

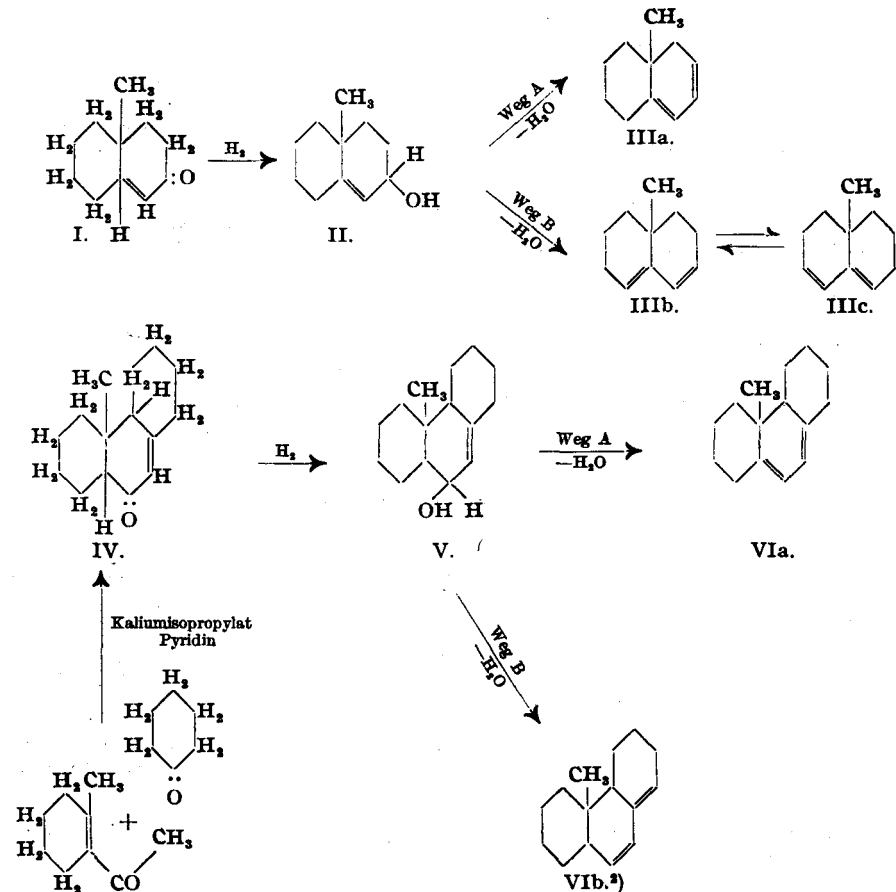
118. Wolfgang Huber: Über einige synthetische Versuche an Polyterpenen.

[Aus' d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

In der Absicht, alicyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen darzustellen, habe ich mich seit einiger Zeit mit Synthesen dieser Art in der Hydronaphthalin- und -phenanthrenreihe beschäftigt. Die Arbeit ist vor ihrem Abschluß durch äußere Umstände unterbrochen worden; ich will deswegen kurz über die bisherigen Ergebnisse berichten.

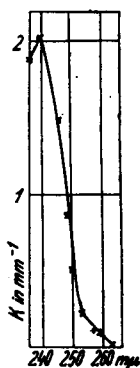
Der Weg der Synthesen ist der folgende: In α,β -ungesättigten Hydronaphthalin- bzw. -phenanthrenketonen wird die Ketogruppe nach der Methode von H. Meerwein und R. Schmidt¹⁾ mit Aluminiumisopropylat zur Oxygruppe hydriert. Aus den entstandenen sekundären Alkoholen lassen sich durch Abspaltung von Benzoesäure bzw. Wasser die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen gewinnen. Die Formeln I—VI veranschaulichen den Ablauf dieser Reaktionen.



¹⁾ A. 444, 221 [1925].

²⁾ Angaben über die genaue Lage der Doppelbindungen können nicht gemacht werden. Formel VIb stellt nur eine der vorhandenen Möglichkeiten dar.

