

Heißluft erwärmten Tropftrichter⁷⁾ sehr langsam (im Laufe von etwa 12 Stdn.) an einem Glasstab entlang in eine kräftig gerührte, siedende äther. Lösung von Lithium-methylanilin in Stickstoff-Atmosphäre eingelassen. Die letztere Lösung des Kondensationsmittels war in demselben Kolben vorher aus 25.6 g (0.2 Mol) Naphthalin, 0.54 g (0.5 Mol) *N*-Methyl-anilin und $\frac{1}{2}$ l absol. Äther durch Eintragen von 3 g (0.4 Mol) Lithium unter Stickstoff bereitet worden. Nachdem das zu cyclisierende Produkt III vollständig eingetragen war, wurde mit Wasser ausgeschüttelt, dann wurden die basischen Bestandteile (Methyl-anilin und das Cyclisierungsprodukt) mit *n* HCl herausgelöst. Diese Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, die äther. Lösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert; aus dem Rückstand wurde durch eine Vak.-Wasserdampf-Destillation das Methylanilin entfernt. Der verbliebene Sirup kristallisierte bald durch; das Rohprodukt wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Kohlenstofftetrachlorid bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert; Schmp. 65–66°; Rohausb. 7 g (93% d. Th.).

$C_{13}H_{15}N_3$ (213.3) Ber. C 73.20 H 7.09 N 19.72 Gef. C 73.12 H 7.12 N 19.73

260. Clemens Schöpf und Dieter Klein (mitbearb. von Ernst Hofmann): Über Samandarin und verwandte Alkaloide, V. Mitteil.*): Die Darstellung von Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen aus Samandiol

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 30. August 1954)

Samandarin wird durch Lithiumaluminiumhydrid unter Öffnung der Sauerstoffbrücke des Oxazolidin-Rings in Samandiol übergeführt, das sich gegen Blei(IV)-acetat analog verhält wie das früher untersuchte Methyl- und Phenylsamandiol.

Die Selen-Dehydrierung des Samandiols liefert ein Gemisch von Naphthalin-Kohlenwasserstoffen, von denen einer kristallisiert erhalten werden konnte. An Hand der Absorptionsspektren wird die Konstitution dieses und der öligen Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe diskutiert und für den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff die Formel des 1.2-Dimethyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins (III) als wahrscheinlichste abgeleitet.

Die Kombination dieses Kohlenstoffgerüsts mit den früheren Erkenntnissen über das Vorliegen eines Oxazolidin-Rings im Samandarin läßt unter der Annahme, daß Samandarin mit den Sterinen konstitutionell verwandt ist, für das Desoxy-samandarin nur noch zwei Strukturformeln (VIII bzw. IX) als möglich erscheinen.

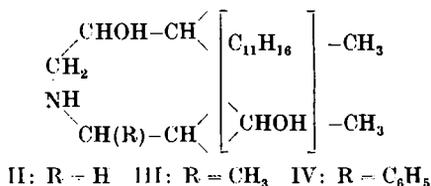
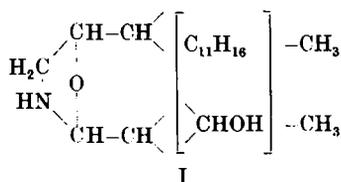
Die bisherigen Untersuchungen über die Konstitution des Samandarins, des Hauptalkaloids im Gift des Feuer- und Alpensalamanders, haben zu der Teilformel I eines Oxazolidins geführt¹⁾, die mit allen bis jetzt bekannten Umsetzungen des Samandarins im Einklang steht.

⁷⁾ Da die von K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger¹⁾ und auch die von H. Hunsdiecker u. H. Erlbach (Chem. Ber. 80, 129 [1947]) angegebenen Apparaturen aus äußeren Gründen nicht erstellt werden konnten, wurde eine mit einfachen Mitteln zu beschaffende Zulußapparatur entwickelt.

*) I. Mitteil.: C. Schöpf u. W. Braun, Liebigs Ann. Chem. 514, 69 [1934]; II. Mitteil.: C. Schöpf u. K. Koch, Liebigs Ann. Chem. 552, 37 [1942]; III. Mitteil.: C. Schöpf u. K. Koch (mitbearb. von W. Contzen), Liebigs Ann. Chem. 552, 62 [1942]; IV. Mitteil.: C. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 372 [1950].

¹⁾ C. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 381 [1950].

In I reagiert der Oxazolidin-Ring leicht mit Methyl- bzw. Phenyl-magnesiumhalogeniden^{2,3)} unter Bildung des Methyl- bzw. Phenyl-samandiols (III bzw. IV). Wir haben jetzt die Sauerstoff-Brücke des Oxazolidin-Rings mit dem Grignard-Verbindungen analog reagierenden Lithiumaluminiumhydrid unter Anlagerung von 2 Wasserstoff-Atomen geöffnet. Das dabei in glatt verlaufender Reaktion praktisch quantitativ entstehende Samandiol (II) ist eine schön kristallisierte Base, die in zwei Modifikationen von den Schmp. 203° bzw. 208–209° auftritt. Sie enthalten beide kein Kristalllösungsmittel und lassen sich durch Umkristallisieren und Animpfen leicht ineinander überführen.



Samandiol (II) bildet eine nicht mehr basische, bei 194° schmelzende Triacetyl-Verbindung. Mit Methylmagnesiumjodid entwickelt es 3 Moll. Methan, von denen je eines aus den beiden Oxygruppen, das dritte aus der sekundären NH-Gruppe stammt. Durch Chromsäure wird es unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen zu einem Diketon, dem Samandion, vom Schmp. 134° oxydiert, das ein Dioxim bildet, und von dem weiter ein *N*-Methyl-jodmethylat dargestellt wurde.

Gegen Blei(IV)-acetat in Eisessig verhält sich Samandiol (II) analog wie Methyl- und Phenyl-samandiol (III bzw. IV)³⁾; es wird wie dort 1 Mol. Formaldehyd abgespalten. Die als zweites Spaltprodukt erhaltene kristallisierte Base der Summenformel C₁₈H₂₉ON vom Schmp. 198–199° gibt wie die analog aus Methyl- bzw. Phenyl-samandiol mit Blei(IV)-acetat erhaltenen Spaltstücke ein gelb gefärbtes Kondensationsprodukt mit *o*-Amino-benzaldehyd. Das Absorptionsspektrum der gelben Lösung (Abbild. 5) ist praktisch identisch mit dem einer analog aus Δ¹-Piperidein und *o*-Amino-benzaldehyd dargestellten Lösung des Dihydro-chinazolinium-hydroxyds VII⁴⁾. Das Spaltstück enthält demnach wie erwartet eine C:N-Doppelbindung; es kommt ihm die Teilformel VI zu. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig wird 1 Mol. Wasserstoff unter Bildung der gesättigten Base C₁₈H₃₁ON aufgenommen.

Der Übergang von II in VI muß aus den früher erwähnten Gründen³⁾ über die Verbindung V erfolgen, in der die HCO-Gruppe den Formaldehyd aus der primär gebildeten -N:CH₂-Gruppe verdrängt.

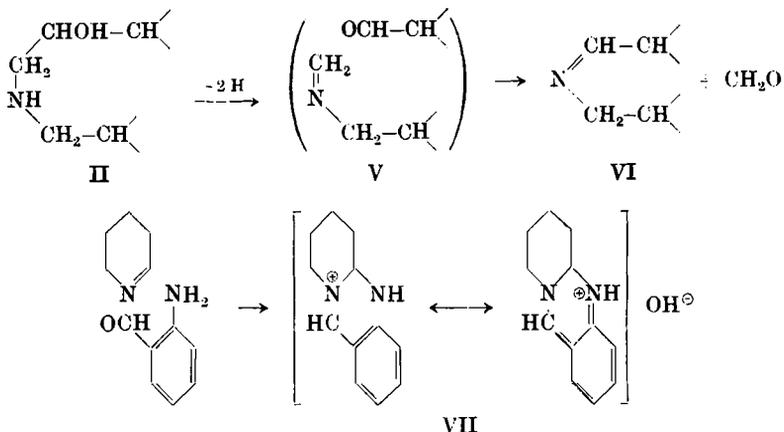
Die nächste Aufgabe war nun, das Kohlenstoffgerüst des Samandarins aufzuklären.

²⁾ C. Schöpf u. W. Braun, Liebigs Ann. Chem. 514, 78 [1934].

³⁾ C. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 372 [1950].

⁴⁾ C. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 377 [1950].

Hierzu wurde im Anschluß an frühere Arbeiten zunächst versucht, das Samandion durch energische Oxydation in alkalischer Lösung weiter abzubauen. Es gelang jedoch in keinem Fall, definierte Oxydationsprodukte zu isolieren⁵⁾.



Den ersten Einblick in das Kohlenstoffgerüst des Samandarins hatte die Selen-Dehydrierung des Samandarins ermöglicht⁶⁾. Es war dabei ein nicht kristallisierter Kohlenwasserstoff erhalten worden, dessen Einheitlichkeit fraglich war, dessen Analyse aber den Schluß erlaubte, daß in ihm ein Naphthalin-Derivat vorliegen mußte, an das ein weiterer, nicht dehydrierbarer Ring angegliedert war. Im Samandarin mußte danach ein Dekalin-Gerüst mit angegliedertem 5- oder 7-Ring enthalten sein.

Die Versuche, durch eine Selen-Dehydrierung das Kohlenstoffgerüst des Samandarins aufzuklären, wurden jetzt wieder aufgenommen, jedoch wurde als Ausgangsmaterial für die neue Versuchsreihe nicht mehr das Samandarin, sondern das Samandiol (II) gewählt, weil in diesem Derivat durch die Öffnung der Sauerstoffbrücke des Oxazolidin-Rings der Molekülbau gegenüber dem Samandarin vereinfacht erschien, und daher vielleicht ein einheitlicherer Ablauf der Reaktion erwartet werden konnte.

Als Reaktionsprodukt der Dehydrierung des Samandiols mit Selen, die bei 320–340° durchgeführt wurde, wurde in 40-proz. Ausbeute ein farbloses, neutrales, im Licht der Quarzlampe schwach bläulich fluoreszierendes Öl erhalten, das bei 0.05 Torr zwischen 105 und 120° überdestillierte.

Da ebensowenig wie bei der früheren Selen-Dehydrierung des Samandarins ein basisches Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, ist die Möglichkeit, daß der sekundäre Stickstoff in den Samandiolen Glied eines Sechsrings ist, recht unwahrscheinlich. Ein solcher Sechsring hätte wenigstens teilweise in einen basischen Pyridinring übergehen müssen.

Die Analyse des zunächst nur durch Destillation gereinigten neutralen Öls deutete auf die Summenformel eines Naphthalin-Kohlenwasserstoffs, dem

⁵⁾ Einzelheiten finden sich in der Dissertat. von D. Klein, Techn. Hochschule Darmstadt, 1953.

⁶⁾ C. Schöpf u. K. Koch (mitbearb. von W. Contzen), Liebigs Ann. Chem. 552. 76 [1942].

noch ein isocyclischer Ring angegliedert sein mußte. Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß in diesem Öl ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorlag, so daß zunächst aus der Analyse allein keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden konnten⁷⁾.

Die geringen Substanzmengen, die zur Verfügung standen, schlossen eine Trennung des in einem verhältnismäßig engen Temperaturbereich siedenden Kohlenwasserstoffgemisches durch fraktionierte Destillation aus. Da auch die chromatographische Trennung nicht gelang, wurde versucht, das aus der Hochvak.-Destillation erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch über kristallisierte Additionsverbindungen mit aromatischen Nitrokörpern weiter aufzutrennen.

