Kolbens in eine teigige, krystalline Masse umgewandelt. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Eisschrank wurden die Krystalle abfiltriert, auf einem porösen Tonteller abgepreßt und wiederholt aus Chloroform unter Zusatz von eiskaltem Methanol umgelöst. Das Trihydrochlorid schmolz in reinem Zustand bei 118—120°. Es gab mit Tetranitro-methan in Chloroform-Lösung keine Färbung.

0.1680, 0.1667 g Sbst.: 0.3877, 0.3850 g CO₂, 0.1389, 0.1395 g H₂O.

C₂₀H₃₅Cl₃. Ber. C 62.88, H 9.25.

Gef. „ 62.94, 62.99, „ 9.25, 9.36.

0.2012 g Sbst. lieferte NaCl äquivalent 16.0 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 0.2437 g Sbst.: 0.2759 g AgCl.

C₂₀H₃₅Cl₃. Ber. Cl 27.9. Gef. Cl 28.2, 28.0.

Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure aus Manoen-Trihydrochlorid: 10 g rohes Trihydrochlorid wurden mit 15 g frisch destilliertem Anilin vermischt und 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und das Anilin durch Auswaschen mit verd. Salzsäure entfernt. Nach Verjagen des Äthers ergab der Rückstand (7.5 g) bei der Destillation eine Fraktion von Sdp._{0.3} 170—184°; zurück blieb in beträchtlicher Menge ein undestillierbarer Rückstand. Mehrfaches Destillieren über Natrium lieferte schließlich 2.0 g eines farblosen Öls vom Sdp._{0.4} 156—160°, das noch eine beträchtliche Menge Chlor enthielt. Nach längerem Kochen des Öls mit 10-proz. methylalkohol. Kali und Aufarbeiten in der üblichen Weise enthielt das Produkt immer noch Chlor.

Dihydro-manoen-Dihydrochlorid: Dihydro-manoyloxyd (12 g) wurde in ähnlicher Weise wie Manoyloxyd mit Chlorwasserstoff behandelt. Das Dihydrochlorid krystallisierte leicht aus (11 g) und wurde durch Ausfällen aus Chloroform-Lösung mittels eiskalten Methanols gereinigt. Schmp. 120—122°.

0.1606, 0.1000 g Sbst.: 0.4060, 0.2517 g CO₂, 0.1499, 0.0927 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 0.1474 g AgCl.

C₂₀H₃₆Cl₂. Ber. C 69.11, H 10.46, Cl 20.42.

Gef. „ 68.95, 68.64, „ 10.44, 10.37, „ 20.20.

α -Dihydro-manoen: 8 g Dihydro-manoen-Dihydrochlorid wurden mit Anilin behandelt und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Destillation über Natrium lieferte 6 g eines farblosen Öls vom Sdp._{0.3} 149—150°.

0.1934, 0.1043, 0.1848 g Sbst.: 0.6190, 0.3329, 0.5919 g CO₂, 0.2168, 0.1170, 0.2075 g H₂O.

C₂₀H₃₄. Ber. C 87.48, H 12.52.

Gef. „ 87.28, 87.06, 87.36, „ 12.54, 12.55, 12.56.

$d_4^{21} = 0.9206$, $n_D^{21} = 1.5089$; Mol.-Refrakt. ber. für C₂₀H₃₄ $\frac{1}{2}$ 89.23, gef. 89.00.

Katalytische Reduktion: 2.0 g α -Dihydro-manoen absorbierten in essigsaurer Lösung in Gegenwart von 0.1 g Platinoxid beim Erwärmen auf 40° die 2 Doppelbindungen äquivalente Menge Wasserstoff.

Dihydro-*iso*-manoen (tricyclisch): 6.6 g reines, aus Dihydro-manoen-Dihydrochlorid durch Einwirkung von Anilin gewonnenes α -Dihydro-manoen wurden 6 Stdn. stark mit 50 g siedender 99-proz. Ameisensäure geschüttelt. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Produkt wurde destilliert und die folgenden Fraktionen gesammelt (über Natrium): 1) Sdp. 122–123° (0.2 mm) ... 1.0 g; 2) Sdp. 123–124° ... 2.0 g; 3) Sdp. 124° ... 2.0 g. Die Fraktionen zeigten die folgenden Konstanten:

$d_4^{17} = 0.9226, 0.9271, 0.9391; n_D^{17} = 1.5048, 1.5069, 1.5105$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_{20}H_{34}$ $\left| \frac{\infty}{2} \right. 89.23$, für $\left| \frac{1}{1} \right. 87.46$; gef. 88.12, 88.03, 87.42.

Fraktion 3 bestand also aus der tricyclischen Verbindung.