Die Abspaltungsreaktion geht bei Zusatz geringer Mengen Säure oder unter thermischer Beeinflussung stets quantitativ den Weg B, d. h. es werden Kohlenwasserstoffe erhalten, welche die konjugierten Doppelbindungen in zwei Ringen tragen. Es ist bisher trotz zahlreicher Versuche (vergl. exp. Teil) nicht gelungen, die Abspaltung quantitativ über Weg A verlaufen zu lassen, da die Kohlenwasserstoffe, welche die Konjugation in einem Ring tragen, sowohl gegen Spuren Säure als auch gegen thermische Einflüsse außerordentlich empfindlich sind und sich sehr schnell in die Isomeren mit der Konjugation in zwei Ringen umlagern. Wie die Ultraviolett-Absorptionsspektren³⁾ zeigen, geht auch unter großen Vorsichtsmaßregeln die Abspaltung zum größten Teil stets über Weg B vor sich. Es ist auf Grund der großen Umlagerungsgeschwindigkeit auch bisher noch nicht gelungen, die reinen Kohlenwasserstoffe IIIa und VIa, frei von Isomeren, zu erhalten.



Abbild. 1. 9-Keto-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren. 0.02-proz. Lösg. in Äther.

Das noch nicht bekannte Keton IV habe ich nach der Methode von Robinson⁴⁾, allerdings unter erheblicher Variation der Versuchsbedingungen, erhalten. 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) und Cyclohexanon kondensieren sich in Pyridin unter Einwirkung von Kaliumisopropylat in Ausbeuten von über 60% zum 13-Methyl-9-keto- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren (IV).

Der neue Stoff läßt sich durch ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon und durch ein Semicarbazon charakterisieren⁵⁾. Um das in ihm enthaltene Kohlenstoffskelett und die Stellung der Methylgruppe zu beweisen, wurde mit Selen bei 340° dehydriert. Bei der Aufarbeitung wurde Phenanthren erhalten, das durch Mischschmelzpunkt und Pikrat identifiziert wurde.

Die beiden sekundären Alkohole II und V geben wohl definierte, kristalline Dinitrobenzoate.

Beschreibung der Versuche.

2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalin (II).

9 g 2-Keto-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalin⁶⁾ werden in eine Suspension von 56 g Aluminiumisopropylat in 800 ccm absol. Isopropylalkohol eingetragen und am absteigenden Kühler erhitzt. Die Destillationsgeschwindigkeit wird tunlichst so reguliert, daß je Sekunde ein Tropfen übergeht. Nach 15 Stdn. ist die Legal-Probe gewöhnlich negativ; zur Sicherheit erhitzt man aber am besten noch 2 Stdn. länger. Dann wird die Lösung bis auf etwa 80 ccm eingengt und noch heiß mit einer heißen Lösung von 70 g KOH in reinem Methanol versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen wird die schwach-

³⁾ Hrn. cand. chem. Eckhardt bin ich für die Messung der Spektren zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁾ R. Robinson u. W. S. Rapson, Journ. chem. Soc. London 1935, 1285.

⁵⁾ Er zeigt das typische Spektrum eines α,β -ungesättigten Ketons mit einer scharfen Bande bei 238 m μ (s. Abbild. 1).

⁶⁾ Du Feu, McQuillin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1937, 53.

gelbe Lösung in 6 l Wasser eingegossen. Die milchige wäßrige Suspension wird nach mehrstündigem Stehenlassen erschöpfend ausgeäthert, der ätherische Extrakt 3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl, das im Vak. destilliert wird. Unter 0.2 mm geht zwischen 75—80° eine Hauptfraktion über, die destilliert wird. Unter 0.18 mm geht dann konstant bei 68° ein farbloses, klares, mäßig bewegliches Öl über, das in reinem Zustand schwach aromatisch riecht. Die Messung in 0.2-proz. ätherischer Lösung zeigt im Bereich von 230—380 μ keinerlei Absorption.

5.243 mg Subst.: 15.270 mg CO₂, 5.020 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O. Ber. C 79.51, H 10.84. Gef. C 79.43, H 10.71.

Benzoat: 1 g Substanz wird mit 3 g Benzoylchlorid in 12 ccm Pyridin 12 Stdn. stehen gelassen, die schwach rot gefärbte Lösung in mit Natriumbicarbonat gesättigtes Wasser gegossen und das hierbei ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird mit Oxalsäure, Bicarbonat und Wasser gründlich gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Als Äther-Rückstand bleibt ein gelbes Öl, das durch doppelte Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt wird. Das Rohprodukt wird in wenig Benzol gelöst und an eine Säule von 15 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser adsorbiert. Man eluiert mit einem großen Überschuß an Benzol. Oben in der Säule bleibt ein breites braungelbes Band von Verunreinigungen zurück. Das Benzoat befindet sich bei Ansätzen von 1 g in den ersten 60 ccm Benzol. Nach Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein farbloses, zähes, angenehm riechendes Öl. Eine Reinigung des Benzoats durch Destillation ist nicht möglich, da stets Zersetzung unter Abspaltung von Benzoesäure eintritt.

