

Selen bereitet war¹⁾, wurden im Wasserstoffstrome über eine auf 300° erhitzte 6 cm lange Schicht von Nickel-Bimsstein geleitet. Im gekühlten Rohrende gelangten 45 mg Sapotalin zur Abscheidung, welches Additionsprodukte lieferte, die schon nach 1—2-maligem Umlösen rein waren. Die Mischproben des erhaltenen bei 129—130° schmelzenden Pikrats und der Additionsverbindung mit Trinitrobenzol vom Smp. 147—148° gaben mit den entsprechenden Derivaten des synthetischen Sapotalins²⁾ (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) keine Schmelzpunktsdepressionen.

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochem. Abt. (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Zürich, Organisch-chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule.

54. Polyterpene und Polyterpenoide CIV³⁾.

Synthese des 3,9,10-Trimethyl-picens und des 3,8-Dimethyl-picens

von L. Ruzicka und E. Mörgeli.

(15. II. 36.)

Bei der Dehydrierung verschiedener Triterpenverbindungen mit Selen oder mit Palladium-Kohle erhielten wir⁴⁾ neben anderen aromatischen Dehydrierungsprodukten einen Kohlenwasserstoff vom Smp. etwa 306° und der ungefähren Formel $C_{25}H_{20}$. Wenn diese Formel richtig ist, so könnte es sich um ein Trimethyl-picen handeln. Unter den zahlreichen Analysen, die von verschiedenen Präparaten dieses Kohlenwasserstoffs ausgeführt wurden, stimmen einige auch mit der Bruttoformel $C_{24}H_{18}$, andere sogar einigermaßen mit $C_{26}H_{22}$ überein, so dass das Vorliegen eines Dimethyl- oder Tetramethyl-picens keineswegs ausgeschlossen werden kann. Bei dem hohen Schmelzpunkt ist man auch nicht völlig sicher, ob alle Präparate des Kohlenwasserstoffs wirklich einheitlich sind.

Es ist wenig Aussicht vorhanden, dass sich die Konstitution dieses Dehydrierungsproduktes, das von ausschlaggebender Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung der pentacyclischen Triterpene ist, durch Abbaureaktionen würde völlig aufklären lassen. Da auf Grund unserer Kenntnis über den Bau der anderen Dehydrierungsprodukte der Triterpene, sowie einiger Abbaureaktionen einzelner

¹⁾ Helv. 17, 451 (1934).

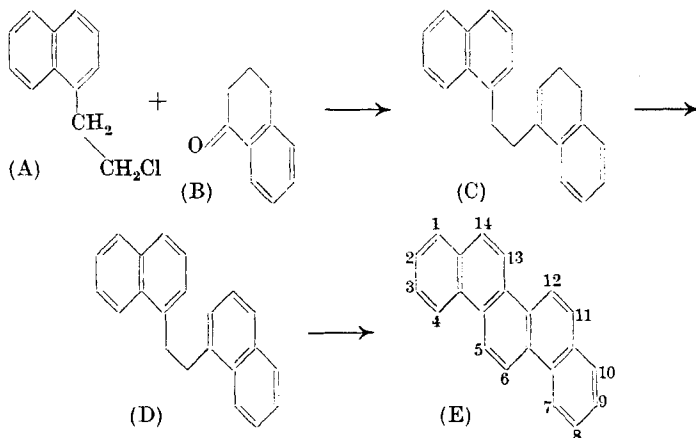
²⁾ Helv. 15, 147, 1506 (1932).

³⁾ CIII. Mitt. Helv. 19, 370 (1936).

⁴⁾ Helv. 15, 431, 1496 (1932); 17, 442 (1934).

dieser Triterpene die Auswahl unter den, für den Kohlenwasserstoff vom Smp. 306° in Betracht kommenden, Formeln von Di-, Tri- und Tetra-methyl-picenen nicht besonders gross ist, sind wir bald dazu übergegangen, das ganze Problem auf synthetischem Wege zu bearbeiten. Zuerst hatten wir noch durch Vergleich des Absorptionsspektrums des Dehydrierungsprodukts vom Smp. 306° mit dem des Picens unsere Annahme, dass in ersterem tatsächlich ein methyliertes Picen vorliegt, stützen können¹⁾, da in beiden Fällen äusserst ähnliche Absorptionskurven beobachtet wurden, die gegenseitig nur etwas verschoben sind, und zwar in der Weise, wie es auf Grund der bekannten Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Alkylderivate zu erwarten war: Verschiebung der Kurve der methylierten Kohlenwasserstoffe gegen die langwellige Seite des Spektrums.