Die Umsetzung mit Pikrinsäure bzw. Styphninsäure in Alkohol zeigte bereits dadurch, daß ölige Verbindungen erhalten wurden, in die kristalline Anteile eingelagert waren, daß der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff nicht einheitlich sein konnte. Wegen ihrer zu hohen Löslichkeit in Alkohol waren aber weder das Pikrat noch das Styphnat für die Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches brauchbar.

Eine erste Trennung des Gemisches gelang über die Additionsverbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Es entstand ein aus Methanol in Nadeln kristallisierendes Trinitro-benzolat, das nach verlustreichem Umkristallisieren aus Methanol konstant und scharf bei 132–133° schmolz, und in dem nach der Analyse 1 Mol. Trinitrobenzol mit 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffs der scheinbaren Summenformel $C_{16}H_{18}$ verbunden war. Bei der Zerlegung der Molekülverbindung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd⁸⁾ zeigte sich jedoch, daß der in ihr enthaltene Kohlenwasserstoff nicht einheitlich war. Es entstand ein Gemisch aus einem in Prismen kristallisierenden und einem öligen Kohlenwasserstoff. Das Trinitro-benzolat stellte offenbar eine Molekülverbindung aus zwei Kohlenwasserstoffen mit Trinitro-benzol dar. Der Versuch, das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch chromatographisch an Aluminiumoxyd zu trennen, gelang nicht.

Die über das Trinitro-benzolat erzielte Vortrennung der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe aus Samandiol läßt sich noch besser über die Additionsverbindung mit 2.4.7-Trinitro-fluoren⁹⁾ erreichen. Etwa 35% des Gemisches der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe – in der folgenden Diskussion als „Anteil A“ bezeichnet – geben mit Trinitro-fluoren in Äthanol ein darin schwer lösliches, in kleinen Prismen kristallisierendes, dunkel blutrotes Addukt vom Schmp. 144–146°. Es läßt sich ohne Schwierigkeiten von den ebenfalls dunkelroten, aber öligen und in Äthanol viel leichter löslichen Addukten der übrigen Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe – im folgenden „Anteil B“ genannt – abtrennen, und durch Umkristallisieren aus Äthanol reinigen.

Überraschenderweise zeigte die Analyse, daß in der kristallisierten Molekülverbindung 2 Moll. Trinitro-fluoren mit 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffs der scheinbaren Summenformel $C_{16}H_{18}$ verbunden sind. Diese anomale Zusammensetzung, für die wir keine Ana-

⁷⁾ Daß die Analyse gut auf die Summenformel $C_{18}H_{24}$ stimmt, ist natürlich ein Zufall.

⁸⁾ Pl. A. Plattner u. A. St. Pfa.u., Helv. chim. Acta 20, 225 [1937].

⁹⁾ M. Orchin u. E. O. Woodfolk, J. Amer. chem. Soc. 68, 1727 [1946].

logie in der Literatur finden konnten¹⁰⁾, erklärt wohl auch die auffallend tiefe Farbe dieser Additionsverbindung. Das zum Vergleich dargestellte, im Verhältnis 1:1 sich bildende Addukt aus 2.4.7-Trinitro-fluorenon mit 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin¹¹⁾ ist, wie zu erwarten, nur hellrot gefärbt.

Zerlegt man die kristallisierte, konstant schmelzende Additionsverbindung des Anteils A des Gemisches der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe durch Chromatographie an Aluminiumoxyd, so erhält man genau wie bei der Zerlegung des erwähnten Trinitro-benzolats vom Schmp. 132–133° keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff, sondern wie dort ein Gemisch eines in Prismen kristallisierenden mit einem öligen Kohlenwasserstoff.

Die Trennung dieser beiden Anteile, deren durchschnittliche Summenformeln nach mehreren Analysen der Additionsverbindungen $C_{16}H_{18}$ zu sein scheint, bereitet Schwierigkeiten. Zwar ist der kristalline Anteil mit Wasserdampf etwas leichter flüchtig als der ölige. Es gelang jedoch nicht, durch fraktionierte Wasserdampfdestillation eine saubere Trennung zu erzielen. Der mit Wasserdampf zuerst übergehende Kohlenwasserstoffanteil, in dem der kristallisierte Kohlenwasserstoff angereichert war, gab ein Trinitro-benzolat vom Schmp. 150–152°, der schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffanteil ein bei 139–140° schmelzendes Trinitro-benzolat. Die Analysen dieser Trinitro-benzolate lassen keine sichere Entscheidung darüber zu, ob die im Gemisch vorliegenden Kohlenwasserstoffe des Anteils A beide die Summenformel $C_{16}H_{18}$ haben, oder ob dem kristallisierten Kohlenwasserstoff die Summenformel $C_{15}H_{16}$, dem öligen aber die Summenformel $C_{17}H_{20}$ zukommt.

Um wenigstens den kristallisierten Kohlenwasserstoff des Anteils A rein zu erhalten, haben wir ihn schließlich durch Abpressen auf Ton von den öligen Anteilen getrennt und durch Umkristallisieren aus Methanol in einheitlichen, farblosen Prismen vom Schmp. 123° gewonnen. Die Analyse der Kristalle spricht für die Summenformel $C_{15}H_{16}$, schließt aber die Formel $C_{16}H_{18}$ nicht aus. Das von den Kristallen durch Abpressen getrennte Öl entspricht nach der Analyse der Summenformel $C_{16}H_{18}$, doch muß hierbei berücksichtigt werden, daß das auf diese Weise abgetrennte Öl sicherlich noch merkliche Anteile des kristallisierten Kohlenwasserstoffs gelöst enthält. Der als zweite Komponente neben dem kristallisierten vorliegende ölige Kohlenwasserstoff kann demnach auch die Summenformel $C_{17}H_{20}$ besitzen, deren Analysenzahlen nur wenig von den für $C_{16}H_{18}$ errechneten abweichen. Die Analysen beider Kohlenwasserstoffe zeigen aber in Übereinstimmung mit den Analysen der Additionsverbindungen, daß dem als „Anteil A“ aus dem Gemisch der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe abgetrennten Anteil die allgemeine Formel C_nH_{2n-16} zukommt. Sie sind also Naphthalin-Kohlenwasserstoffe, in denen außerdem noch ein Ring angegliedert ist. Weiter führte die Bestimmung der Ultraviolett-Absorptionsspektren und ihr Vergleich mit den bekannten Spektren von mono-, di-, tri- und tetraalkyl-substituierten Naphthalinen.

Die Absorptionsspektren des Naphthalins und der substituierten Naphthaline sind gut bekannt. Das UV-Absorptionsspektrum des Naphthalins zeigt Abbild. 1; es besteht, wie

¹⁰⁾ Ch. C. Price u. B. D. Halpern geben (J. Amer. chem. Soc. **73**, 819 [1951]) jedoch das Beispiel eines aromatischen Äthers, der mit 2 Moll. Trinitrofluorenon eine Additionsverbindung liefert.

¹¹⁾ L. Ruzicka, A. G. Boer u. E. Rey, Helv. chim. Acta **27**, 185 [1944]; L. Ruzicka, W. Baumgartner u. V. Prelog, Helv. chim. Acta **32**, 2065 [1949]. Wir danken Hrn. Prof. Ruzicka für die Überlassung einer Probe des Kohlenwasserstoffs.

auch die UV-Spektren der substituierten Naphthaline, aus 3 charakteristischen Gruppen¹²⁾ von Absorptionsbanden. Die 1. Gruppe im äußersten UV zwischen 200 und 250 μ zeigt das bei allen Naphthalinen ausgeprägte Maximum mit $\log \epsilon$ in der Größenordnung ≈ 5 . Die 2. Gruppe bei 240–310 μ , die zahlreiche Banden mit von Verbindung zu Verbindung variierender relativer Extinktionshöhe ($\log \epsilon$ 3.2–4.0) aufweist, ist wegen der mangelnden Struktur der Kurven in diesem Bereich zum konstitutionellen Vergleich verwandter Verbindungen wenig geeignet. Die 3. Gruppe dagegen (290–335 μ , $\log \epsilon$ 2.4–3.6) enthält wenige, gut ausgeprägte Maxima, deren Lage sowie relative und absolute Höhe eine z.Tl. recht gut zu übersehende Abhängigkeit von der Stellung des bzw. der Alkylsubstituenten am Naphthalin zeigt.

In der Abbild. 1 sind zunächst die UV-Spektren des Naphthalins und des aus der Dehydrierung des Samandiols erhaltenen Kohlenwasserstoffgemischs miteinander verglichen. Es ergibt sich zunächst auch aus dem Spektrum in Bestätigung der Analysen eindeutig, daß als Hauptprodukt der Dehydrierung Naphthalin-Derivate entstanden sind. Der verwaschene Kurvenverlauf im Bereich der 2. Gruppe der Absorption wird offenbar dadurch bedingt, daß, wie oben angeführt, keine reine Substanz, sondern ein Gemisch von mindestens drei Kohlenwasserstoffen vorliegt. Demgegenüber gliedert sich überraschenderweise das Spektrum im Bereich der 3. langwelligen Gruppe in vier gut differenzierte Banden, wie man sie in dem Spektrum eines Gemisches verschiedener Naphthaline nicht erwartet hätte. Das erlaubt schon an dieser Stelle den Schluß, daß die bei der Dehydrierung des Samandiols nebeneinander entstandenen verschiedenen Naphthalin-Derivate an den gleichen Stellen substituiert sein müssen.

Die Frage, wie viele Substituenten vorhanden sind und an welchen Stellen des Naphthalin-Systems sie stehen, läßt sich ebenfalls aus den Absorptionsspektren beantworten. Hierzu benötigt man die Gesetzmäßigkeiten, nach denen das Grundspektrum des Naphthalins, das im Prinzip in allen alkylsubstituierten Naphthalinen wiederkehrt, durch Substituenten am Naphthalinring verschoben und differenziert wird¹³⁾.

Zunächst ist wesentlich, daß das gesamte Spektrum des Naphthalins mit wachsender Zahl der Alkylsubstituenten immer mehr nach Rot verschoben wird. Das Maß dieser Rotverschiebung ist nicht nur von der Zahl, sondern auch von der Stellung der Substituenten abhängig, nicht aber oder in nur geringem Maße von deren Größe^{14,15)}. Außerdem werden in Abhängigkeit von der Stellung der Substituenten die einzelnen Banden teils geschwächt

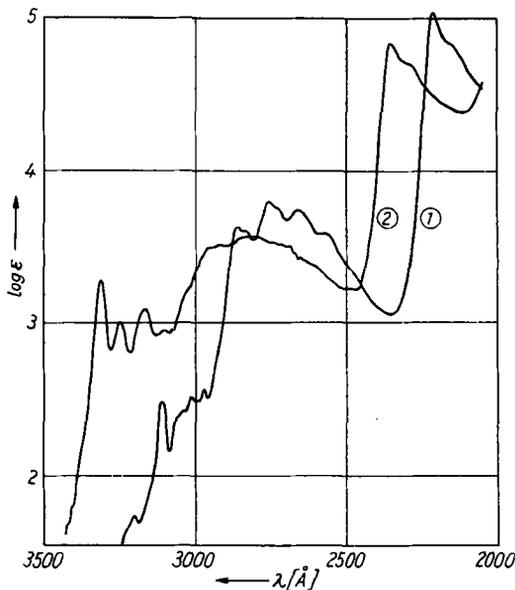
¹²⁾ Streng genommen müßte noch eine 4. Gruppe der Absorption – beim Naphthalin durch eine Bande bei 321 μ gekennzeichnet – mit aufgeführt werden. Die auch bei den alkylsubstituierten Naphthalinen sehr schwachen und selten gemessenen Banden dieses Bereichs sind aber für Strukturvergleiche wenig geeignet; es erübrigt sich daher, diese Gruppe in die Betrachtung mit einzubeziehen. Vergl. hierzu E. Heilbronner, U. Fröhlicher u. Pl. A. Plattner, *Helv. chim. Acta* **32**, 2479 [1949].