4.865 mg bei Zimmertemp. im Hochvak. getr.: 0.131 mg Gew.-Verl. — 4.734 mg Subst.: 13.815 mg CO₂, 3.470 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.00, H 8.22. Gef. C 79.83, H 8.20.

Dinitrobenzoat: 350 mg Substanz werden mit einer Lösung von 900 mg Dinitrobenzoylchlorid in 5 ccm Pyridin versetzt. Nach 2-tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das angefallene gelbe Öl wird durch Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt. Bei der Elution mit Benzol findet man das Dinitrobenzoat als hellgelbes Öl in den ersten Anteilen. Nach mehrtägigem Stehenlassen unter Methanol krystallisiert es. Aus heißem Methanol scheiden sich Büschel farbloser Nadeln aus: Schmp. 69—69.5°.

3.914 mg Subst.: 8.605 mg CO₂, 2.030 mg H₂O. — 2.034 mg Subst.: 0.140 ccm N₂ (19°, 758 mm).

C₁₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 60.00, H 5.55, N 7.77. Gef. C 59.96, H 5.80, N 8.02.

Versuche zur Einführung der zweiten Doppelbindung.

A) Durch Abspaltung von Benzoesäure aus 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat.

Die durch Abspaltung entstehende Benzoesäure wurde stets durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

1) Spaltung ohne Luftausschluß: 1 g reines 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat wird in einer passenden Retorte unter Atmosphärendruck 3 Stdn. auf 170° erhitzt. In dieser Zeit destilliert ein Gemisch von

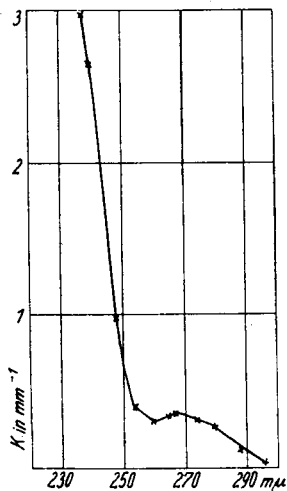
Kohlenwasserstoff und Benzoesäure über, das sich im Retortenhals niederschlägt. Nach Beendigung der Reaktion wird das gesamte Destillat in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung der Benzoesäure mehrmals mit verd. Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, das durch Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt wird. Bei der Elution mit Äther findet sich das Öl in den mittleren Fraktionen.

Absorptionsmaxima: 234 $m\mu$ ($K = 3.63$), 267 $m\mu$ ($K = 0.36$). Abbild. 2.

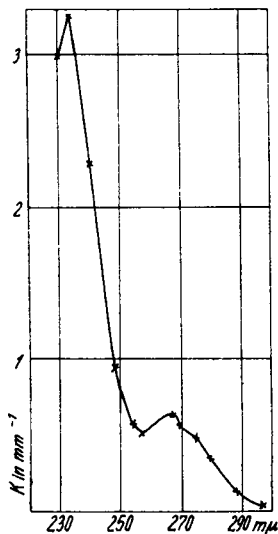
4.179 mg Subst.: 13.640 mg CO_2 , 4.026 mg H_2O .

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 89.18, H 10.82. Gef. C 89.02, H 10.78.

Bei Stehenlassen an der Luft wird die langwellige Bande bald abgebaut; gleichzeitig verharzen die Öle. Daher wurden im folgenden alle Versuche unter Stickstoff ausgeführt.



Abbild. 2. Spaltung von 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat (1). 0.02-proz. Lösg. in Äther.



Abbild. 3. Spaltung von 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat (2). 0.02-proz. Lösg. in Äther.

2) Spaltung im Stickstoffstrom: 1 g reines 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat wird in einer Retorte mit seitlichem Ansatz zum Einleiten von Stickstoff unter Atmosphärendruck im Stickstoffstrom auf 150° erhitzt. Nach 5 Stdn. ist die Destillation beendet; in der Vorlage findet sich ein Gemisch von Benzoesäure und einem gelben Öl. Aufarbeitung analog wie unter 1).