Dihydro-manoen-Dihydrobromid: 5 g Dihydro-manoyloxyd wurden in Äther gelöst und in die eisgekühlte Lösung Bromwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich sogleich nadelförmige, farblose Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umgelöst wurden. Schmp. 97°.

0.2036 g Sbst. verbraucht. nach der Behandlung mit Natrium und Alkohol 9.1 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_{20}H_{36}Br_2$. Ber. Br 36.7. Gef. Br 37.8.

2 g des Bromids wurden 48 Stdn. mit einer wäßrigen Suspension von Silberoxyd geschüttelt. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung ausgewaschen und der Äther verdampft. Die Destillation des Rückstandes lieferte eine zähe Flüssigkeit vom Sdp._{0.05} 154–160°, die noch Brom enthielt. Weitere Behandlung mit Silberoxyd ergab eine bromfreie Flüssigkeit vom Sdp._{0.10} 133° (über Natrium).

0.0294 g Sbst.: 0.0944 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

$C_{20}H_{34}$. Ber. C 87.48, H 12.52. Gef. C 87.58, H 12.60.

$d_4^{16} = 0.9250, n_D^{16} = 1.5112$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_{20}H_{34}$ $\left| \frac{\infty}{2} \right. 89.23$, gef. 88.88.

5 g des Bromids wurden bei 100° 12 Stdn. kräftig mit Wasser geschüttelt. Das beim Erkalten zurückbleibende Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt und siedete unter 0.2 mm bei 131–132°.

0.0313 g Sbst.: 0.1001 g CO₂, 0.0353 g H₂O.

$C_{20}H_{34}$. Ber. C 87.48, H 12.52. Gef. C 87.22, H 12.62.

$d_4^{16} = 0.9249, n_D^{16} = 1.5115$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_{20}H_{34}$ $\left| \frac{\infty}{2} \right. 89.23$, gef. 88.94.

Ozonisierung von Manoyloxyd: 7 g Oxyd wurden in 60 ccm Kohlenstofftetrachlorid mit Ozon behandelt, bis die Lösung gegen Brom beständig war. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum bei 20° entfernt und das gelb gefärbte, zähe Ozonid durch 2-stdg. Erhitzen mit Wasser zersetzt. Die flüchtigen Produkte wurden mit Wasser in eine mit Kohlensäure-Schnee gekühlte Vorlage überdestilliert. Im Destillat fanden sich beträchtliche Mengen Formaldehyd, der als Verbindung mit Dimedon (Schmp. und Mischprobe 189°), sowie als *p*-Nitrophenyl-hydraxon (Schmp. und Mischprobe 168°) identifiziert wurde.

Oxydation von Manoyloxyd mit Kaliumpermanganat: 15.4 g Oxyd wurden in 200 ccm Aceton aufgenommen und eine Lösung von 21.6 g Kaliumpermanganat in 1600 ccm Aceton langsam unter kräftigem Rühren

eingetroppt, wobei man die Temperatur 12° nicht übersteigen ließ. Annähernd 4 Atome Sauerstoff waren nötig, bevor die Entfärbung des Permanganats aufhörte. Das Mangandioxyd wurde abfiltriert und der Überschuß an Kaliumpermanganat durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure zerstört. Das Aceton des Filtrats wurde abdestilliert, der ölige Rückstand wurde in 4.0 g neutralen Anteil und 2.5 g sauren Anteil, der zum größten Teil aus der Säure vom Schmp. $74-75^{\circ}$ bestand (s. u.), getrennt. Das Mangandioxyd wurde erschöpfend mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieben 7.6 g einer gelb gefärbten, glas-artigen Masse zurück, die in wenig Methanol gelöst wurde; darauf wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt und die Lösung mit Eis gekühlt, worauf sich alles als feste, krystalline Masse abschied. Nach dem Umlösen aus eiskaltem Aceton schmolz die Substanz bei $74-75^{\circ}$.

0.1132 g, 0.1010 g Sbst.: 0.3065, 0.2733 g CO_2 , 0.1059, 0.0953 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Ber. C 73.96, H 10.47.
Gef. „ 73.82, 73.81, „ 10.47, 10.55.

0.0135 g Sbst. erforderten 2.35 ccm 0.01802-n. alkohol. KOH.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Ber. Mol.-Gew. 308. Gef. Mol.-Gew. 323.

Krystall-Messungen⁶⁾; Orthorhombisches System. Axiales Verhältnis a:b:c = 0.52:1:0.26.

Vorhandene Formen ... (010) (110) (100) (101)

Flächenwinkel 010 zu 110 $58^{\circ} 30' \pm 10'$

101 zu 101 60°

101 zu 100 60°

Habitus..... tafelförmig, parallel zu 010.