¹³⁾ Eine übersichtliche Zusammenstellung der Einflußfaktoren von Substituenten an mehrkernigen aromatischen Ringsystemen ist von A. N. Jones (*J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2127 [1945]) gegeben worden.

¹⁴⁾ H. G. de Lazlo, *Z. physik. Chem.* **118**, 369 [1925].

¹⁵⁾ Vergl. hierzu die Verhältnisse am Benzolkern: M. Postemer u. O. Gübitz, *Mh. Chem.* **64**, 426 [1934].

oder ganz unterdrückt, teils erhöht. Auch hierbei spielt die Größe der Substituenten neben ihrer Stellung nur eine untergeordnete Rolle. Wachsende Größe der Substituenten bewirkt bei sonst gleicher Stellung einen Verlust an Feinstruktur. Andererseits wird aber auch eine Erhöhung der Feinstruktur, ein sogenannter „Feinstruktureffekt“¹⁶⁾ beobachtet, wenn an Stelle zweier räumlich benachbarter Methylgruppen ein 5-Ring steht.



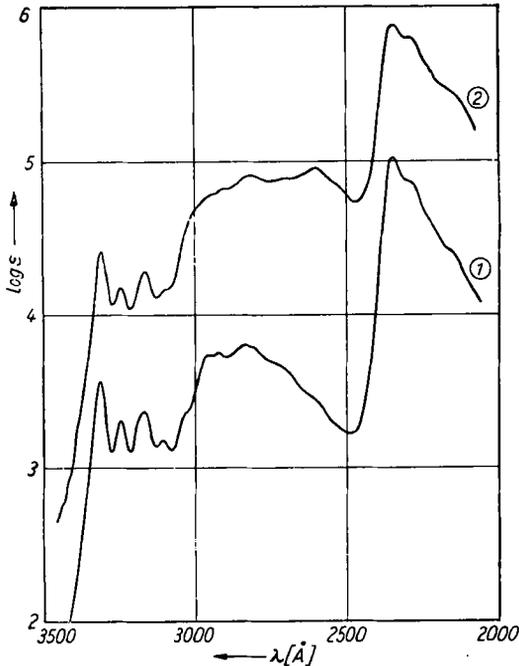
Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren des Naphthalins (1) und des Gemisches der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe aus Samandiol (2). Lösungsmittel: *n*-Hexan

Im folgenden wird nun zunächst die Konstitution des kristallisierten, bei 123° schmelzenden Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs aus dem „Anteil A“ diskutiert. Wie bereits erwähnt, zeigt die Analyse, daß in ihm ein an einem Naphthalin-System angegliederter isocyclischer Ring vorliegen muß, der als nicht dehydrierbarer Ring ein 5- oder 7-Ring sein muß. Nehmen wir für den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff die Summenformel $C_{16}H_{16}$ an, so würde das Vorliegen eines 7-Rings bedeuten, daß außer diesem Ring kein weiterer Substituent vorliegen kann. Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ wäre dann ein 1.2- oder 2.3-Cyclohepteno-naphthalin. Hat der kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff jedoch die Summenformel $C_{16}H_{18}$, so könnte außerdem ein Methyl am Naphthalinkern stehen, d.h. es könnte ein tri-substituiertes Naphthalin vorliegen. Beide Möglichkeiten werden aber durch das Absorptionsspektrum (Abbild. 2, Kurve 1) ausgeschlossen¹⁷⁾. Das Spektrum des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs

¹⁶⁾ P. Ramart-Lucas u. M. J. Hoch, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 327 [1935].

¹⁷⁾ Ein 1.8- (d.h. in *amphi*-Stellung) substituiertes Naphthalin ist ebenfalls durch das Absorptionsspektrum ausgeschlossen; vergl. Ann.²⁵⁾.

ist nämlich gegenüber dem Spektrum des Naphthalins als Ganzes um den mittleren Betrag von 17μ nach Rot verschoben¹⁸⁾. Diese Tatsache schließt das Vorliegen eines disubstituierten Naphthalins ganz aus, weil deren Rotverschiebung in der Größenordnung von nur $7-9 \mu$ liegt¹⁹⁾. Auch ein trialkyl-substituiertes Naphthalin ist nicht diskutabel, weil auch bei diesen die



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe des Anteils A. Kurve 1: Kristallisierter Kohlenwasserstoff; Kurve 2: Ölicher Kohlenwasserstoff. Lösungsmittel: *n*-Hexan. Die Kurve 2 ist gegen die Kurve 1 um eine Einheit von $\log \epsilon$ nach oben verschoben

mittlere Rotverschiebung des Spektrums noch nicht das Ausmaß von 17μ erreicht²⁰⁾.

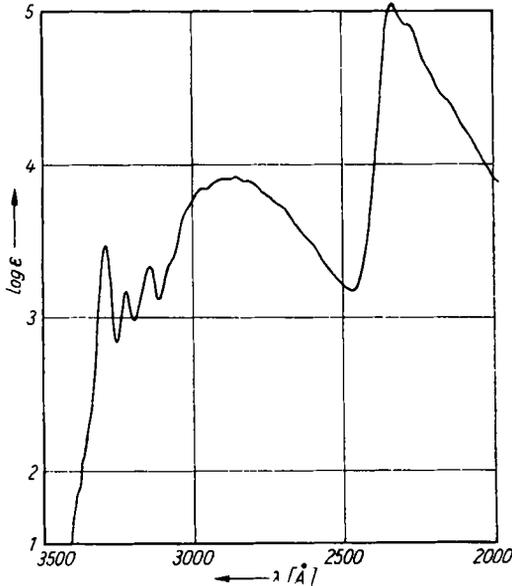
Eine Übereinstimmung der mittleren Rotverschiebung von 17μ mit der in bekannten Spektren alkylsubstituierter Naphthaline gefundenen ergibt sich erst, wenn man das Spektrum des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs in Parallele setzt zu den Spektren tetraalkyl-substituierter Naphthaline. So zeigt das Spektrum des von uns gemessenen 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins¹¹⁾ eine mittlere Rotverschiebung von 15μ , die –

¹⁸⁾ Unter „mittlerer Rotverschiebung“ wird in diesem und den folgenden Vergleichen stets das Mittel aus der an dem Haupt-Maximum der 1. Gruppe und dem langwelligsten Maximum der 3. Gruppe gemessenen Rotverschiebung verstanden; vergl. Anm.²⁴⁾, letzte Tabelle.

¹⁹⁾ 1.2-Dimethyl-naphthalin: 9μ ; 2.3-Dimethyl-naphthalin: 7μ .

²⁰⁾ Die höchste mittlere Rotverschiebung bei Trimethyl-naphthalinen ist die des 1.2.8-Trimethyl-naphthalins mit 13.5μ .

offenbar bedingt durch die zweifache α -Substitution²¹⁾ – für Tetramethyl-naphthaline bereits recht hoch liegt und nur noch von der des 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalins (17.5 $m\mu$)²²⁾ übertroffen und von der des 1.4.5.7-Tetramethyl-naphthalins (15.5 $m\mu$)²²⁾ erreicht wird. Demgegenüber ist das Spektrum des 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalins²³⁾ nur um 11 $m\mu$ nach Rot verschoben.



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektrum des 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins in *n*-Hexan

Ein Vergleich mit der Rotverschiebung der Spektren noch höher substituierter Naphthaline wird dadurch erschwert, daß u. W. von diesen bisher nur die Spektren des 1.2.3.4.5-Pentamethyl-naphthalins und des 1.2.3.4.5.8-Hexamethyl-naphthalins²²⁾ gemessen worden sind. Die Rotverschiebung der Spektren dieser beiden Verbindungen läßt sich nur noch an Hand des Hauptmaximums der 1. Gruppe bestimmen, da beide Spektren – vermutlich durch gegenseitige Aufhebung verschiedener Substitutionseffekte – im übrigen Verlauf weitgehend strukturlos sind. Dadurch unterscheiden sie sich wesentlich von den Spektren der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe. Das Hauptmaximum der Gruppe 1 beider Spektren liegt im übrigen bei 236 $m\mu$; die entsprechenden Maxima der fünf aus der Literatur bekannten Tetramethyl-naphthaline^{22,23)} und des von uns gemessenen 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins liegen dagegen bei 230–233 $m\mu$; die analoge Bande des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs liegt bei 235 $m\mu$ (Abbild. 2 und Tafel 3).

Der untersuchte kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff muß also auf Grund der mittleren Rotverschiebung seines Spektrums den Tetraalkyl-naphthalinen zugeordnet werden. Das wird noch deutlicher, wenn man nicht die mittlere Rotverschiebung, sondern, wie es in Tafel 1 durchgeführt ist, die

²¹⁾ Offenbar gilt die von E. Heilbronner²⁴⁾ für die Trimethyl-naphthaline gemachte Feststellung, daß Häufung von α -Substitution eine stärkere mittlere Rotverschiebung bewirkt, auch für tetrasubstituierte Naphthaline.

²²⁾ W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. 75, 3348 [1953]; dort auch frühere Literatur.

²³⁾ O. Kruber u. A. Raeithel, Chem. Ber. 85, 327 [1952].

Rotverschiebung der Absorptionsmaxima des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs im Bereich der 3. Bandengruppe mit den entsprechenden Werten niedriger substituierter Naphthaline vergleicht. Es zeigt sich dabei, daß sich der kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff zwanglos nur an eine bestimmte homologe Reihe von Naphthalin-Kohlenwasserstoffen anschließen läßt, die alle bezüglich der Stellung ihrer Substituenten nahe verwandt sind, und deren Spektren in der 3. Gruppe der Absorptionsbanden bezüglich Zahl und relativer Lage der Maxima übereinstimmen, bei markanten Unterschieden zu den Spektren andersartig substituierter Naphthaline²²⁻²⁵).

