

214. Erich Clar, Karl Friedrich Lang und Hans Schulz-Kiesow: Aromatische Kohlenwasserstoffe, LXX. Mitteil.¹⁾: Zethren (1.12; 6.7-Di- benztetracen)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland, und dem Zentral-
laboratorium der Rütgerswerke-AG., Castrop-Rauxel]

(Eingegangen am 2. Juli 1955)

Der tiefrote, sehr aktive Kohlenwasserstoff Zethren (XI) wird durch pyrolytische Reaktionen aus Acenaphthen oder Acenaphthylen erhalten. Er kann ferner in der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze aus Acenaphthylen (I) und Diacenaphthyliden (II) gewonnen werden. Die Formel XI für Zethren wurde durch eine eindeutige Synthese, vom Chrysen ausgehend, bewiesen. Sein Absorptionsspektrum wird mit quantenmechanischen Voraussagen verglichen.

Bei der katalytischen Herstellung des Acenaphthylens aus Acenaphthen wurde in den Rütgerswerken wiederholt ein in geringen Mengen entstandener tieferer Kohlenwasserstoff beobachtet, der sehr leicht photooxydabel ist und bei der Aufarbeitung des Dehydriergutes an Licht und Luft zum größten Teil verlorenght. In etwas größerer Ausbeute entsteht dieser rote Kohlenwasserstoff, wenn technisches Acenaphthen mit einem Perikatalysator „Kali-Chemie“, Typ 34, bei Temperaturen zwischen 500 und 610° dehydriert wird. Er läßt sich durch Chromatographie in Pentanlösung konzentrieren und reinigen.

Wird Acenaphthendampf an einem elektrisch geheizten Glühdraht überhitzt, so entsteht neben Acenaphthylen und Dekacyclen ebenfalls der rote Kohlenwasserstoff. Er läßt sich auch spektroskopisch in dem von K. Dzięwoński²⁾ als Chalkacen bezeichneten Kohlenwasserstoff feststellen³⁾. Das rote „Zethren“, so genannt nach der z-förmigen Anordnung seiner Benzolringe, kann ferner in sehr wechselnder Ausbeute erhalten werden, wenn Acenaphthylen rasch mit Natriumchlorid-Aluminiumchlorid bei 130° nicht übersteigenden Temperaturen erhitzt wird. Auf die gleiche Weise läßt es sich aus Diacenaphthyliden⁴⁾ erhalten. Die Bildung des Zethrens (XI) läßt sich wohl am ehesten durch eine Dimerisierung des Acenaphthylens, wie sie durch die gestrichelten Linien in Formel I angegeben ist, und folgende Dehydrierung erklären. Eine dieser gestrichelten Bindungen ist bereits im Diacenaphthyliden (II) vorhanden, und es bedarf nur einer Umlagerung der anderen Bindung bei gleichzeitiger Dehydrierung. Obwohl das Zethren sehr empfindlich ist und daher bei der Aufarbeitung leicht verlorenght, läßt es sich jedoch bei den obigen Reaktionen sehr leicht durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum mit den Banden bei 5500 Å und 5100 Å in Benzollösung feststellen.