2.05 g der Säure wurden in absol. Äther gelöst und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24-stdg. Aufbewahren im Eis-Schrank wurde der Äther im Vakuum verdampft und der Rückstand aus einem Gemisch von siedendem Petroläther (Sdp. $50-60^{\circ}$) und Chloroform umgelöst. Schmp. $133-134^{\circ}$.

0.0287 g Sbst.: 0.0663 g CO_2 , 0.0231 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. C 62.77, H 8.88. Gef. C 62.99, H 9.00.

Behandlung von Sclareol mit Chlorwasserstoffsäure: Das Sclareol wurde durch fraktionierte Destillation aus Muskateller-Salbei-Öl (Essence absolue)⁷⁾ dargestellt. Die bei $167-168^{\circ}$ (0.5 mm) siedende Fraktion wurde aus kochendem Petroläther umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 105° . 4.0 g dieses Sclareols wurden in der vorher beschriebenen Weise bei 0° mit Chlorwasserstoff behandelt. Das Trihydrochlorid (farblose Nadeln) wurde durch Umlösen aus einem eiskalten Gemisch von Chloroform und Methanol gereinigt. Schmp. 120° . Die Mischprobe mit Manoen-Trihydrochlorid gab keine Depression.

0.1250 g Sbst.: 0.1410 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{Cl}_3$. Ber. Cl 27.9. Gef. Cl 27.9.

⁶⁾ Liebenswürdigerweise von Dr. F. Turner (Geology Dept. Otago Univ., Neu Seeland) ausgeführt.

⁷⁾ Bezogen von W. J. Busch & Co., London.

Dihydro-sclareol-Dihydrochlorid: Sclareol wurde in Essigester-Lösung unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator hydriert. Das Dihydro-sclareol schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 114–115°. Es wurde nach der oben beschriebenen Methode in sein Dihydrochlorid übergeführt. Farblose Nadeln aus Chloroform und Methanol, Schmp. 121 bis 122°. Die Mischprobe mit Dihydro-manoen-Dihydrochlorid ergab keine Depression.

0.1421 g Sbst.: 0.1130 g AgCl.

$C_{20}H_{36}Cl_2$. Ber. Cl 20.4. Gef. Cl 19.7.

11. Roland Scholl, Ed. Johannes Müller und Oskar Böttger: Oxydativer Abbau des Violanthrons und 2,2'-Bibenzanthronyls zu 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure, Synthese dieser Säure aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon und ihr Aufbau zu 1,2,7,8-Diphthaloyl-phenanthridon.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.
(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Iso-violanthron wird, wie der eine von uns mit Kurt Meyer gezeigt hat¹⁾, durch CrO_3 in Eisessig aufgebrochen und abgebaut zu *trans-bisang*-Diphthaloyl-anthrachinon. Was aus Violanthron (I), dessen Konstitution durch mehrere Synthesen sichergestellt ist²⁾, beim oxydativen Abbau entsteht, war bisher nicht bekannt. Wir haben diese Lücke in der Benzanthron-Chemie auszufüllen versucht und festgestellt, daß es, in verd. Schwefelsäure aufgeschlämmt, durch CrO_3 zu 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure (III) abgebaut wird. Als nicht faßbares Zwischenprodukt entsteht dabei, wie wir vermuten, unter Aufbruch der zwei inneren Kerne das bisher unbekannt 1,2,7,8-Diphthaloyl-phenanthrenchinon. Die Dicarbonsäure ist erwartungsgemäß in organischen Mitteln so gut wie unlöslich, läßt sich aber leicht durch Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol in ihr krystallines Anhydrid verwandeln und kann auf diesem Wege gereinigt werden.

Lüttringhaus und Neresheimer³⁾ haben die interessante und wichtige Beobachtung gemacht, daß Benzanthron mit alkalischen Mitteln unter milderer Bedingungen, als für die Umwandlung in Violanthron erforderlich, zunächst in 2,2'-Bibenzanthronyl (II) übergeht. Die Annahme lag nahe, daß dieser Vorläufer des Violanthrons sich bei der Oxydation wie Benzanthron selbst, aus dem bekanntlich Anthrachinon-1-carbonsäure entsteht, verhalten, somit gleichfalls 2,2'-Bianthrachinonyl-1,1'-dicarbonsäure liefern werde wie Violanthron. Wir haben diese Annahme durch den Versuch bestätigt gefunden.

Um keinen Zweifel an der Natur unserer Dicarbonsäure aufkommen zu lassen, haben wir sie überdies auf einem eindeutigen Wege, ausgehend von

¹⁾ B. **61**, 2550 [1928].

²⁾ s. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig, 1929), S. 774ff.

³⁾ A. **473**, 239 [1929].