Die UV-Absorptionsspektren der in Tafel 1 aufgeführten Alkyl-naphthaline lassen sich auf das Spektrum des 2-Methyl-naphthalins zurückführen, das im Bereich der 3. Gruppe die gleiche relative Lage der Absorptionsbanden aufweist. Das Spektrum des 2-Methyl-naphthalins erfährt also durch das Hinzutreten eines Alkylsubstituenten in die benachbarte 1-Stellung bzw. in die spiegelsymmetrisch gegenüberliegende 6-Stellung nur eine Rotverschiebung, die im letzten Fall mit einer deutlichen Erhöhung der Feinstruktur verbunden ist, aber keine charakteristische Änderung des Spektrums in dem betrachteten Bereich. Analog bleibt der Charakter der Bandengruppe auch beim Übergang vom 2.6-Dimethyl- über das 1.2.6-Trimethyl- zum 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin, wie aus Tafel 1 ersichtlich ist, exakt erhalten; die neu hinzugetretenen Substituenten machen

Tafel 1. Vergleich der UV-Spektren einiger Alkyl-naphthaline mit den Spektren des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs
Lage und Intensität der Maxima der 3. (langwelligen) Gruppe

Nr.	Verbindung		Maximum Nr.				Lit.
			1	2	3	4	
1	2-Methyl-naphthalin	λ (m μ)	319	311.5	305	—	25)
		log ϵ	2.68	2.47	2.65	—	
2	1.2-Dimethyl-naphthalin	λ (m μ)	322	313	308	—	25)
		log ϵ	2.95	2.70	2.90	—	
3	1.2-Cyclopenteno-naphthalin	λ (m μ)	323.5	316.5	309.5	302.5	25)
		log ϵ	3.30	3.03	3.13	3.08	
4	2.6-Dimethyl-naphthalin	λ (m μ)	324.5	317	310	303	25)
		log ϵ	3.02	2.74	2.91	2.70	
5	1.2.6-Trimethyl-naphthalin	λ (m μ)	327	320	312	(305)	24)
		log ϵ	3.03	2.83	2.97	(2.88)	
6	1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin	λ (m μ)	329	322.5	314.5	(307.5)	24)
		log ϵ	3.46	3.17	3.33	(3.34)	
7	kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff	λ (m μ)	331.5	325	317	311	24)
		log ϵ	3.57	3.31	3.37	3.18	
Δ λ der Banden in 1-7:			7 m μ	8 m μ	6-7 m μ		
(ölicher Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff des „Anteils A“		λ (m μ)	331	324.5	316.5	310	24)
		log ϵ	3.42	3.18	3.29	3.17)	

Eingeklammerte Wellenlängen und Intensitäten bezeichnen Schulterstellen.

²⁴⁾ E. Heilbronner, U. Fröhlicher u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta **32**, 2479 [1949].

²⁵⁾ R. A. Friedel u. M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley & Sons, New York, 1951.

sich wiederum lediglich durch Rotverschiebung bemerkbar, wobei kein merklicher Strukturverlust erfolgt²⁶). Abweichend davon läßt sich z. B. das Spektrum des 2.3.6.7-Tetramethyl-naphthalins²³) zu dem des 2.6-Dimethyl-naphthalins nicht in einfache Beziehung bringen, ebensowenig die Spektren anderer Kombinationen^{22, 24, 25}).

In der Reihe der Naphthaline in Tafel 1 wurde neben das Spektrum des 1.2-Dimethyl-naphthalins das bezüglich der Substitution im Prinzip gleichwertige des 1.2-Cyclopenteno-naphthalins gesetzt, weil das Spektrum dieser Substanz unter dem Einfluß der zum 5-Ring verknüpften Substituenten mehr Feinstruktur aufweist und daher zum Vergleich mit anderen Spektren besser geeignet ist. Weiterhin ließe sich in die Reihe u. a. noch der von G. W. Peröld und O. Jeger²⁷) bei der Dehydrierung des Fichtelits gewonnene Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{26}$ einfügen, dem die genannten Autoren die Struktur eines 1.2.6-Trialkyl-naphthalins zuschreiben. Sein Spektrum fällt praktisch mit dem des 1.2.6-Tri-methyl-naphthalins zusammen.

Das verbindende Merkmal der in Tafel 1 zusammengestellten Alkyl-naphthaline sind 4 Absorptionsbanden in der 3. Gruppe²⁸), die bei gleicher relativer Lage mit wachsender Zahl der Substituenten nach Rot verschoben werden, wobei Ringschluß zweier benachbarter Methylgruppen zum Cyclopenteno-Ring eine weitere Rotverschiebung bewirkt (vergl. in Tafel 1 Nr. 2 u. 3). Dem Eintritt eines Methyls entspricht dabei eine Rotverschiebung von 2 bis 4 μ . Läßt man diese Rotverschiebung unberücksichtigt, so kann man die homologen Bandengruppen der aufgeführten Verbindungen, trotz verschieden ausgeprägter Feinstruktur und verschiedener absoluter Extinktionshöhen, der Lage nach genau zur Deckung bringen²⁹). Das gelingt besonders exakt bei dem Vergleich des Spektrums des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs mit den in Tafel 1 vor ihm aufgeführten Spektren der Alkyl-naphthaline Nr. 3–6. Da es andererseits nicht möglich ist, das Spektrum des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs in der zum Vergleich besonders gut geeigneten 3. Bandengruppe auf die gleiche Weise, d. h. ohne Berücksichtigung der Rotverschiebung, mit irgendeinem der anderen, von Di-, Tri- oder Tetramethyl-naphthalinen gemessenen Spektren auch nur ungefähr zur Deckung zu bringen, so dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß der kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff, der durch die mittlere Rotverschiebung seines Gesamtspektrums als Tetraalkyl-naphthalin ausgewiesen wurde, ein 1.2.5.6-Tetraalkyl-naphthalin ist.

Die Übereinstimmung der verglichenen Naphthaline innerhalb der 3. Gruppe der Absorptionsbanden erstreckt sich nicht nur auf die Lage der Maxima, sondern auch auf ihre relative Intensität (Tafel 2). Abgesehen von einer geringfügigen Abweichung bei der Schulterstelle (4) des 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins herrscht völlige Übereinstimmung in dem Größenverhältnis der Absorption in dieser Gruppe insofern, als die Extinktionshöhe der Banden in der Reihenfolge 1, 3, 4, 2 abnimmt. Auch durch

²⁶) Die neueintretenden Substituenten wirken also gleichsinnig zu den schon vorhandenen. ²⁷) *Helv. chim. Acta* **33**, 1086 [1940].

²⁸) Die 4. Bande ist bei den Spektren mit wenig Feinstruktur nicht (1 u. 2) bzw. nur noch als Schulterstelle ausgebildet (5 u. 6).

²⁹) Eine geringe Abweichung ist lediglich bei dem 2. Maximum des 1.2-Dimethyl-naphthalins festzustellen. Da diese Bande bei dem prinzipiell gleichwertig substituierten 1.2-Cyclopenteno-naphthalin, wie auch bei dem hier nicht aufgeführten 1.2-Cyclohexeno-naphthalin genau an der erwarteten Stelle liegt, muß die Möglichkeit eines Meßfehlers in Betracht gezogen werden.

diesen Vergleich wird die Zugehörigkeit des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs zu der angeführten Substitutionsreihe bestätigt.

Tafel 2. Relative Intensitäten der Maxima der 3. Gruppe, bezogen auf das langwelligste (1) Maximum (vergl. Tafel 1)

Verbindung	Maximum Nr.			
	1	2	3	4
1.2-Cyclopenteno-naphthalin	1	: 0.92	: 0.95	: 0.93
1.2.6-Trimethyl-naphthalin	1	: 0.94	: 0.99	: (0.95)
1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin	1	: 0.92	: 0.96	: (0.98)
kristallisierter Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff ..	1	: 0.84	: 0.95	: 0.89
(öliger Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff des „Anteils A“	1	: 0.90	: 0.94	: 0.93)

Die in Tafel 3 und 4 zusammengestellten Maxima der 1. und 2. Gruppe des Absorptionsspektrums des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs liegen ebenfalls in guter Übereinstimmung zu dem Spektrum des 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins.

Tafel 3. Vergleich der UV-Absorptionsspektren des 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins und des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs (Abbild. 2 und 3)

Lage und Intensität der Maxima der 1. Gruppe

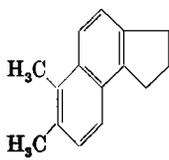
Verbindung		Maximum Nr.		Δ -Naphthalin ($m\mu$)
		1	2	
1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin	λ ($m\mu$)	233.5	227.5	+12.5
	$\log \epsilon$	5.07	4.92	
kristallisierter Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff	λ ($m\mu$)	235	(229)	+14
	$\log \epsilon$	5.03	(4.86)	
(öliger Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff des „Anteils A“	λ ($m\mu$)	235	229	+14)
	$\log \epsilon$	4.88	4.80	

Tafel 4. Lage und Intensität der Maxima der 2. Gruppe

Verbindung		Maximum Nr.					
		1	2	3	4	5	6
1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin	λ ($m\mu$)	297.5	(292.5)	286.0	(281.5)	(270.5)	(259.0)
	$\log \epsilon$	3.85	(3.90)	3.92	(3.89)	(3.74)	(3.44)
kristallisierter Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff	λ ($m\mu$)	296	292	284	(281.5)	(270.5)	(260)
	$\log \epsilon$	3.75	3.75	3.80	(3.78)	(3.68)	(3.44)
(öliger Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff des „Anteils A“	λ ($m\mu$)	—	(291.5)	—	281.5	270	260
	$\log \epsilon$	—	(3.82)	—	3.91	3.89	3.96)

Bei dem Vergleich des Spektrums des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs mit dem des 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalins fällt auf, daß das erste (Abbild. 2, Kurve 1) gegenüber dem zweiten (Abbild. 3) deutlich mehr Feinstruktur besitzt (4. Maximum der 3. Gruppe; langwelliger Teil der

2. Gruppe), obwohl der kristallisierte Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff auf Grund der Analyse und der um 2μ stärkeren Rotverschiebung des Spektrums eine gegenüber dem 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin höhere Kohlenstoffzahl in den Substituenten haben muß. Es liegt hier offenbar ein Feinstruktureffekt^{13,16)} vor, wie er – meist verbunden mit einer geringen Rotverschiebung – beobachtet wird, wenn an Stelle von zwei Methylsubstituenten ein 5-Ring vorliegt; so weist das Spektrum des 1.2-Cyclopenteno-naphthalins gegenüber dem des 1.2-Dimethyl-naphthalins (Tafel 1) neben einer Rotverschiebung von knapp 2μ deutlich mehr Feinstruktur auf²⁰⁾. Das Ergebnis der Analyse, das einen mit dem Naphthalin kondensierten isocyclischen Ring fordert, und der oben gezogene Schluß, daß ein 5-Ring vorliegen muß, werden also auch durch die Feinstruktur des Spektrums bestätigt. Da das Absorptionsspektrum den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff an-



III

dererseits als 1.2.5.6-tetraalkyl-substituiertes Naphthalin ausweist, muß er die Konstitution eines 1.2-Dialkyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins besitzen. Ist die nach der Analyse wahrscheinlichere Summenformel $C_{15}H_{16}$ richtig, so folgt für den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff die Formel III des 1.2-Dimethyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins. Hat der Kohlenwasser-

stoff dagegen die nach der Analyse ebenfalls noch mögliche Summenformel $C_{16}H_{18}$, so muß an Stelle einer der Methylgruppen eine Äthylgruppe stehen, oder es müßte III im 5-Ring durch CH_3 substituiert sein.