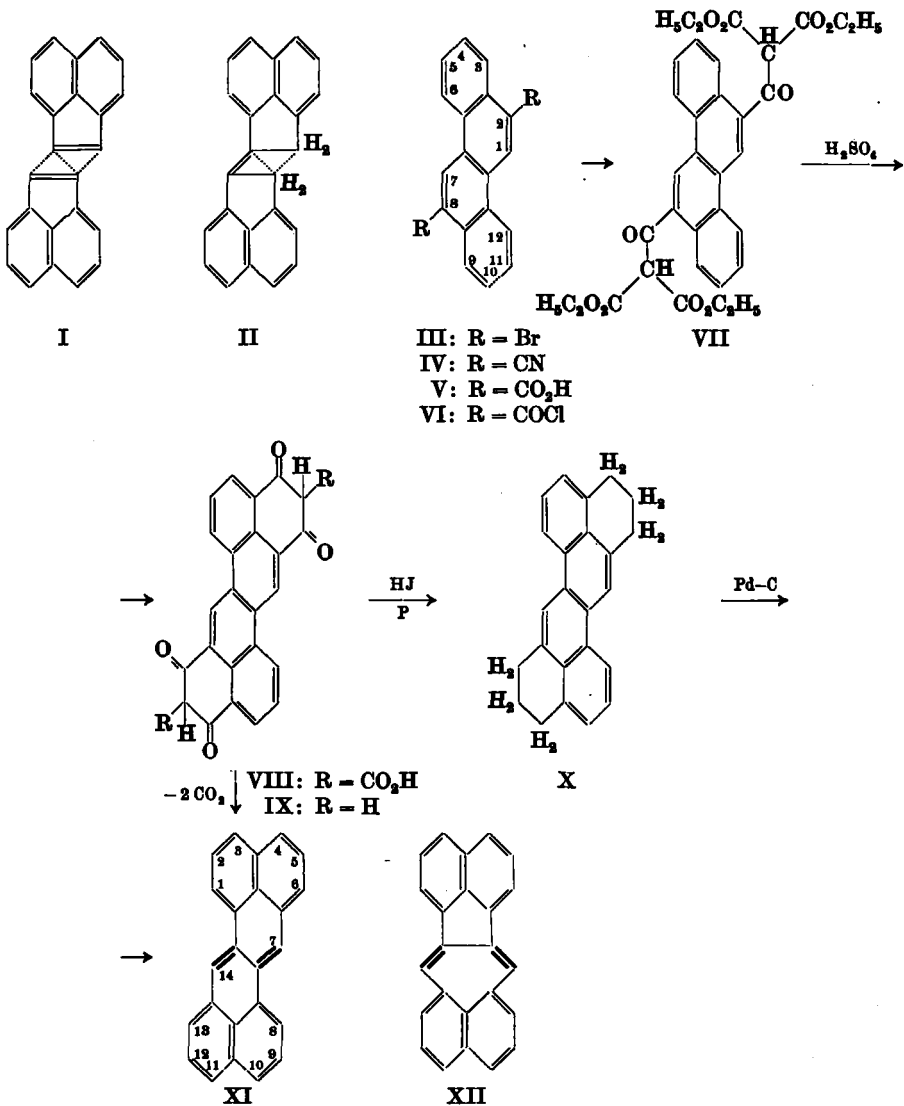
¹⁾ LXIX. Mitteil.: E. Clar u. W. Willicks, Chem. Ber. 88, 1205 [1955].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 2173 [1920].

³⁾ Vorgenommen an einer freundlich von Hrn. Prof. Dzięwoński überlassenen Probe.

⁴⁾ J. Doliński u. K. Dzięwoński, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1917 [1915]; K. Dzięwoński u. T. Lityński, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2543 [1925].

Eine eindeutige Synthese des Zethrens wurde, vom Chrysen ausgehend, erreicht. Aus Dibromchrysen III wurde Dicyan-chrysen IV dargestellt⁵⁾. Wir haben gefunden, daß sich die Verseifung dieses Nitrils, statt mit alkoholischem

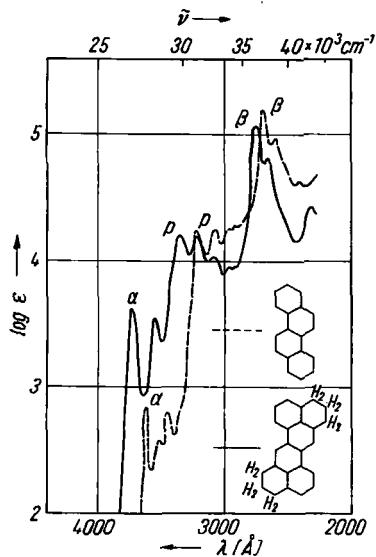


Kaliumhydroxyd unter Druck, besser und in fast quantitativer Ausbeute mit Kaliumhydroxyd in siedendem Glykol erreichen läßt. Das Dichlorid VI der Dicarbonsäure V wurde mit 2 Moll. Magnesium-malonsäure-ester kondensiert, wobei sich in guten Ausbeuten VII bildet. Aus diesem läßt sich mit konz.