Absorptionsmaxima: 234 $m\mu$ ($K = 3.26$), 267 $m\mu$ ($K = 0.63$). Abbild. 3.

Spuren von Säure lagern fast momentan zum kurzwelligen Kohlenwasserstoff um. Infolgedessen wurden Spaltungen mit alkalischen Zusätzen vorgenommen, um die entstehende Benzoesäure zu binden.

3) Spaltung unter Luftausschluss mit Zusatz von Calciumcarbonat: Eine ätherische Suspension von 1 g 2-Oxy-10-methyl-

$\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat und 1.5 g Calciumcarbonat wird in die Retorte eingetragen und der Äther wieder entfernt. Dann wird im Stickstoffstrom unter Atmosphärendruck 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Dabei sublimiert ein Teil der Benzoesäure, ohne sich mit dem Calciumcarbonat umzusetzen. Aufarbeitung des Destillats wie unter 1).

Absorptionsmaxima: 234μ ($K = 3.44$), 267μ ($K = 0.61$).

4) Spaltung unter Luftausschluß bei Zusatz von Kaliumhydroxyd: Äquimol. Mengen Benzoat und gepulvertes Kaliumhydroxyd werden, innig vermengt, in der Retorte im Stickstoffstrom 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Benzoesäure wird quantitativ gebunden. Aufarbeitung wie unter 1).

Absorptionsmaxima: 234μ ($K = 3.27$), 267μ ($K = 0.79$). Abbild. 4.

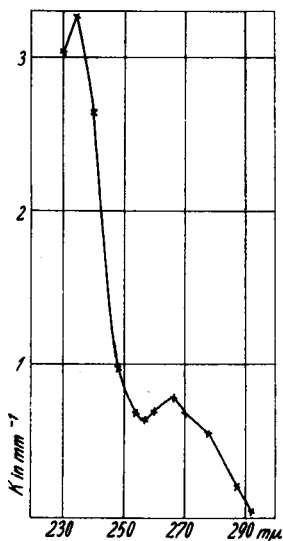


Abbildung 4. Spaltung von 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalinbenzoat (4). 0.02-proz. Lösg. in Äther.

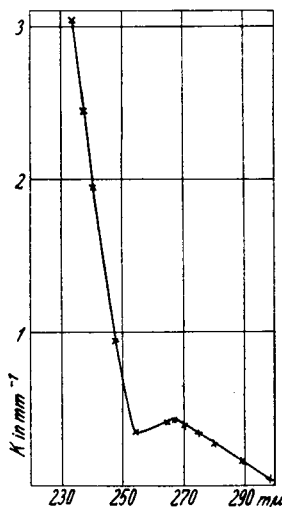


Abbildung 5. Wasserabspaltung aus 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalin. 0.02-proz. Lösg. in Äther.

B) Durch Abspaltung von Wasser.

Die in Analogie zu den Sterinen⁷⁾ versuchte Abspaltung von Wasser mit Aluminiumoxyd führt auch bei weitgehender Variation der Temperaturen zu keinen höheren Ausbeuten an Kohlenwasserstoff mit langwelligem Absorptionsmaximum.

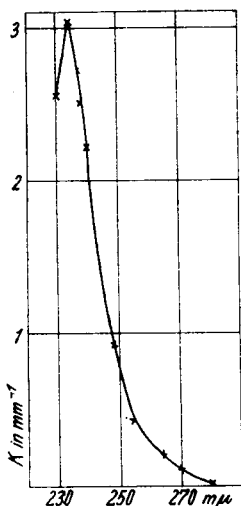
Beispiel: Spaltungstemperatur 160° ; Reinigung des Destillats durch Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann.

Absorptionsmaxima: 234μ ($K = 3.05$), 267μ ($K = 0.43$). Abbild. 5.