Da die in der Literatur beschriebenen Synthesen von Picen wenig geeignet erscheinen zur Bereitung der für uns in Betracht kommenden Methyl-derivate, hatten wir einen neuen Synthesegang²⁾ ausgearbeitet, der in der Kondensation der *Grignard*-Verbindung von β -(Naphthyl-1)-äthylchlorid (A) mit α -Tetralon (B), Dehydrierung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs (C) zu einem Dinaphthyl-äthan (D) und Ringschluss mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Raumtemperatur zu Picen (E) bestand.



Wir leiteten arbeitshypothetisch für den Kohlenwasserstoff vom Smp. 306°, unter Annahme der Bruttoformel $C_{25}H_{20}$, die Konstitutionsformel des 3,9,10-Trimethyl-picens ab. Im experimentellen Teil ist die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs nach obiger Methode beschrieben. Er erwies sich als verschieden vom Dehydrierungsprodukt der Triterpene.

¹⁾ Helv. 17, 445—446 (1934).

²⁾ Helv. 17, 470 (1934).

Unter Benützung der gleichen Methodik stellten wir auch noch das symmetrisch gebaute 3,8-Dimethyl-picen her, das erwartungsgemäss gleichfalls vom Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff vom Smp. 306° verschieden war.

In einer folgenden Abhandlung werden wir auf die Konsequenzen eingehen, die sich aus neueren Arbeiten für den Bau des Kohlenstoffgerüsts der pentacyclischen Triterpene ergeben. Unser Arbeitsplan, mit dessen Ausführung wir schon vorgeschritten sind, umfasst insbesondere die Herstellung des 3,4,9,10-Tetramethyl-, des 4,9,10-, des 3,4,9-, des 3,4,10-Trimethyl-, des 3,9-, des 3,10-, des 4,9-, und des 4,10-Dimethyl-picens, unter denen sich mit grosser Wahrscheinlichkeit unser Dehydrierungsprodukt der Triterpene befinden sollte. Für Vergleichszwecke haben wir ausser dem Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe und der Chinone auch noch die Bestimmung der *Röntgen*-Interferenzen in Aussicht genommen, die uns erlauben würde, ein im Dehydrierungsprodukt vielleicht vorliegendes Gemisch (durch Vergleich mit den Röntgenspektra synthetischer Präparate) als solches zu erkennen.

Wir lassen hier noch eine Tabelle folgen, welche die Maxima der Absorptionsspektren, ausgedrückt in λ (Wellenlänge in *Ångström*), von verschiedenen Picenpräparaten enthält.

Tabelle 1²).

Maxima der Absorptionsspektren, ausgedrückt in λ .
(Wellenlänge in *Ångström*.)

1. Homologes Picen aus Siarésinolsäure	2. Homologes Picen aus Oleanolsäure	3. Synthetisches Trimethyl-Picen	4. Picen ³) (synth.)	5. Picen (aus Teer)
3791	3795	3800	3750	3778
—	—	3715	3630	3603
3610	3610	3615	3570	—
3345	3345	3355	3290	—
(3250)	(3250)	3210	3140	—
—	—	3095	3030	3026
2919	2926	2910	2860	2860
—	—	2790	2750	—
—	—	2630	2580	—

Die in den Kolonnen 1, 2 und 5 enthaltenen Zahlen entsprechen den von *M. Furter* seinerzeit⁴) aufgenommenen Absorptionsspektren mit nur 4 deutlich ausgeprägten Maxima. Die in den Kolonnen 1 und 2 enthaltene eingeklammerte Zahl betrifft ein sehr flaches, und daher nur ungefähr geschätztes Maximum.

¹) *Helv.* **19**, 386 (1936).

²) Bei allen Bestimmungen wurde Chloroform als Lösungsmittel angewendet.

³) *Helv.* **17**, 470 (1934). ⁴) *Helv.* **17**, 470 (1934).

Die Kolonne 3 enthält die Maxima des Absorptionsspektrums des synthetischen 3,9,10-Trimethyl-picens, das nach einer empfindlicheren Methodik von *F. Almasy*¹⁾ ermittelt wurde, und das in der Fig. 1 als Kurve 1 wiedergegeben ist. Für diese Kurve wurde als Mass in der Ordinate $\log \epsilon$ gewählt²⁾.