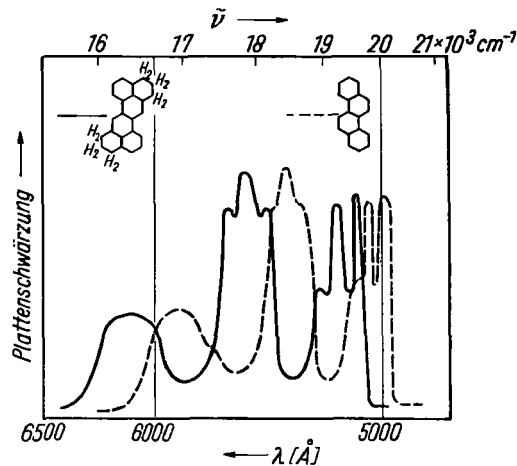
⁵⁾ K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz, J. prakt. Chem. (N. F.) 144, 285 [1936]; K. Funke u. J. Ristic, ebenda 145, 309; 146, 151 [1936].

Schwefelsäure die Dicarbonsäure VIII erhalten, deren Decarboxylierung zu IX durch Kochen mit Chinolin und Kupferpulver bewirkt werden kann. Das Tetraketon IX reagiert anscheinend bevorzugt in der Enol-Form, da es sich leicht in wäßrigem Alkali löst.

Aus der Verbindung IX läßt sich das Zethren (XI) zwar durch Zinkstaub-Schmelze erhalten; zweckmäßiger ist es jedoch, die Reduktion in zwei Stufen vorzunehmen und zuerst das 4.5.6.11.12.13-Hexahydro-zethren (X) durch Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor darzustellen und dieses dann mit



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Hexahydrozethrens in Dioxan —. Maxima der Banden in Å mit log ε in Klammern: α, 3740 (3.64), 3550 (3.56); p, 3350 (4.22), 3210 (4.20), 3100 (4.04); β, 2775 (5.08), 2660 (4.82); β', 2330 (4.44), des Chrysens in Dioxan ----. α, 3610 (2.84), 3520 (2.58), 3450 (2.80); p, 3220 (4.24), 3080 (4.24); β, 2700 (5.20), 2600 (4.98)



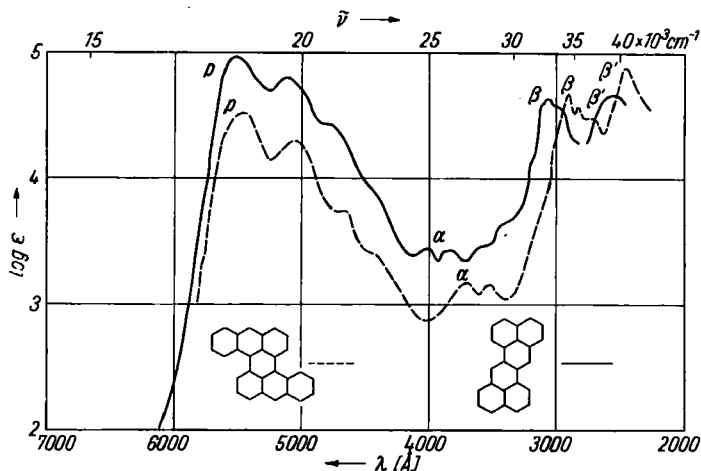
Abbild. 2. Phosphoreszenzspektrum des Hexahydrozethrens in absol. Äthanol bei 77° K —. Maxima der Banden in Å: 5120, 5200, 5280, 5510, 5610, 5690, 6100, des Chrysens in absol. Äthanol bei 77° K ---- : 4990, 5060, 5120, 5370, 5430, 5485, 5830, 5940

Plattiumkohle bei etwa 300° im Kohlendi-oxid-Strom zum Zethren zu dehydrieren. Die Konstitution des Hexahydrozethrens (X) ergibt sich aus seinem Absorptionsspektrum (Abbild. 1), das neben dem des Chrysens dargestellt ist. Die Verwandtschaft der beiden Kohlenwasserstoffe ist ohne weiteres ersichtlich, und die Rotverschiebung des Spektrums von X entspricht dem eines Alkylchrysens. Außerdem sind noch in Abbild. 2 die Phosphoreszenzspektren von Chrysen und Hexahydrozethren dargestellt. Auch hier ist die nahe Beziehung zwischen den Kohlenwasserstoffen offenbar.