10-Methyl- $\Delta^{8:9,1:2}$ bzw. $\Delta^{7:8,9:1}$ -hexalin (IIIb, IIIc): Das aus der Benzoesäure gewonnenene Isomerengemisch wird in wenig absol. Benzol aufgenommen und mit der Lösung der äquivalenten Menge Maleinsäure-

⁷⁾ H. E. Staveley u. W. Bergmann, Journ. organ. Chem. 1, 575 [1937].

anhydrid in absol. Benzol versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach weitgehendem Abdampfen des Benzols wird durch 15 Min. langes Kochen mit methylalkohol. Kalilauge verseift und die Lösung dann etwas eingengt. Das durch Zusatz von viel Wasser abgeschiedene Öl wird ausgeäthert, der Äther-Auszug mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers bleibende Öl wird im Vak. destilliert. Bei 142°/12 mm geht ein gelbliches, mäßig viscoses stark riechendes Öl über, das ein Absorptionsmaximum bei 234 μ ($K = 3.04$) zeigt (Abbild. 6).



Abbild. 6. 10-Methyl- $\Delta^{8:9, 1:2}$ bzw. $\Delta^{7:8, 9:11}$ -hexalin. 0.02-proz. L \ddot{o} sg. in Äther.

5.534 mg Sbst.: 18.065 mg CO_2 , 5.340 mg H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. Ber. C 89.18, H 10.82. Gef. C 89.03, H 10.80.

Der Kohlenwasserstoff wird mit einem Überschuß von Maleinsäure-anhydrid in Benzol 20 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Aufarbeitung ist die Bildung einer Additionsverbindung nicht feststellbar; es wird lediglich Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

10-Methyl- $\Delta^{1:9, 2:3}$ -hexalin (III a): Die Analyse des bei den Abspaltungsreaktionen entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches zeigt eindeutig, daß die Stoffe dieselbe Zusammensetzung besitzen und sich nur durch die verschiedene Lage der Doppelbindung unterscheiden. Das entstandene 10-Methyl- $\Delta^{1:9, 2:3}$ -hexalin wird durch die Bande bei 267 μ (Abbild. 2—5) einwandfrei charakterisiert. Aus den sauren Anteilen der Maleinsäure-Addition fällt ein Öl an, das zwischen 230—380 μ keine Absorption zeigt. Es läßt sich bei 172°/12 mm unzersetzt destillieren und zeigt

Analysenwerte, die auf die freie Säure eines Maleinsäure-Addukts an 10-Methyl- $\Delta^{1:9, 2:3}$ -hexalin passen.

4.274 mg Sbst.: 10.640 mg CO_2 , 2.819 mg H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 68.18, H 7.57. Gef. C 67.90, H 7.38.

9-Keto-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren (IV): Es empfiehlt sich, bis zur vollendeten Kondensation unter Stickstoff zu arbeiten.

Zu 14 g gepulvertem Kalium, unter Äther, werden im Verlauf von 2 Stdn. 83 ccm absol. Isopropylalkohol getropft. In die entstandene ätherische Lösung von Kaliumisopropylat wird dann bei Zimmertemperatur langsam ein Gemisch von 28.0 g Cyclohexanon und 39.2 g 1-Methyl-2-acetylcyclohexen-(1)⁸⁾ in 150 ccm trockenem Pyridin eingetropft. Nach 2-tägig. Stehenlassen ist die Lösung tiefrot geworden. Zur Vollendung der Kondensation wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlen wird mit viel Wasser versetzt, die wäßr. Schicht mit verd. Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert; die ätherischen Auszüge werden mit Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbrotes Öl, aus dem sich durch

⁸⁾ L. Ruzicka, D. R. Koolhaas u. A. H. Dind, *Helv. chim. Acta* 14, 1151 [1931].

Destillation unter 14 mm 10—18% unumgesetztes 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) zurückgewinnen lassen. Der Destillationsrückstand liefert bei der Destillation unter 10^{-4} mm 21 g einer Mittelfraktion, die zwischen 83—93° übergeht. Die Redestillation unter 10^{-4} mm ergibt 18 g eines hellgelben Öles, das konstant bei 81° übergeht. Zur endgültigen Reinigung wird 2-mal in Benzol an Aluminiumoxyd nach Brockmann adsorbiert. Bei der Elution mit 2-proz. Methanol findet sich das Keton bei Ansätzen bis zu 20 g Rohöl in den ersten 100 ccm. Das reine Keton ist ein mäßig bewegliches, hellgelbes, wasserklares, charakteristisch riechendes Öl, das an der Luft langsam verharzt.

5.411 mg Sbst.: 16.290 mg CO₂, 4.850 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 82.25, H 10.09. Gef. C 82.11, H 10.03.