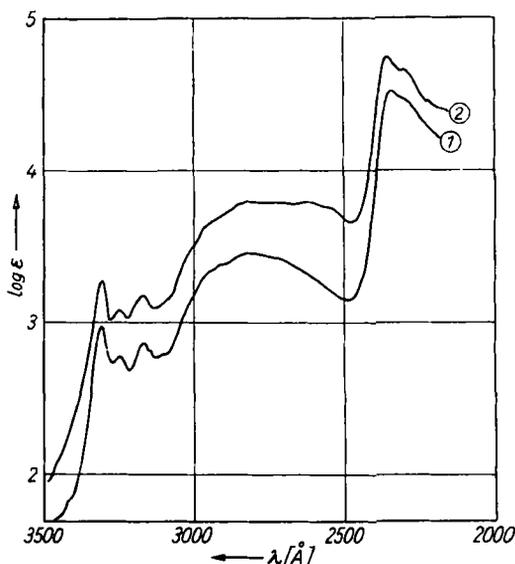
Für den öligen Kohlenwasserstoff, der den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff im „Anteil A“ der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe begleitet, gelten, was Zahl und Stellung der Substituenten angeht, bei der Auswertung seines UV-Absorptionsspektrums (Abbild. 2, Kurve 2) die gleichen Argumente, die für den kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff diskutiert worden sind. Auch dieser Kohlenwasserstoff muß nach dem Spektrum ein in 1.2.5.6-Stellung alkylsubstituiertes Naphthalin sein. Ein durch einen isocyclischen 5-Ring bedingter Feinstruktureffekt ist in diesem Spektrum nicht sicher erkennbar; es ist gut möglich, daß ein solcher durch die entgegengesetzte, die Struktur schwächende Wirkung eines größeren Substituenten, der ja nach der Analyse möglich scheint, gerade kompensiert ist. Mehr aus dem Spektrum dieses Kohlenwasserstoffs herauszulesen, verbietet die Unsicherheit über seine Einheitlichkeit. Wichtig ist aber die Feststellung, daß die Absorptionsbanden des öligen Kohlenwasserstoffs, besonders deutlich im Bereich der 3. Gruppe, in ihrer Lage so exakt mit denen des kristallisierten Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs übereinstimmen, daß beide Komponenten des Anteils A sich lediglich in der Größe eines Alkylsubstituenten unterscheiden können. Sichere Schlüsse über die Art der Substituenten, die in dem öligen Kohlenwasserstoff aus dem Anteil A vorliegen, lassen sich schon wegen der Unsicherheit in der Summenformel nicht ziehen. Eine Möglichkeit ist weiter unten erwähnt.

Der aus den Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen des Samandiols abgetrennte Anteil B konnte weder in eine kristallisierte Verbindung übergeführt, noch auf irgendeine Weise exakt getrennt werden. Daß dieser Anteil un- einheitlich ist, zeigt die Wasserdampfdestillation, bei der man deutlich einen leichter und einen schwerer flüchtigen Anteil unterscheiden kann.

²⁰⁾ Ein weiteres Beispiel ist das Kohlenwasserstoffpaar 1.2-Dimethyl-phenanthren und 1.2-Cyclopenteno-phenanthren; vergl. ²⁵⁾.

Die Analysen des Anteils B zeigen, daß diese Kohlenwasserstoffe relativ mehr Wasserstoff enthalten als die Kohlenwasserstoffe des Anteils A. Die Analyse der mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Fraktion macht für den Hauptbestandteil eine Summenformel $C_{18}H_{24}$ wahrscheinlich, was der Formel eines nur durch Alkylreste, nicht aber durch einen isocyclischen Ring substituierten Naphthalins entsprechen würde. Seine Bildung könnte man durch die Annahme erklären, daß der in den Kohlenwasserstoffen des Anteils A offenbar vorhandene isocyclische Fünfring bei der Dehydrierung teilweise neben einem quartären Methyl unter Bildung eines Propylrestes aufgespalten wurde. Auf diese Weise könnten um 2 Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die noch wasserstoffreichere, leichter mit Wasserdampf flüchtige Fraktion des Anteils B enthält wahrscheinlich einen merklichen Anteil nicht vollständig dehydrierter Kohlenwasserstoffe.



Abbild. 4. UV-Absorptionsspektren des leichter (1) und des schwerer (2) mit Wasserdampf flüchtigen Kohlenwasserstoffgemisches aus dem Anteil B. Lösungsmittel: *n*-Hexan

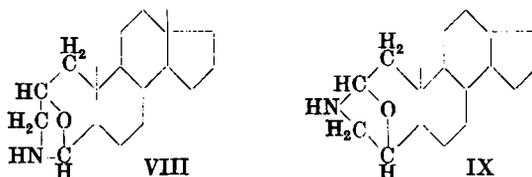
Die Spektren sind ihrem Charakter nach Naphthalin-Spektren; doch ist offenbar der Naphthalinanteil in diesen Kohlenwasserstoffen durch andere, nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe verdünnt, wie besonders aus den niedrigen Werten von $\log \epsilon$ der Kurve 1 hervorgeht.

Die vorstehend gezogenen Schlüsse müssen noch durch die Synthese erhärtet werden. Wir sind damit beschäftigt, den Kohlenwasserstoff der Formel III und Homologe davon zu synthetisieren.

Versucht man, das Ergebnis der Dehydrierung des Samandiols, das durch die Formel III oder die eines Homologen dieses Kohlenwasserstoffs wiedergegeben wird, mit dem Ergebnis der früheren Untersuchungen zu kombinieren, die zu der Teilformel I führten, so läßt sich eine sichere Aussage darüber, wie nun im Samandarin der Oxazolidinring mit dem Cyclopentano-perhydronaphthalin-System verknüpft ist, auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Daten noch nicht machen. Eine mit allen bisherigen Beobachtungen im Einklang stehende Vorstellung darüber kann man sich jedoch dann

bilden, wenn man auf Grund der früher mitgeteilten Argumente³¹⁾ annimmt, daß das Samandarin konstitutionell mit den Sterinen verwandt ist. Ist das der Fall, dann entspricht das Naphthalin-System der Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe den Ringen B und C des Sterangerüsts, an die weiter der Fünfring als Ring D angegliedert ist. Da Samandarin nur 3 isocyclische Ringe enthält, müßte der Ring A geöffnet sein; in ihm allein kann sich auch das Oxazolidin-System befinden.

Kombiniert man auf Grund dieser Annahmen die Formeln I und III, so ergibt sich, daß, wenn man die ursprüngliche Oxygruppe nicht berücksichtigt und von den stereochemischen Verhältnissen absieht, für das Desoxy-samandarin nur 2 Strukturformeln (VIII und IX) möglich sind. Jede andere Lage des Oxazolidin-Systems würde im Widerspruch mit der Teilformel I stehen, in der alle eingezeichneten Atome nachgewiesen sind.



Die erste dieser Formeln würde bei der Dehydrierung des Samandiols die Bildung eines Naphthalin-Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{16}$ der Formel III und daneben eines Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$, eines 2-Methyl-1-propyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins, erwarten lassen, je nachdem ob an dem quartären Kohlenstoffatom an der Verknüpfungsstelle der Ringe A und B die Dreikohlenstoffkette des Oxazolidin-Systems oder die Methylgruppe abgespalten wird. Die zweite Formel würde die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{18}$, d.h. eines 1-Methyl-2-äthyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins, und daneben eines Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$, eines 1.2-Diäthyl-5.6-cyclopenteno-naphthalins, erwarten lassen. Die Bildung von um zwei Wasserstoffatome reicheren Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffen, wie sie in dem nicht rein erhaltenen Anteil B vorzuliegen scheinen, könnte, wie erwähnt, durch Aufspaltung des Cyclopentanrings zu einem *n*-Propylrest zustandekommen.

Aus der durch die Formeln VIII und IX wiedergegebenen Arbeitshypothese ergibt sich die Aufgabe, Samandarin experimentell mit geeigneten Steranabkömmlingen zu verknüpfen. Auch damit sind wir zur Zeit beschäftigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Samandiol und Derivate

Samandiol (II): In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer wurde zu der Lösung von 1.9 g (50 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm absol. peroxydfreiem Äther die Lösung von 5.0 g (16.4 mMol) Samandarin in 400 ccm ebenfalls absol. peroxydfreiem Äther im Laufe von 1 Stde. unter kräftigem Rühren bei strengem Feuchtigkeitsausschluß langsam zutropfen gelassen und der Reak-

³¹⁾ l. c.⁶⁾, S. 77–79.

tionskolben dabei in einem Wasserbad von ca. 15° gekühlt. Nach Zugabe der gesamten Samandarinlösung wurde die farblose Suspension des komplexen Zwischenprodukts noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß zum kräftigen Sieden erhitzt, dann gekühlt, durch Zugabe von Eisstückchen in zunächst sehr kleinen Anteilen das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig zersetzt, und schließlich noch so lange Eiswasser zugegeben, als noch eine Wärmetönung zu erkennen war. Die weißflockigen Oxydhydrate setzten sich, wenn man nicht zuviel Wasser zugab, nun gut ab, und die überstehende klare Ätherlösung konnte abdekantiert werden. Der bröcklige Rückstand wurde noch dreimal mit je 100 ccm absol. Äther durchgerieben, die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Dabei schied sich schon während des Eindampfens das Reduktionsprodukt in groben rhombischen Prismen ab; Ausb. insgesamt 4.94 g (98% d.Th.), deren erste Kristallisationen bei 206–208°, deren letzte bei 196–199° schmolzen. Zur Reinigung wurde das rohe Samandiol in siedendem Methanol gelöst, und nach Zugabe von siedend heißem Wasser bis zur ersten Trübung durch Reiben mit dem Glasstab die sich rasch vervollständigende Kristallisation eingeleitet; 4.32 g (86% d.Th.) vom konstanten Schmp. 208–209°. Zur Analyse wurde bei 80° i. Hochvak. getrocknet; Abnahme 0.24%.

$C_{19}H_{33}O_2N$ (307.4) Ber. C 74.22 H 10.82 N 4.56 akt. H 3

Gef. C 74.24 H 10.64 N 4.50 akt. H 2.9*

* nach Zerewitinoff in Anisol; 30 mg Samandiol entwickelten bei Raumtemperatur 4.02 ccm, nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 95° 7.01 ccm Methan (22°/745 Torr).

Über das Hydrochlorid, das auf dem üblichen Wege dargestellt wurde und sich gut aus Wasser umkristallisieren läßt (feines Kristallpulver), ließen sich aus den Mutterlaugen vom Umkristallisieren weitere reinen Samandiols gewinnen, so daß die Gesamtausbeute an reiner Verbindung auf 4.73 g (94% d.Th.) stieg. Das Hydrochlorid hat keinen definierten Schmelzpunkt; es gibt von 240–250° Kristallwasser ab und zersetzt sich allmählich zwischen 280 und 320°.

Das Pikrat, aus Methanol schwalbenschwanzförmige Tafeln, zersetzt sich bei 243 bis 245° (Braunfärbung ab 220°).

Beim Umkristallisieren des Samandiols vom Schmp. 208–209° aus Aceton/Wasser bzw. Methanol/Wasser wurde öfters auch eine in Nadeln kristallisierende Modifikation vom scharfen Schmp. 203° erhalten. Der Misch-Schmp. beider Modifikationen gab eine Erniedrigung auf 175–185°; das aus dieser Schmelze kristallisierte Samandiol schmolz bei erneutem Erhitzen bei 190–194°. Wiederholtes Erstarrenlassen und Schmelzen ließ den Schmp. wegen allmählicher Zersetzung wieder absinken. Beide Modifikationen gaben dasselbe Triacetyl-Derivat; auch ließen sie sich beim Umkristallisieren durch Animpfen ineinander überführen.

Triacetyl-samandiol: 120 mg (0.39 mMol) Samandiol vom Schmp. 203° wurden in einem Gemisch von 600 mg (5.9 mMol) Acetanhydrid und 1.5 ccm Pyridin gelöst und 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wurde dann auf 2 g Eis gegossen, durch einige Tropfen eiskalte verd. Salzsäure kongosauer gemacht und das ausgefallene feinkristalline Pulver abgesaugt. Das Rohprodukt (136 mg = 88% d.Th.) schmolz bei 189–192° (Sintern ab 186°). Nach Umkristallisieren aus 10-proz. Essigsäure schmolz die in Nadeln kristallisierende Substanz konstant bei 194°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 80° getrocknet; kein Gewichtsverlust.