Zethren darf ein besonders theoretisches Interesse beanspruchen. Wie aus der Formel XI ersichtlich, können der obere und der untere Naphthalin-Komplex, wie im Naphthalin selbst, jede Kekulé-Struktur annehmen. Hingegen sind in der zentralen Region des Moleküls die beiden stark gezeichneten Doppelbindungen fixiert. Zethren sollte daher eher polyenischen statt aroma-

tischen Charakter haben, wenn man den aromatischen Zustand so definiert, daß er mindestens 2 Kekulé-Strukturen in jeden Teil des Moleküls verlangt. Diese Sonderstellung des Zethrens hat daher zu mancherlei Spekulationen und Voraussagen Anlaß gegeben.

In Abbild. 3 ist das Absorptionsspektrum des Zethrens neben dem des 1.2;7.8-Dibenzperylens dargestellt. Berücksichtigt man, daß die beiden Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurden und daher eine entsprechende Korrektur angebracht werden müßte, so sieht man, daß die beiden Spektren sehr ähnlich sind. Daraus ergibt sich nun, daß die beiden



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des Zethrens in Benzol — ab 2800 Å in Dioxan, Maxima der Banden in Å mit $\log \epsilon$ in Klammern: ρ , 5500 (4.96), 5100 (4.80), 4750 (4.42); α , 4020 (3.44), 3850 (3.43); β , 3080 (4.64); β' , 2550 (4.67), des 1.2;7.8-Dibenzperylens in Methanol -----: ρ , 5460 (4.50), 5050 (4.35), 4680 (3.73); α , 3710 (3.15), 3530 (3.12), β 2900 (4.63), 2820 (4.55); β' , 2450 (4.83)

Kohlenwasserstoffe den gleichen Anellierungseffekt zeigen, d. h. also, daß sich das Dibenzperylen durch zweifache Anellierung in der gleichen Weise vom Perylen ableitet, wie das Zethren vom Perylen durch Zwischenschaltung von 4 Kohlenwasserstoffatomen zwischen die beiden Naphthalin-Komplexe. Der Anellierungseffekt ist demnach im Dibenzperylen für die 8 hinzukommenden π -Elektronen genau so groß wie für die 4 π -Elektronen, die beim Übergang von Perylen zum Zethren in zentralen Regionen eingeschaltet werden. Diese einfachen Verhältnisse sind durchaus im Rahmen dessen, was nach dem Anellierungsprinzip erwartet werden konnte. Zethren verhält sich demnach vollständig wie ein ähnlicher aromatischer Kohlenwasserstoff von gleicher Reaktivität. Eine Bindungsfixierung in der zentralen Region hat demnach keinen Einfluß auf den aromatischen Charakter des Kohlenwasserstoffs, soweit das Spektrum und die Reaktivität in Frage kommen. Der aromatische Charakter verlangt demnach nur alternierende Doppelbindungen in Benzolringen. Dabei ist eine Kekulé-Struktur

genügend. Ein Kohlenwasserstoff hingegen, der nur aus Benzolkernen besteht und eine gerade Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen hat, ist jedoch nicht aromatisch, wenn er keine Kekulé-Struktur besitzt, wie das Triangulen $C_{22}H_{12}$, das nicht existenzfähig ist, sich bei seiner Bildung sofort polymerisiert und daher Diradikal-Charakter hat ⁶⁾.

Das tiefrote Zethren ist sehr leicht photooxydabel und reagiert leicht unter Entfärbung mit Maleinsäure-anhydrid. Die Natur dieses Adduktes wird noch näher zu untersuchen sein. Auch diese Eigenschaften stimmen mit denen des Dibenzperylens überein. Die Verbindung IX liefert, mit Acetanhydrid und Zinkstaub reduziert, ein Tetraacetoxyzethren, dessen Spektrum dem des Zethrens sehr ähnlich ist und Absorptionsbanden bei 5730 und 5330 Å zeigt.