Versuche, bei denen Natriumamid, Natrium- oder Kaliumalkoholat als Kondensationsmittel benutzt wurden, führten zu wesentlich schlechteren Ausbeuten an Keton. Allerdings wurde nie Pyridin zugesetzt.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Eine alkoholische Lösung des Ketons wird mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in geringem Überschuß kurz aufgekocht; nach oberflächlichem Abkühlen wird mit der äquivalenten Menge konz. Salzsäure versetzt und 2 Min. zum Sieden erhitzt; die anfangs gelbrote Lösung ist dann tiefrot. Beim Abkühlen fällt das Dinitrophenylhydrazon aus, das nach häufigem Umfällen aus Alkohol-Äther in feinen, purpurroten Nadeln krystallisiert, die bei 103—104° schmelzen.

4.609 mg Sbst.: 10.650 mg CO₂, 2.820 mg H₂O. — 2.511 mg Sbst.: 0.276 ccm N₂ (26.5°, 752 mm).

C₂₁H₂₆O₄N₄. Ber. C 63.00, H 7.00, N 12.50. Gef. C 63.02, H 6.87, N 12.39.

Semicarbazon: Erst nach 68-stdg. Kochen mit einem großen Überschuß Semicarbazid-hydrochlorid konnte nach Abdampfen des Lösungsmittels und Anspritzen mit Wasser ein Semicarbazon erhalten werden, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol ein mikrokrystallines weißes Pulver darstellt. Es schmilzt unscharf zwischen 116—118°.

4.327 mg Sbst.: 11.040 mg CO₂, 1.816 mg H₂O. — 3.257 mg Sbst.: 0.429 ccm N₂ (21°, 746 mm).

C₁₆H₂₆ON₃. Ber. C 69.82, H 9.09, N 15.28. Gef. C 69.59, H 8.78, N 15.01.

9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren (V): 10 g 2-Keto-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren und 41.5 g Aluminiumisopropylat werden in 600 ccm absol. Isopropylalkohol eingetragen und am absteigenden Kühler erhitzt. Nach 30 Stdn. ist die Legal-Probe negativ. Die auf 60 ccm eingeeingte Lösung wird mit einer heißen Lösung von 55 g KOH in 800 ccm Methanol versetzt und 30 Min. stehen gelassen. Dann wird in 3800 ccm Wasser eingegossen und nach mehrstdg. Stehenlassen wird die wäßrige Suspension erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Nach mehrfacher Destillation geht der neue Stoff unter $\frac{1}{15000}$ mm konstant bei 79° über. Er ist ein farbloses, viscoses, kaum riechendes Öl, das sich am Licht bald gelb färbt. Zwischen 230—380 μ zeigt der Alkohol keinerlei Absorption (0.2-proz. ätherische Lösung).

5.472 mg Sbst.: 16.420 mg CO₂, 5.332 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.81, H 10.90. Gef. C 81.84, H 10.88.

Benzoat: Nach doppelter Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann farbloses, angenehm riechendes viscoses Öl, das bei der Destillation sofort Benzoesäure abspaltet.

5.024 mg bei 60° im Hochvak. getr.: 0.174 mg Gew.-Verl. — 4.850 mg Sbst.: 14.500 mg CO₂, 3.690 mg H₂O.

C₂₂H₂₈O₂. Ber. C 81.48, H 8.64. Gef. C 81.54, H 8.51.

Dinitrobenzoat: Aus heißem Methanol farblose Nadeln, die bei 97.5—98° schmelzen.

4.258 mg Sbst.: 9.916 mg CO₂, 2.239 mg H₂O. — 3.720 mg Sbst.: 0.214 ccm N₂ (22°, 751 mm).

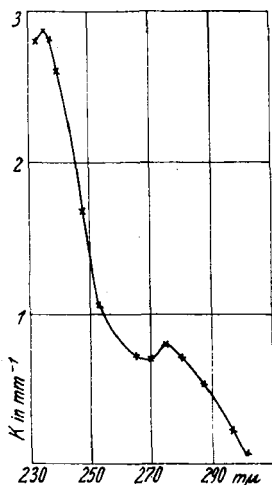
C₂₂H₂₆O₆N₂. Ber. C 63.77, H 6.28, N 6.76. Gef. C 63.51, H 6.02, N 6.58.

Versuche zur Einführung der zweiten Doppelbindung.

Die Spaltungen werden analog wie am 2-Oxy-10-methyl- $\Delta^{1:9}$ -oktalin durchgeführt.