$C_{25}H_{39}O_5N$ (433.6) Ber. C 69.25 H 9.06 N 3.23 Gef. C 69.26 H 8.97 N 3.47

Wurde abweichend von der angegebenen Arbeitsweise aus der Reaktionslösung eines entsprechenden Ansatzes mit 40 mg Samandiol zunächst das überschüssige Acetanhydrid und Pyridin i. Vak. abdestilliert, so hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit 2 ccm, mit Salzsäure angesäuertem, Eiswasser durchkristallisierte. Die Substanz (48 mg) schmolz bei 222–228° (Braunfärbung ab 200°) und löste sich in 3 ccm siedender 10-proz. Essigsäure vollständig. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich nur 7.5 mg des in Nadeln kristallisierten Triacetyl-samandiols vom Schmp. 194° (Mischprobe) ab. Nach Abdampfen des Filtrats i. Vak. wurde der kristalline Rückstand zweimal aus Wasser umkristallisiert; er schmolz dann konstant bei 240–242° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet; Gewichtsverlust 0.75%, 1.55%.

$C_{23}H_{39}O_5N$ (409.5) Ber. C 67.45 H 9.60 N 3.42 Gef. C 67.55 H 9.47 N 3.60

Die Analyse der Substanz, die nicht näher untersucht wurde, stimmt auf eine Diacetyl-Verbindung, die außerdem noch 1 Mol. H_2O enthält. Sie stimmt ebenso auf das Acetat einer Monoacetyl-Verbindung $C_{21}H_{35}O_3N \cdot C_2H_3O_2$.

Spaltung des Samandiols mit Blei(IV)-acetat³²): 173 mg (0.56 mMol) Samandiol wurden in 40 ccm 80-proz. Essigsäure kalt gelöst und sogleich mit 11 ccm 0.054 m Blei(IV)-acetat in Eisessig (1.05 Moll./Mol.Samandiol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 Stdn. auf 50–55° erwärmt und dann während 1 Stde. langsam im Wasserbad bis auf 80° erhitzt. Nach dieser Zeit war durch Tüpfeln auf Kaliumjodid-Stärkepapier Blei(IV)-acetat noch gerade eben nachweisbar. Nun wurde das Lösungsmittel bei 60 bis 70° Badtemperatur und etwa 70 Torr in eine cisgekühlte Vorlage abdestilliert und im Destillat der Formaldehyd bestimmt.

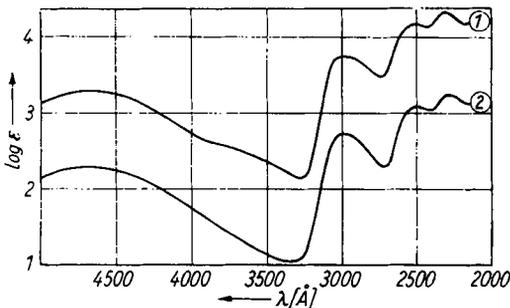
Der ölige Rückstand wurde in 30 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 2n NaOH alkalisch gemacht und die ausgefallene Base erschöpfend mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des über Natriumsulfat getrockneten Äthers hinterblieben 152 mg (98% d.Th.) mit wenig gelblichem Öl verunreinigte Kristalle. Durch Anreiben mit Aceton wurden daraus 83 mg (54% d.Th.) sechseckige Plättchen vom Schmp. 193 bis 195° gewonnen. Nach Umkristallisieren aus wäßr. Aceton oder Essigester schmolz die Substanz konstant bei 198–199°. Die Mischprobe mit beiden Modifikationen des Samandiols gab starke Erniedrigungen. Zur Analyse wurde bei 80° i. Hochvak. getrocknet; Abnahme 0.2%.

$C_{18}H_{29}ON$ (275.4) Ber. C 78.49 H 10.61 N 5.08 Gef. C 77.94 H 10.54 N 4.86

Die aus der Acetonmutterlauge vom Anreiben des rohen Reaktionsprodukts gewonnene Base war amorph und gab keine kristallisierten Salze.

Zur Formaldehydbestimmung wurde in der früher³³) beschriebenen Weise verfahren. Die Menge des bei der Oxydation des Samandiols abgespaltenen Formaldehyds errechnete sich zu 14.9 mg (89% der für 1 Mol. berechneten Menge). Der Formaldehyd wurde außerdem durch sein Kondensationsprodukt mit Dimedon identifiziert.

Zum Nachweis der C:N-Doppelbindung³⁴) wurde das Spaltstück $C_{18}H_{29}ON$ mit o-Amino-benzaldehyd kondensiert. 13.77 mg (0.05 mMol) der Base $C_{18}H_{29}ON$ und 6.05 mg



Abbild. 5. Absorptionsspektren der Methanol-Lösungen von Dihydrochinazoliniumsalzen: (1) aus dem Spaltstück $C_{18}H_{29}ON$ und o-Amino-benzaldehyd; (2) aus Δ^1 -Piperidin und o-Amino-benzaldehyd. Die Kurve 2 ist um 1 Ordinate-Einheit nach unten verschoben

trium aufgenommen. Die beiden so erhaltenen Kurven (Abbild. 5) waren praktisch identisch.

³²) Analog der Spaltung des Methyl- und Phenyl-samandiols; vergl. ³).

³³) C. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 386 [1950].

³⁴) Dieser Versuch ist von E. Hofmann ausgeführt worden.

³⁵) Vergl. G. Schöpf, H.-K. Blödorn, D. Klein u. G. Seitz, Chem. Ber. 83, 378 [1950].

(0.05 mMol) o-Amino-benzaldehyd wurden in ca. 2 ccm analysenreinem Methanol gelöst, 1 Äquiv. methanol. Salzsäure zugegeben und auf 5 ccm aufgefüllt. Die Lösung färbte sich augenblicklich orange-gelb. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde zur Messung des Absorptionsspektrums im Sichtbaren auf das 10fache, zur Messung im UV auf das 100fache verdünnt, so daß eine $\frac{m}{1000}$ - bzw.

eine $\frac{m}{10000}$ Lösung vorlag. Zum

Vergleich wurde in analoger Weise α -Tripperidin mit o-Amino-benzaldehyd kondensiert³⁵) und von der Lösung bei gleichen Konzentrationen ebenfalls das Absorptionsspektrum

Hydrierung des Spaltstücks $C_{18}H_{29}ON^{36)}$: 200 mg (0.73 mMol) der Base $C_{18}H_{29}ON$ wurden in 20 ccm 0.1 *n* HCl gelöst und mit Platin als Katalysator bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff geschüttelt, wobei in 45 Min. 1.07 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Die salzsaure Lösung wurde abfiltriert, ammoniakalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurden nach dem Abdampfen des Äthers 195 mg (97% d.Th.) einer kristallinen, von wenig gelblichem Öl durchsetzten Base erhalten. Durch Anreiben mit absol. Äther konnten daraus 165 mg (82% d.Th.) Kristalle vom Schmp. 150–151° (Sintern ab 148°) gewonnen werden, deren Mischprobe mit dem Ausgangsprodukt eine deutliche Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte. Zur weiteren Reinigung wurde die Base aus wäbr. Methanol, wäbr. Äthanol oder Essigester/Petroläther zum konstanten Schmp. 151–152° umkristallisiert und zur Analyse i. Hochvak. bei 135–140°/0.05 Torr sublimiert.

$C_{18}H_{31}ON$ (277.4) Ber. C 77.92 H 11.26 N 5.05 akt. H 2
Gef. C 77.98 H 11.28 N 4.97 „ H 1.9°)

*) nach Zerewitinoff in Anisol bei 90°.

Die Base wurde manchmal sowohl als Rohprodukt der Hydrierung wie auch beim Umkristallisieren in einer bei 135–136° schmelzenden Modifikation erhalten, die ein Hydrat sein könnte, und deren Mischprobe mit der Modifikation vom Schmp. 151–152° bei 150–152° schmolz. Die Base vom Schmp. 135–136° geht beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich in die bei 151–152° schmelzende Modifikation über.

Das Hydrochlorid der Base $C_{18}H_{29}ON$ schmilzt nach Umkristallisieren aus schwach salzsaurem Wasser bei 315–316° (Zers.).

Samandion: Die Lösung von 2.0 g (6.5 mMol) Samandiol in 120 ccm 3-proz. Schwefelsäure wurde im siedenden Wasserbad erhitzt und in kleinen Anteilen (3–5 ccm) mit einer titrierten 1 *n* Lösung von Chromsäure in 3-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zugabe von 30 ccm der Chromsäurelösung entsprechend 2.3 Sauerstoff-Atomen in 1/4 Stdn., blieb auch nach 10 min. weiterem Erhitzen überschüssige Chromsäure mit Kaliumjodid-Stärkepapier nachweisbar. Sie wurde durch Zutropfenlassen von wäbr. Schwefliger Säure reduziert und die Lösung nach dem Abkühlen zur Entfernung neutraler bzw. saurer Reaktionsprodukte zunächst zweimal mit je 100 ccm peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt, der Spuren harziger Substanz aufnahm. Nun wurde mit 2 *n* NaOH alkalisch gemacht, die amorph ausfallende Base mit 4 × 70 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieben 1.89 g (94% d.Th.) einer kristallinen, von wenig gelbem Öl durchsetzten Substanz. Durch Anreiben mit absol. Äther und Wiederverdunsten des Äthers konnte die Kristallisation vervollständig werden. Die rohe Substanz schmolz bei 130–133° (Sintern ab 120°), nach Umkristallisieren aus Methanol oder Isopropylalkohol/Wasser konstant bei 132–134°. Zur Analyse wurde bei 50° i. Hochvak. getrocknet; keine Gewichtsabnahme.

$C_{19}H_{29}O_2N$ (303.4) Ber. C 75.20 H 9.64 N 4.62 Gef. C 74.67 H 9.65 N 4.88

Das Hydrochlorid des Samandions, das beim Neutralisieren der absol. äther. Lösung der Base mit äther. Salzsäure als gelatinöse Masse erhalten wurde, war nach dem Trocknen ein farbloses amorphes Pulver, das sich in Wasser spielend löste und durch Anreiben mit Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ließ man das Salz aber über Nacht in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre stehen, so wurde es feinkristallin und ließ sich nun aus Isopropylalkohol umkristallisieren. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zunächst zu einem Gel, das sich beim Reiben mit dem Glasstab nach kurzer Zeit spontan in Kristallpulver und Mutterlauge trennte. Das dreimal auf diese Weise umkristallisierte Hydrochlorid gab beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zwischen 100 und 200° allmählich sein Kristallwasser ab und zersetzte sich unter Braunfärbung zwischen 200 und 280°. Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz verwandt.

$C_{19}H_{29}O_2N \cdot HCl + H_2O$ (357.9) Ber. C 63.75 H 9.02 N 3.92 Cl 9.90
Gef. C 63.48 H 9.13 N 3.96 Cl 9.84

³⁶⁾ Von E. Hofmann durchgeführt.

Samandion-dioxim: 0.10 g Samandion vom Schmp. 132–134° wurden mit 0.10 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.10 g Natriumhydroxyd in 2 ccm 50-proz. wäBr. Äthanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stde. begann sich am Rande des Kölbchens eine Kristallkruste abzuschneiden. Nach 5 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Durch Absaugen der ausgeschiedenen Kristalle wurden 70 mg (64% d.Th.) des Oxims vom Roh-Schmp. 229–230° (Zers.; Sint. ab 228°) gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser war der Schmp. unverändert; bei 100° i. Hochvak. keine Abnahme.