Interessant ist ein Vergleich der gefundenen Absorptionsbanden des Zethrens mit den von C. A. Coulson und C. M. Moser⁷⁾ und M. J. S. Dewar⁸⁾ berechneten. Im nachfolgenden sind diese Werte gegenübergestellt:

Übergang vorausgesagt von Coulson u. Moser	ber. Å nach		gefunden			
	Coulson u. Moser	Dewar	Klassi- fikat.	(Å)	Inten- sität log ε	Lösungs- mittel
$N \rightarrow V_1, b_g \rightarrow a_u$ erlaubt	9430	6600	p	5500	4.96	Benzol
$N \rightarrow V_2, a_u \rightarrow o_u$ verboten	4370	(5270)		5100	4.80	Benzol
$N \rightarrow V_3, b_g \rightarrow a_u$ erlaubt	3720			4750	4.44	Benzol
$N \rightarrow V_4, b_g \rightarrow b_g$ verboten	3260		α	4020	3.44	Benzol
				3850	3.43	Benzol
			β	3080	4.64	Benzol
			β'	2550	4.67	Dioxan

Zethren ist nicht identisch mit dem isomeren, stark basischen Kohlenwasserstoff, der durch Reduktion eines Kondensationsproduktes aus Fumaroylchlorid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorids erhalten wurde ⁹⁾. Für ihn kommt, wie noch mitgeteilt werden wird, die Formel eines Dinaphtho-azulens XII in Frage.

Der eine von uns (H. S.-K.) ist den Rütgerswerken für ein Stipendium zu Dank verpflichtet, das es ihm ermöglichte, die Zethrensynthese am Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland, auszuführen.

Die Absorptions- und Phosphoreszenzspektren wurden von Hrn. Dipl.-Chem. M. Zander und Frl. U. Schimpf in den Rütgerswerken in Castrop-Rauxel in dankenswerter Weise ausgeführt.

Bei der Herstellung des Zethrens aus Acenaphthen, Acenaphthylen und Diacenaphthyliiden erfreuten wir uns der Hilfe der Herren W. Franke, E. A. Lemberg und H. Steinke.

⁶⁾ E. Clar u. D. G. Stewart, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2667 [1953]; **76**, 3504 [1954].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 1341.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 3539.

⁹⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag 1952, S. 387.

Beschreibung der Versuche

(Mikro-Analysen von Hrn. J. M. Cameron und Frl. M. W. Christie)

Chrysen-dicarbon säure-(2.8)-dichlorid (VI): 2.8-Dicyan-chrysen (IV) wurde nach K. Funke, E. Müller und L. Vadasz⁵⁾ dargestellt, jedoch abweichend von diesen Autoren durch Kochen mit einer 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Glykol verseift, bis kein Ammoniak mehr entwich. Das Gemisch wurde dann in Wasser gegossen und die Dicarbon säure durch Ansäuern mit Salzsäure heiß ausgefällt. Die rohe getrocknete Säure wurde durch Sieden mit überschüss. Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt.