A) Abspaltung von Benzoesäure aus 9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren-benzoat.

Bei allen Ansätzen entsteht auch hier stets ein Kohlenwasserstoffgemisch unter bevorzugter Bildung des Kohlenwasserstoffes, der die Konjugation in zwei Ringen trägt.



Abbild. 7. Spaltung von 9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren-benzoat. 0.02-proz. Lösg. in Äther.

Absorptionsmaxima: 234 mμ (K=2.87), 275 mμ (K=0.8). Abbild. 7. Beachtenswert ist Verschiebung des langwelligen Maximums gegenüber dem 10-Methyl- $\Delta^{1:9,2:3}$ -hexalin um 8 mμ.

Die Abspaltung der Benzoesäure erfolgte bei 150°/12 mm im Stickstoffstrom unter Alkali-zusatz.

Die Spaltungsreaktion läßt sich folgendermaßen zugunsten des 13-Methyl- $\Delta^{9:14,10:11}$ -dodekahydrophenanthrens verschieben. 1.9 g 9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren-benzoat werden in 8 ccm sorgfältig gereinigtem Tetralin gelöst und unter Zusatz von 0.3 g KOH und 0.8 g Aluminiumoxyd 6 Stdn. im Luftbade zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird die hellbraune Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Tetralins hinterbleibt ein braunes Öl, das durch Adsorption an Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt wird.

Bei Elution mit 2-proz. Methanol befinden sich die Kohlenwasserstoffe in den mittleren Fraktionen. Die Adsorptionsfähigkeit an Aluminiumoxyd differiert zu wenig, um auf diese Weise eine Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches zu erreichen.

5.024 mg Sbst.: 26.030 mg CO₂, 4.814 mg H₂O.

C₁₅H₂₂. Ber. C 89.10, H 10.90. Gef. C 89.16, H 10.72.

Absorptionsmaxima: 234 $m\mu$ ($K=2.94$), 275 $m\mu$ ($K=0.98$). Abbild. 8. Das Verhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe ist hier wie 3:1, im Gegensatz zu den anderen Ansätzen, wo das Verhältnis 4:1 nicht überschritten wird. Das Absinken der Höhe der einzelnen Maxima ist durch die Adsorption an Aluminiumoxyd bedingt und ist stets bei dieser Reinigungsmethode feststellbar.

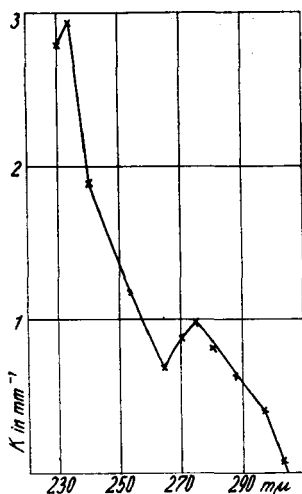


Abbildung 8. Spaltung von 9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren-benzoat in Tetralin. 0.02-proz. Lösung in Äther.

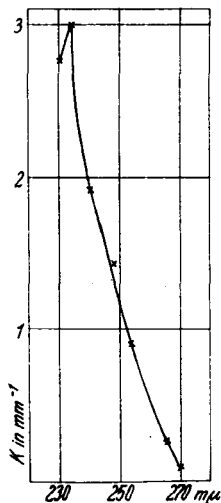


Abbildung 9. 13-Methyl- $\Delta^{9:10,11:4}$ -dekahydrophenanthren. 0.02-proz. Lösung in Äther.

B) Abspaltung von Wasser aus 9-Oxy-13-methyl- $\Delta^{10:11}$ -dodekahydrophenanthren.

Aluminiumoxyd erwies sich dabei als nicht gut verwendbar, da es selten gelingt, nennenswerte Mengen Ausgangsmaterial umzusetzen.

13-Methyl- $\Delta^{9:10,11:4}$ -dekahydrophenanthren (VIb): Das aus der Benzoatspaltung anfallende Öl wird in wenig Benzol gelöst und mit einer Benzol-Lösung von Maleinsäureanhydrid versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdampfen des Benzols wird mit methylalkohol. Kalilauge verseift, Methanol abgedampft und mit einem Überschuß Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl geht bei 76.5°/1 mm über. Es ist schwach gelb gefärbt, ziemlich viscos und hat einen intensiv terpenartigen Geruch. An der Luft tritt schnell Verharzung ein.