$C_{19}H_{31}O_2N_3$ (333.5) Ber. C 68.43 H 9.37 N 12.60 Gef. C 67.74 H 9.30 N 12.93

Aus der alkalischen Mutterlauge vom Absaugen des Oxims wurden durch erschöpfendes Ausäthern 20 mg eines größtenteils kristallinen Produktes erhalten, das unscharf bei 180–190° (Zers.; Sint. ab 170°) schmolz. Die nun mit Ammoniumchlorid gesätt. alkalische Lösung lieferte schließlich nach nochmaligem Ausäthern 10 mg einer gelblichen, teilweise öligen Substanz. Beide Fraktionen wurden nicht näher untersucht.

N-Methyl-samandion-jodmethylat: 303 mg (1 mMol) Samandion vom Schmp. 134° wurden in 3 ccm Methyljodid gelöst. Aus der Lösung, die sich merklich erwärmte, schied sich nach etwa 1/2 Min. große, klare, würfelförmige Kristalle aus, vermutlich das Hydrojodid des *N*-Methyl-samandions. Nun wurden 6 ccm 1.5*n* Na₂CO₃ zugegeben und kräftig durchgeschüttelt. Die zuerst ausgefallenen Kristalle gingen rasch wieder in Lösung; dafür schied sich allmählich eine feinkristalline farblose Kristallmasse ab. Unter häufigem Schütteln wurde das Reaktionsgemisch 24 Stdn. stehengelassen, dann mit dem doppelten Volumen absol. Äther versetzt, filtriert und mit absol. Äther nachgewaschen. Das rohe Jodmethylat (408 mg, 89% d.Th.) schmolz von 236–240° (Zers.; Braunfärbung ab 230°). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser lag der Schmp. konstant bei 242° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{21}H_{34}O_2NJ + 2H_2O$ (495.4) Ber. für 2H₂O 7.42 Gef. 7.89% Abnahme

$C_{21}H_{34}O_2NJ$ (459.4) Ber. C 54.88 H 7.46 Gef. C 54.57 H 7.86

Selen-Dehydrierung des Samandiols

1. Dehydrierungsversuch: 1 g Samandiol vom Schmp. 208–209° wurde mit 8 g fein gepulvertem Selen vermischt und in einem birnenförmigen, an einem Steigrohr angeschmolzenen Kölbchen im Metallbad erhitzt. Der bei der Dehydrierung gebildete Selenwasserstoff wurde mit einem schwachen Stickstoffstrom aus dem Steigrohr in ein daran angeschlossenes, mit feuchtem Chlorkalk beschicktes Rohr geführt und auf diese Weise zerstört.

Die Reaktionsmischung wurde innerhalb 1/2 Stde. auf 300° gebracht. Wenig oberhalb des Schmp. des Samandiols, bei 220–230°, setzte Wasserabspaltung ein, ab 280° wurde die einsetzende Dehydrierungs-Reaktion an der Gasentwicklung und der beginnenden Rotfärbung im Chlorkalkrohr erkennbar. Die Badtemperatur wurde nun langsam auf 340° gesteigert, 2 Stdn. in dieser Höhe gehalten, 1 Stde. auf 360° erhöht, und dann 16 Stdn. auf 340° belassen. Die in den ersten Stunden heftige Entwicklung von Selenwasserstoff hatte nach dieser Zeit ganz aufgehört. Das Reaktionsprodukt, ein fast farbloses, viscoses Öl, siedete bei 340° Badtemperatur schwach, bei 360° lebhaft.

Der Reaktionskolben wurde abgekühlt, vom Steigrohr getrennt und Kolben und Steigrohr mit peroxydfreiem Äther ausgewaschen. Die zu einer glasharten Masse erstarrte Selschmelze wurde fein zerrieben und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge zeigten starke Fluoreszenz; sie wurden zunächst 2mal mit 2*n* HCl durchgeschüttelt, wobei die Fluoreszenz fast vollständig verschwand, und dann mit 2*n* NaOH gewaschen. Aus den salzsauren Waschwässern konnte kein basisches Reaktionsprodukt und aus den natronalkalischen nur eine Spur saurer Reaktionsprodukte als braunes Harz isoliert werden. Die gelblich gefärbte Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene Öl (325 mg) wurde im Kugelrohr mit etwas Natrium auf 150° erhitzt, wobei es sich tiefbraun verfärbte, und anschließend i. Hochvak. vom Natrium abdestilliert. Die Hauptmenge (207 mg) ging bei 0.05 Torr zwischen 105–120° Badtemperatur über, ein geringer Nachlauf (3 mg) bei 160 bis 170°.

Die Hauptfraktion wurde noch ein zweites Mal mit etwas Natrium erhitzt, wobei sich das Öl nur noch schwach gelblich verfärbte und wiederum i. Hochvak. von den Natriumpänen abdestilliert. Anschließend wurde das Öl noch zweimal ohne Natrium i. Hochvak. destilliert mit einer Endausbeute von 147 mg eines bei 105–120° Badtemperatur und 0.05 Torr siedenden, farblosen, unter der Analysenlampe schwach blau fluoreszierenden Öls.

(C₁₈H₂₄) (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 89.94, 89.91 H 10.01, 10.02 Mol.-Gew. 238*)

*) Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Camphen.

Da ein Gemisch vorliegt, muß die gute Übereinstimmung der Analysen mit den für die Summenformel C₁₈H₂₄ berechneten Werten auf einem Zufall beruhen.

Von der Lösung des Öls in *n*-Hexan wurde das Absorptionsspektrum aufgenommen (Abbild. 1).

Pikrat: 32 mg des öligen, wie vorstehend angegeben, gereinigten Kohlenwasserstoffs wurden in 1.5 ccm siedendem Methanol mit 30 mg (1 Mol.) Pikrinsäure umgesetzt. Aus der klaren hellroten Lösung schied sich beim Abkühlen nichts ab. Nach dem Abdestillieren des Methanols hinterblieb eine teils ölige, teils kristalline Additionsverbindung, die, leicht löslich in Alkoholen, sich durch Anreiben mit Methanol bzw. Äthanol nicht auftrennen ließ. Von anderen organischen Lösungsmitteln wurde das Addukt in seine Komponenten zerlegt.

Styphnat: Die in gleicher Weise aus 36 mg des Kohlenwasserstoffs und 37 mg Styphninsäure erhaltene rote Additionsverbindung war ebenfalls teils uneinheitlich kristallin, teils ölig-amorph. Auch in diesem Fall wurde kein geeignetes Lösungsmittel zur Trennung des Gemisches der in Alkoholen leicht löslichen Addukte gefunden.

Trinitro-benzolat: Die Lösung von 124 mg des Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs in 2 ccm siedendem Methanol wurde mit der Lösung von 110 mg (1 Mol. ber. auf C₁₈H₂₄) 1.3.5-Trinitro-benzol vom Schmp. 122° in 2 ccm siedendem Methanol zusammengegeben. Aus der orange gefärbten, klaren Lösung schieden sich beim Abkühlen Büschel einheitlicher orange-gelber Nadeln ab; nach Einengen der Lösung auf das halbe Volumen wurde filtriert: 59 mg vom Schmp. 117–123°; Mischprobe mit Trinitro-benzol 105–112°; Ausb. 25% d. Th., ber. auf das eingesetzte Kohlenwasserstoffgemisch der mittleren Summenformel C₁₈H₂₄. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol blieben 22 mg vom Schmp. 129–132° (Sintern 127°). Zur Analyse wurde i. Vak. bei Zimmertemperatur zur Konstanz getrocknet; keine Gewichtsabnahme.

C₁₅H₁₆·C₆H₃O₆N₃ (409.4) Ber. C 61.61 H 4.68

C₁₆H₁₈·C₆H₃O₆N₃ (423.4) Ber. C 62.40 H 5.00

C₁₇H₂₀·C₆H₃O₆N₃ (437.4) Ber. C 63.15 H 5.30

Gef. C 62.50, 62.95, 62.39 H 4.98, 5.14, 4.79

Die Analysen stimmen nur auf eine durchschnittliche Formel C₁₆H₁₈.

14.2 mg Trinitro-benzolat vom Schmp. 129–132° wurden in 1 ccm Benzol/Petroläther (45–55°) 1:1 gelöst, auf eine Säule von Aluminiumoxyd nach Brockmann von 1 cm Durchmesser und 3 cm Höhe gegeben und mit Petroläther eluiert⁸⁾. Es wurden 4-ccm-Fractionen abgenommen: Die 1. Fraktion enthielt 5.5 mg teils ölige, teils in groben Prismen kristallisierten Kohlenwasserstoff, die 2. Fraktion noch 0.9 mg leicht gelblich verfärbten, gleich uneinheitlichen Kohlenwasserstoff. Es gelang nicht, durch Anreiben mit Lösungsmitteln den kristallinen von dem öligen Kohlenwasserstoffanteil abzutrennen.

Additionsverbindung mit 2.4.7-Trinitro-fluoren⁹⁾: Zu 5.5 mg des aus der Zerlegung des Trinitro-benzolats vom Schmp. 129–132° erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches wurden 9.0 mg (1.1 Mol., d.h. wie sich erst nachträglich durch die Analyse herausstellte, nur die Hälfte der theoretisch nötigen Menge) 2.4.7-Trinitro-fluoren vom Schmp. 174–176° gegeben und das Gemisch in 2 ccm siedendem absol. Äthanol gelöst. Aus der tiefroten Lösung schieden sich beim Erkalten 9.8 mg kleine, blutrote Prismen vom schon konstanten Schmp. 144–146° ab. Zur Analyse wurde einmal aus absol. Äthanol umkristallisiert.

C₁₅H₁₆·2C₁₃H₅O₇N₃ (826.7) Ber. C 59.57 H 3.17

C₁₆H₁₈·2C₁₃H₅O₇N₃ (840.7) Ber. C 60.00 H 3.36

C₁₇H₂₀·2C₁₃H₅O₇N₃ (854.7) Ber. C 60.42 H 3.54 Gef. C 60.40 H 3.33

Die Analyse stimmt auch hier ausreichend auf eine durchschnittliche Zusammensetzung $C_{16}H_{18}$ für den Kohlenwasserstoff, schließt aber $C_{17}H_{20}$ nicht aus.

2. Dehydrierungsversuch: Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der ersten Dehydrierung wurden zur Gewinnung größerer Mengen der Kohlenwasserstoffe 5 g Samandiol vom Schmp. 208–209° mit 40 g Selen umgesetzt. Auch bei diesem Versuch wurden weder basische noch merkliche Mengen saurer Reaktionsprodukte gefunden. Die aus der Ätherlösung der Neutralkörper gewonnenen 1.57 g gelbliches Öl wurden, wie oben beschrieben, im Kugelrohr zweimal über Natrium und zweimal ohne Natrium i. Hochvak. destilliert. 0.83 g farbloses, unter der Analysenlampe bläulich fluoreszierendes Öl gingen bei 105–120° Badtemperatur unter 0.05 Torr über, ein Nachlauf von 18 mg talgartig erstarrendem Öl bei 160–180° Luftbadtemperatur.

Da sich im vorhergehenden Versuch das Umkristallisieren der Trinitro-benzolate als recht verlustreich erwiesen hatte, wurde nun die Hauptfraktion über die Additionsverbindung mit 2.4.7-Trinitro-fluorenol aufgearbeitet. Hierzu wurde die Lösung von 802 mg des Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffs in 60 ccm siedendem absol. Äthanol mit insgesamt 2.2 g gepulvertem Trinitro-fluorenol versetzt, wobei dieses bis auf einen kleinen Rest in Lösung ging und sich die Lösung sofort tiefrot verfärbte, und noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich 1.29 g kleine, tiefrote Prismen ab, die noch mit etwas unverändertem Trinitro-fluorenol vermischt waren; die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen ein tiefrotes Öl. Der kristallisierte Anteil wurde einmal aus absol. Äthanol umkristallisiert: 782 mg vom Zersetzungspunkt 138 bis 141°. Eine Probe von 30 mg wurde noch zweimal aus absol. Äthanol umkristallisiert: 16 mg vom konstanten Schmp. 144–146° (Zers.). Die Mischprobe mit dem Trinitro-fluorenol-Addukt des vorhergehenden Versuchs vom gleichen Zersetzungspunkt gab keine Erniedrigung.