2.8-Bis-[dicarbäthoxy-acetyl]-chrysen (VII): 34 g aluminiumfreie Magnesiumspäne werden heiß mit etwas Jod aktiviert und dann mit 34 ccm absol. Alkohol und 1.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren läßt man 227 g frisch destillierten Malonester in 105 ccm absol. Alkohol zulaufen und verdünnt mit 390 ccm absol. Äther. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch 4–5 Stdn. rückfließend gekocht, bis alles Magnesium in Lösung gegangen ist. Sodann wird der Äther und der größte Teil des Alkohols zunächst unter gewöhnlichem Druck und dann i. Vak. abdestilliert. Die letzten Spuren des Alkohols werden durch Lösen des sirup-dicken Reaktionsgemisches in 300 ccm trockenem Benzol und Abdestillieren des Benzol-Alkohol-Gemisches entfernt. Sodann werden 500 ccm trockenes Benzol zugesetzt und unter Rühren und Rückfluß 49.7 g Chrysen-dicarbon säure-(2.8)-dichlorid innerhalb von 8 Stdn. eingetragen und dann noch 12 Stdn. weiter gekocht, bis sich das Säurechlorid gelöst hat. Nach dem Erkalten versetzt man vorsichtig mit 25-proz. Essigsäure und trennt die Benzolschicht ab. Die wässerige Schicht wird von etwas Rückstand (4.1 g) abfiltriert und mit 1 l Benzol in 3 Portionen extrahiert. Die vereinigten Auszüge extrahiert man 5 mal mit je 600 ccm 5 n Na₂CO₃. Die Natriumcarbonatauszüge werden noch mit Äther gewaschen und mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelblichen Flocken ab, wird dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt (Schmp. 166–168°) bildet sich in 78-proz. Ausbeute und ist zur Weiterverarbeitung hinreichend rein. Durch Umkristallisieren aus absol. Alkohol erhält man schwach-gelbliche quadratische Prismen vom Schmp. 171°. Mit alkohol. Eisenchlorid entsteht eine blutrote Lösung. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte gelb, in der Wärme braun mit grüner Fluorescenz.

C₃₄H₃₂O₁₀ (600.6) Ber. C 67.99 H 5.37 Gef. C 67.74 H 5.30

4.6.11.13-Tetraoxo-4.5.6.11.12.13-hexahydro-zethren-dicarbon säure-(5.12) (VIII): 10 g des Esters VII werden in 160 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und innerhalb von 10 Min. auf 130° erwärmt. Die Lösung wird rot und fluoresciert grün. Man hält noch 15 Min. auf 130° und gießt nach dem Erkalten in Wasser. Das Kondensationsprodukt fällt in orangefelben Flocken aus. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser, löst in verd. Natronlauge und fällt siedend mit überschüss. Salzsäure. Man saugt ab, kocht den Niederschlag zweimal mit Wasser aus und trocknet ihn bei 150°. Das Kondensationsprodukt VIII bildet ein ziegelrotes Pulver. Ausb. 6.55 g (87% d. Th.). Beim Erhitzen zersetzt es sich bei etwa 180–210° unter Decarboxylierung und verkohlt bei 360°. Konz. Schwefelsäure löst rot mit grüner Fluorescenz. Die Dicarbon säure ist nicht sublimierbar und in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die rote alkalische Lösung gibt mit Natriumdithionit eine unbeständige grün-blaue Küpe, die leicht zu einer gelben Lösung überreduziert wird.

C₂₆H₁₂O₈ (452.4) Ber. C 69.03 H 2.68 Gef. C 69.22 H 3.31

4.6.11.13-Tetraoxo-4.5.6.11.12.13-hexahydro-zethren (IX): 6.5 g der Dicarbon säure VIII werden mit 75 ccm Chinolin rasch zum Sieden erhitzt. Während das Ausgangsmaterial noch in Lösung geht, beginnt bereits die Abscheidung von IX. Man erhitzt noch $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß, saugt warm ab, wäscht mit Benzol und trocknet i. Vak. bei 150°. Ausb. 5.1 g (94.4% d. Th.). Das gelb-braune Pulver löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und gibt mit alkalischem Dithionit eine grüne unbeständige Küpe. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus

diesem Grunde wird es durch Umfällen aus der alkalischen Lösung gereinigt. Das Rohprodukt hält selbst nach dem Trocknen i. Vak. bei 200° noch Wasser zurück, so daß keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten.

$C_{24}H_{12}O_4 \cdot 2H_2O?$ (400.4) Ber. C 71.96 H 4.03 Gef. C 73.19 H 4.04

4.6.11.13-Tetraacetoxy-zethren: 0.3 g IX werden in 20 ccm reinstem Acetanhydrid suspendiert und mit 0.3 g Zinkstaub 20 Min. rückfließend gekocht. Es tritt alsbald eine rot-violette Färbung auf. Man filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. auf 2 ccm ein. Man saugt das nach längerem Stehenlassen auskristallisierte Produkt ab, wäscht mit wenig Acetanhydrid, dann mit trockenem Benzol und trocknet im Vakuum. Man erhält in 23-proz. Ausbeute ein violettes Kristallpulver. Durch Umkristallisieren aus trockenem Xylol werden violette Kristalle erhalten, die bei 275° (evak. Kap.) unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in Xylol ist leuchtend rot mit starker roter Fluorescenz und Absorptionslinien bei 5730 und 5330 Å. Konz. Schwefelsäure löst gelb mit grüner Fluorescenz.