Absorptionsmaximum: 234 $m\mu$ ($K=3.0$). Abbild. 9.

3.272 mg Sbst.: 10.680 mg CO_2 , 3.171 mg H_2O .

$C_{16}H_{22}$. Ber. C 89.10, H 10.90. Gef. C 89.07, H 10.85.

13-Methyl- $\Delta^{9:14,10:11}$ -dekahydrophenanthren (VIa): Das Entstehen dieses Stoffes zeigen die langwelligen Maxima der verschiedenen

Absorptionsspektren (Abbild.). Er zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegen Säure und thermische Einflüsse wie das 10-Methyl- $\Delta^{1:9, 2:3}$ -hexalin, d. h. er lagert sich unter Einwirkung dieser Mittel in das 13-Methyl- $\Delta^{9:10, 11:4(?)}$ -dekahydrophenanthren um. Die sauren Anteile der Maleinsäure-Addition enthalten ein Öl, das keine charakteristische Absorption zwischen 230—380 μ zeigt. Erhitzt man das durch Adsorption gereinigte Öl im Wasserstrahlvakuum 5 Stdn. auf 140°, so wird wenig Maleinsäure abgespalten, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden kann. Erhöht man die Temperatur auf 220°, so destilliert unter 12 mm im Verlauf einer Stunde ein Öl über, das nach Reinigung keine charakteristische Absorption zwischen 230—380 μ gibt. Das Destillat reagiert sauer und löst sich leicht in Natronlauge. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Maleinsäure-Addukt an 13-Methyl- $\Delta^{9:14, 10:11}$ -dekahydrophenanthren handelt, und zwar liegt die freie Dicarbonsäure vor und nicht das Anhydrid.

4.853 mg bei Zimmertemp. im Hochvak. getr.: 0.064 mg Gew.-Verl. — 4.789 mg Sbst.: 12.540 mg CO₂, 3.460 mg H₂O.

C₁₉H₂₆O₄. Ber. C 71.69, H 8.17. Gef. C 71.42, H 8.08.

119. Melvin J. Hunter, George F. Wright und Harold Hibbert: Studien über Lignin und verwandte Substanzen, XXX. Mitteil.: Die durch Säuren hervorgerufene Formaldehyd-Abspaltung aus Lignin.

[Aus d. Institut für Zellstoff- u. Papierforschung, McGill-Universität, Montreal, Canada.]

(Eingegangen am 1. März 1938.)

Freudenberg¹⁾ hat aus der Tatsache der Isolierung von Formaldehyd in 0.2—1.2-proz. Ausbeute durch Destillation einer Suspension von Buchen- oder Fichtenlignin mit 12-proz. Salzsäure das Vorhandensein einer Methylen-dioxygruppe abgeleitet. Dieser Befund wurde von P. B. Sarkar²⁾ bestätigt, der, durch Anwendung 28-proz. Schwefelsäure und Isolierung des Formaldehyds als Dimedonderivat, die Ausbeute auf einen Höchstwert von 2.6% brachte. Von anderen Forschern^{3a)} ist dieser Befund in Abrede gestellt worden.

Die wechselnden Resultate, die Phillips und Goss^{3b)} bei verschiedenen Ligninen erhielten, deuten auf eine Beeinflussung der Formaldehydgewinnung durch die Art der Ligninherstellung hin. Freudenberg wie Sarkar mußten bei der Ligninbereitung große Vorsicht anwenden, um eine maximale Formaldehydausbeute zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die gewöhnlichen Reagenzien, die zur Ligninextraktion benutzt werden, auf Modellsubstanzen, die einen mit einer Methylen-dioxygruppe substituierten Benzolkern enthalten, angewandt. Die Ergebnisse (Tafel 1) zeigen, daß die Zersetzung unter den für die Ligninisolierung benutzten Versuchsbedingungen relativ gering ist, und daß ein

¹⁾ K. Freudenberg u. M. Harder, B. **60**, 581 [1927]; Freudenberg u. Sohns, B. **66**, 262 [1933].

²⁾ Journ. Indian chem. Soc. **11**, 691 [1934].

³⁾ a) W. Fuchs u. O. Horn, B. **62**, 2647 [1929]; b) M. Phillips u. M. J. Goss, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3374 [1932].