Die einmal aus Alkohol umkristallisierte Additionsverbindung mit Trinitro-fluorenol und die bei ihrer Darstellung angefallenen Mutterlauge wurden nun getrennt an Aluminiumoxyd chromatographisch zerlegt. Hierzu wurden die Anteile in der gerade ausreichenden Menge Benzol/Petroläther (45–55°) 1:1 gelöst auf die Säule gegeben und mit Petroläther (45–55°) eluiert. Der kristallisierte Anteil, 752 mg vom Schmp. 138 bis 141°, wurde an einer 40 × 1.2 cm-Aluminiumoxydsäule gespalten. Der Kohlenwasserstoffanteil („Anteil A“) wanderte mit der Front des Lösungsmittels in geschlossener Zone durch die Säule und fand sich praktisch quantitativ in der ersten 20-ccm-Fraktion, die abgenommen wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 194 mg eines teils öligen, teils in schräg abgeschnittenen Prismen kristallisierenden Kohlenwasserstoffs.

Eine Probe von 25 mg des offensichtlich uneinheitlichen Kohlenwasserstoffgemisches wurde in $\frac{1}{2}$ ccm Methanol mit 25.5 mg 1.3.5-Trinitro-benzol heiß gelöst. Beim Abkühlen schied sich das orangefarbene Additionsprodukt in langen Nadeln ab: 36 mg vom Schmp. 129–130°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Addukt scharf bei 132–133° und gab mit dem Trinitro-benzol vom gleichen Schmelzpunkt aus dem 1. Dehydrierungsversuch keine Erniedrigung.

Die Zerlegung der 1.71 g ölgiger Mutterlauge von der Fällung des kristallisierten Trinitro-fluorenol-Addukts an Aluminiumoxyd lieferte 514 mg eines schwach gelblich verfärbten Öls („Anteil B“).

In gleicher Weise wurden aus der Mutterlauge vom Umkristallisieren des Trinitro-fluorenol-Addukts (362 mg) 78 mg eines gelblichen Öls erhalten.

Die Hauptmenge des aus der kristallisierten Additionsverbindung mit Trinitro-fluorenol stammenden teils öligen, teils kristallinen Kohlenwasserstoffgemisches (169 mg) („Anteil A“) wurde zur weiteren Trennung einer fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen. Der leichter flüchtige, kristalline Anteil ging – begleitet von Öl – in den ersten beiden Fraktionen über (42.4 und 59.6 mg), die dritte und vierte Fraktion (46.1 und 13.6 mg) zeigten keine Neigung zur Kristallisation. Alle vier Kohlenwasserstoff-Fractionen, die durch Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers isoliert worden waren, wurden nun getrennt mit der äquivalenten Menge Trinitro-benzol in der gerade ausreichenden Menge siedenden Methanols gelöst. Die beim Abkühlen gewonnenen

dottergelben Nadeln wurden aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, so oft es die verbliebene Substanzmenge erlaubte. Die Schmp. der erhaltenen Trinitro-benzolate sind in der folgenden Tafel verglichen.

Tafel 5. Trinitro-benzolate der Fraktionen aus der Wasserdampf-Destillation des Anteils A

Fraktion	Ausbeute	Roh-Schmp.	(Sint.)	Zahl der Umkrist.	Endausb.	letzter Schmp.	(Sint.)
1	59 mg	134–136°	(132°)	3	12 mg	142–145°	(140°)
2	68 „	135–139°	(133°)	4	8 „	150–152°	(—)
3	59 „	130–133°	(125°)	3	10 „	139–140°	(137°)
4	14 „	128–132°	(125°)	1	8 „	133–136°	(132°)

Das Trinitro-benzolat vom Schmp. 152° aus der Fraktion 2, die den Hauptteil des kristallisierten Kohlenwasserstoffs enthält, und das vom Schmp. 140° aus der Fraktion 3, die nicht mehr kristallisierte, wurden nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur i. Vak. zur Konstanz analysiert.

Trinitro-benzolat vom Schmp. 150–152° aus der Frakt. 2:

$C_{15}H_{16} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (409.4) Ber. C 61.61 H 4.68

$C_{16}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (423.4) Ber. C 62.40 H 5.00 Gef. C 62.13 H 4.93

Trinitro-benzolat vom Schmp. 139–140° aus der Frakt. 3:

$C_{16}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (423.4) Ber. C 62.40 H 5.00

$C_{17}H_{20} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (437.4) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.87 H 4.87

Nach diesen Analysen scheint der kristallisierte Kohlenwasserstoff weniger Kohlenstoffatome zu enthalten als der ölige.

Die Trinitro-benzolate aller 4 Fraktionen hatten die gleiche Kristallform (Nadeln) und Farbe; sie gaben miteinander keine Schmelzpunkts-Erniedrigungen.

Da auf diesem Wege keine befriedigende Trennung zu erzielen war, wurden alle Trinitro-benzolat-Fraktionen, mit Ausnahme der ersten Mutterlauge der Fraktionen 1 und 4, wieder vereinigt und an Aluminiumoxyd chromatographisch zerlegt. Es wurden 54 mg des teils kristallinen, teils öligen Kohlenwasserstoffgemisches erhalten, aus dem nun durch Abpressen auf Ton der kristallisierte Anteil (III), 13 mg farbloser Prismen, abgetrennt wurde; Rohschmp. 106–110°. Nach dem Umkristallisieren aus 0.5 ccm Methanol schmolzen die Kristalle bei 121–123° (Sintern 108°). Unter dem Kofler-Mikroskop wurde beobachtet, daß das Sintern bei 108° einem Umwandlungspunkt entspricht: Die vorher prismatischen Stäbchen wandeln sich in sechseckige Tafeln um. Beim Abkühlen der Schmelze bilden sich zunächst wieder die sechseckigen Tafeln, die teils bestehen bleiben, teils in Richtung ihrer längsten Achse ein prismatisches Stäbchen ausbilden. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur i. Vak. getrocknet; kein Gewichtsverlust.

$C_{15}H_{16}$ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

$C_{17}H_{20}$ (224.3) Ber. C 91.01 H 8.99 Gef. C 91.53 H 8.33

Die Analyse stimmt am besten auf die Summenformel $C_{15}H_{16}$, schließt aber $C_{16}H_{18}$ nicht sicher aus. Die Formel $C_{17}H_{20}$ erscheint dagegen ausgeschlossen.

Der Ton, auf dem der kristallisierte Kohlenwasserstoff abgepreßt worden war, wurde mit Äther extrahiert und die erhaltenen 38 mg des öligen Anteils nochmals i. Hochvak. destilliert. Bei 105–115° Badtemperatur und 0.02 Torr gingen 31 mg eines farblosen, schwach bläulich fluoreszierenden Öls über, das keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte.

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

$C_{17}H_{20}$ (224.3) Ber. C 91.01 H 8.99 Gef. C 91.26, 91.40 H 8.49, 8.42

Von dem kristallisierten und dem öligen Kohlenwasserstoff wurden die UV-Spektren aufgenommen (Abbild. 2).

Die aus der Mutterlauge der Fällung der Additionsverbindungen mit Trinitrofluorenon gewonnenen 514 mg Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe („Anteil B“), die mit Trinitrofluorenon kein kristallisiertes Addukt gaben, wurden ebenfalls mit Wasserdampf fraktioniert. Der in der ersten Fraktion übergehende, leichter flüchtige Anteil, ein farbloses, bewegliches Öl, wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und abdestilliert und schließlich der Rückstand im Kugelrohr bei 105–110°/0.03 Torr destilliert; Ausb. 248 mg.

In gleicher Weise wurde aus der zweiten und dritten Fraktion der Wasserdampfdestillation der schwerer flüchtige Anteil, ein schwach gelblich verfärbtes Öl, isoliert und i. Hochvak. destilliert; bei 105–120° Badtemperatur und 0.03 Torr gingen 198 mg farbloses viscoses, schwach bläulich fluoreszierendes Öl über.

Zur Analyse wurden die Öle nochmals über Natrium i. Hochvak. destilliert, wobei am Natrium keine Veränderung zu beobachten war.

Leichter flüchtiger Anteil: Gef. C 89.12, 89.28 H 10.91, 10.91

Schwerer flüchtiger Anteil: Gef. C 90.00, 90.02 H 9.91, 10.01

Von beiden Anteilen wurden die UV-Absorptionsspektren aufgenommen (Abbild. 4). Sie zeigen, daß in beiden Anteilen im wesentlichen Naphthalin-Derivate vorliegen. Die Analyse des leichter flüchtigen Anteils, der relativ mehr Wasserstoff enthält, entspricht etwa einem Tetralin-Derivat mit angegliedertem 5-Ring (ber. für $C_{17}H_{24}$ C 89.40 H 10.60; für $C_{18}H_{26}$ C 89.19 H 10.81). Da aber nach dem Absorptionsspektrum ein Gemisch mit Naphthalin-Kohlenwasserstoffen vorliegen muß, ist diese Übereinstimmung zweifellos zufällig. Sicher scheint nur, daß in diesem Anteil neben den im Spektrum erkennbaren Naphthalin-Derivaten noch wesentlich wasserstoffreichere Verbindungen vorliegen. Die Analyse des schwerer flüchtigen Anteils stimmt dagegen ebenso wie das Absorptionsspektrum auf ein Tetraalkyl-naphthalin, $C_{17}H_{22}$ oder $C_{18}H_{24}$ (ber. C 90.20 H 9.80 bzw. C 89.94 H 10.06).

1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin: Das zur Aufnahme des Absorptionsspektrums zur Verfügung stehende 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin³⁷⁾ schmolz scharf bei 116°. In absolut alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge (1:1) 2.4.7-Trinitrofluorenon umgesetzt, gab es ein in ziegelroten Nadelchen kristallisierendes Addukt vom Schmp. 176–177°. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur i. Vak. getrocknet.

$C_{14}H_{16} \cdot C_{13}H_8O_7N_3$ (499.5) Ber. C 64.92 H 4.24 Gef. C 64.78 H 4.34

Absorptionsspektren: Zur Messung der Absorptionsspektren (in Abständen von 0.5 μ) wurde ein Unicam-Quarz-Spektrophotometer Modell SP 500 verwandt, das mit einer Quecksilberdampfampe geeicht worden war.

Die untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden in *n*-Hexan gelöst, das nach H. Pestemer³⁷⁾ gereinigt worden war und bis 210 μ keine störende Absorption zeigte. Die Stammlösungen der Kohlenwasserstoffe wurden mit Konzentrationen von ungefähr 10^{-2} Mol/l bereitet und nach Bedarf verdünnt. Zur Berechnung der Konzentrationen der nicht bekannten Kohlenwasserstoffe wurden die Molekulargewichte eingesetzt, die sich aus den nach den Analysen wahrscheinlichen mittleren Summenformeln ergaben.

Zur Messung wurden Quarzküvetten von 2–10 mm Schichtdicke mit eingeschliffenen Stopfen benutzt.

³⁷⁾ Angew. Chem. 63, 118 [1951].