$C_{32}H_{22}O_8$ (534.4) Ber. C 71.90 H 4.15 Gef. C 71.64 H 4.02

4.5.6.11.12.13-Hexahydro-zethren (X): 4 g der Verbindung IX, 2 g roter Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) werden im Einschmelzrohr 16 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Das gelbe, harzige Reaktionsprodukt wird in 300 ccm Benzol gelöst, mit Wasser und dann mit alkalischem Dithionit gewaschen. Man trocknet über Chlorcalcium und engt bis auf 20 ccm ein. Es kristallisieren schwach-rosa Nadeln des Kohlenwasserstoffes, die abgesaugt und mit wenig Benzol und etwas Petroläther gewaschen werden. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Portionen und schließlich auch höher hydrierte Produkte gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 12% eines Produktes mit einem Schmp. 269° (evak. Kap.). Zur weiteren Reinigung wird in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das blau fluoreszierende erste Eluat liefert das Hexahydrozethren in farblosen Prismen, die noch durch Sublimieren i. Vak. im Kohlendioxyd-Strom bei 240° und zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol gereinigt werden. Die farblosen Prismen schmelzen dann bei 283° (evak. Kap.) und lösen sich in konz. Schwefelsäure erst in der Wärme mit blauer Farbe. Diese Lösung zeigt Absorptionsbanden bei 6250 und 5940 Å.

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.53 H 6.62

Zethren (XI)

a) Aus Hexahydrozethren (X): In einem dickwandigen Reagenzglas mit angeschmolzenem Gaseinleitungsrohr wird ein Gemisch von 0.25 g X und 0.1 g 30-proz. Palladiumkohle unter reinem Kohlendioxyd auf 200° erwärmt. Der abgespaltene Wasserstoff wird im Kohlendioxyd-Strom in ein Azotometer übergeführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird langsam auf 300° erhöht, wobei eine stetige Wasserstoffentwicklung aufrechterhalten wird. Nach 7 Stdn. werden 67.3 ccm Wasserstoff aufgefangen. Das Zethren wird i. Hochvak. bei 260–270° im Kohlendioxyd-Strom vom Katalysator absublimiert. Man erhält 20 mg violettes Sublimat, das nach Umkristallisieren aus Xylol unter Lichtausschluß violette Nadeln vom Schmp. 262° (evak. Kap.) liefert, die sich in konz. Schwefelsäure zunächst blau, bald nach Tiefrotviolett umschlagend, lösen. Zethren löst sich in Benzol oder Xylol rosarot mit leuchtend orangeroter Fluorescenz. Die Lösungen werden im Licht rasch entfärbt. Auch Maleinsäure-anhydrid bewirkt Entfärbung unter Bildung eines farblosen Adduktes.

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.41 H 4.69

b) Durch katalyt. Dehydrierung von Acenaphthen: 500 g Acenaphthen werden in einem Destillierkolben auf 160° erhitzt und Dampf von 300° eingeleitet. Das Gemisch der Dämpfe wird über ein 1 m langes Rohr, gefüllt mit 500 g Perl-Katalysator „Kali-Chemie“ 34, das auf 600° erhitzt ist, geleitet. Die kondensierten Wasserdämpfe, 1850 g, sind beim Verlassen des Katalysators mit einem tiefroten Dehydriergut, 313 g, gemischt. 180 g des Reaktionsproduktes werden mit 6 Portionen zu je 100 ccm reinem Pentan extrahiert und die tiefroten Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet. In dieser und bei allen folgenden Operationen sind die roten Lösungen möglichst vor stärkerer

Lichteinwirkung zu schützen. Die getrockneten Lösungen werden an Aluminiumoxyd chromatographiert. Der zuerst durchlaufende Anteil gibt 49 g Acenaphthen. Bei weiterem Eluieren unter wachsendem Zusatz von Benzol erscheint das Zethren, von dem man nach dem Einengen 1.5 g erhält. Es wird noch weiterhin durch Sublimation und Kristallisation gereinigt und zeigt dann alle Eigenschaften des obigen Kohlenwasserstoffs.

c) Durch Pyrolyse von Acenaphthen am Glühdraht: In einem 1-l-Kolben werden 200 g Acenaphthen unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man bringt in den Acenaphthen-Dampf eine Heizspirale zur Gelbglut. Es wird sofort Wasserstoff abgespalten, wobei zunächst Acenaphthylen und weiterhin Zethren und Dekacyclen entstehen. Die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe verbleiben in der Flüssigkeit und werden somit nicht mehr der hohen Temperatur ausgesetzt. Nach etwa 4–5 Stdn. läßt man erkalten und nimmt die Schmelze mit heißem Xylol auf. Beim Erkalten kristallisiert das Dekacyclen aus, während Zethren, Acenaphthen, Acenaphthylen und Polyacenaphthylen in Lösung bleiben. Diese Lösung wird eingengt und dann, wie oben angegeben, chromatographiert.

d) Aus Acenaphthylen (I) oder Diacenaphthyliden (II): 20 g Natriumchlorid und 100 g Aluminiumchlorid werden zusammen gepulvert und dann 10 g I oder II eingerieben. Die Mischung wird in einen Erlenmeyer-Kolben und dieser rasch in ein auf 110° vorgeheiztes Ölbad gebracht. Es findet eine lebhafte Reaktion statt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur nicht über 130° ansteigt. Nach 10 Min. wird in verd. Salzsäure gegossen, aufgeköcht, abfiltriert, in heißem Wasser gewaschen, getrocknet und das rote Rohprodukt in Xylol aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird zur Trocknung der Lösung der größte Teil des Xylols abgedampft, dann mit Petroläther versetzt und, wie oben angegeben, chromatographiert. Bei den letzten beiden Reaktionen entstehen wechselnde, bedeutende Mengen von Polyacenaphthylen, die aus dem Chromatogramm gründlich ausgewaschen werden müssen, um das Zethren zur Kristallisation zu bringen. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausbeuten stark wechselnd, im allgemeinen besser unter Verwendung von Diacenaphthyliden.

215. Friedrich Korte: Zur Konstitution des Kondurangins und Vincetoxins. Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen, XI. Mitteil.¹⁾

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 4. Juli 1955)

Beim Versuch der Reindarstellung von Kondurangin und Vincetoxin (Bitterstoffe der Asclepiadaceen) wurden teilweise kristalline Präparate erhalten, die sicher noch nicht einheitlich sind. Die verschiedenen Konduranginpräparate schwanken in ihrem Zimtsäuregehalt. Bei der Säurehydrolyse erhält man D-Cymarose, D-Thevetose und D-Glucose. Im Vincetoxin liegt neben den 3 Zuckern noch Diginose vor. Die Kondurangobiose wird als ein Biosid, bestehend aus D-Glucose und D-Thevetose, identifiziert. Bei der Selendehydrierung erhält man wahrscheinlich ein 1.2-Benzofluoren-Derivat. Das Molekulargewicht der Bitterstoffe ist etwa 900. Sie verhalten sich ähnlich wie das Drevosid C.

Nachdem mit Amarogentin²⁾ und Gentiopikrin³⁾ die Bitterstoffe der Gentianaceen bekannt sind, war die Kenntnis der bitteren Inhaltsstoffe der im botanischen System benachbart stehenden Asclepiadaceen interessant. Ein-

¹⁾ X. Mitteil.: F. Korte u. I. Korte, Z. Naturforsch. 10b, im Druck [1955].

²⁾ F. Korte, Chem. Ber. 88, 704 [1955]. ³⁾ F. Korte, Chem. Ber. 87, 769 [1954].