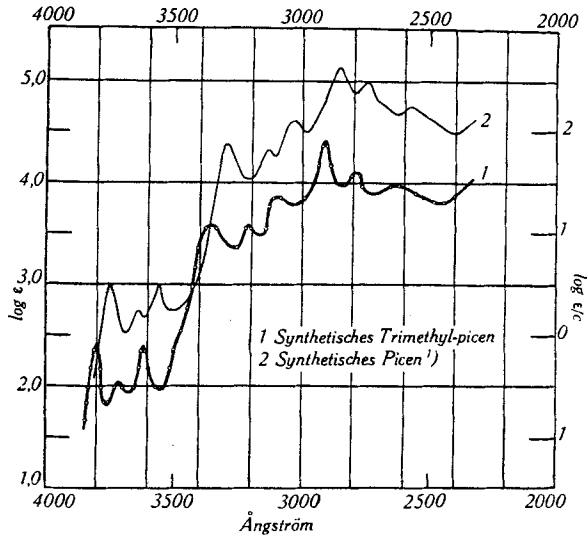


Fig. 1.

Kolonne 4 in Tabelle 1 und Kurve 2 in Figur 1 betreffen das Absorptionsspektrum, das *Cook, Hewett, Mayneord* und *Roe*³⁾ für Picen angeben, das nach unserer oben erwähnten Methode bereitet war. Die Maxima in der Tabelle sind von uns durch Schätzung aus dem sehr genauen Kurvenbild der englischen Forscher ermittelt worden. In der Fig. 1 ist für Kurve 2 als Ordinatenmass $\log \frac{\epsilon}{c}$ in Anlehnung an die Angaben der erwähnten Autoren gewählt worden⁴⁾. Aus der Fig. 1 ergibt sich weitgehende Übereinstimmung der Form der Absorptionskurven des Picens und des 3,9,10-Trimethyl-picens. Die Differenz zwischen den einzelnen zusammengehörenden Maxima beträgt 40—85 Ångström, wobei, wie zu erwarten war, die Absorptionskurve des methylierten Körpers gegen den langwelligen Teil des Spektrums verschoben ist.

¹⁾ Wir danken Herrn Privatdozent Dr. *F. Almasy* auch hier für seine freundliche Hilfe.

²⁾ Vgl. die linke Ordinate in Fig. 1.

³⁾ Soc. 1934, 1730, 1732.

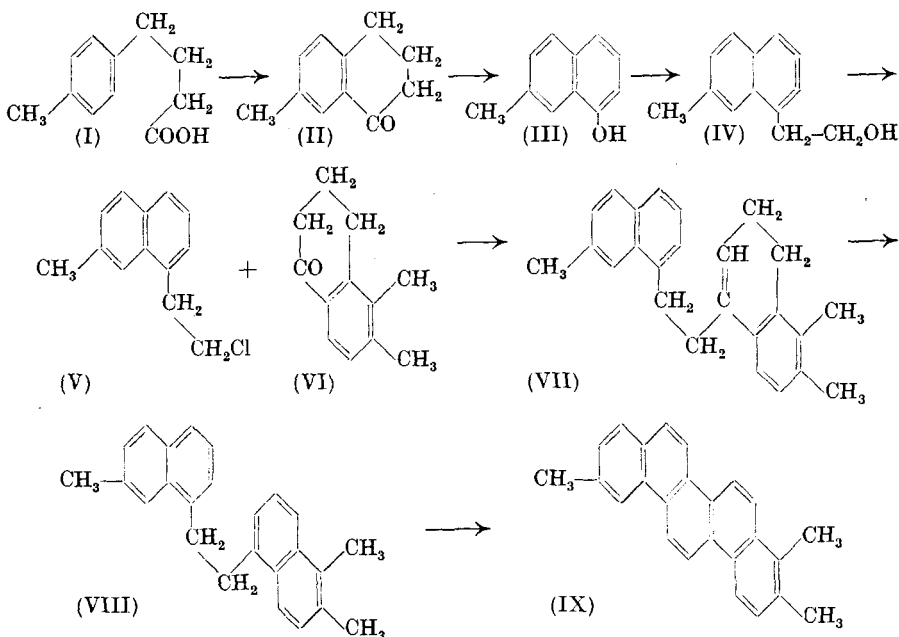
⁴⁾ Vgl. die rechte Ordinate in Fig. 1. Die Kurve 2 wurde nicht auf den gleichen Ordinatenmasstab (ϵ) gebracht wie Kurve 1, da in diesem Zusammenhange nur die Lage der Absorptionsmaxima in Bezug auf die Wellenlänge interessiert, und somit auf die Umrechnung verzichtet werden konnte.

Das wichtigste Ergebnis der angestellten Vergleiche ist die Übereinstimmung der Absorptionsmaxima der Dehydrierungspicene (Kolonne 1 und 2 in Tabelle 1) und des synthetischen Trimethylpicens (Kolonne 3 in Tabelle 1), die abgesehen von einem in Kolonne 1 und 2 wenig ausgeprägten Maximum innerhalb der Fehlergrenzen der Methodik übereinstimmen. Unsere Annahme, dass im Dehydrierungs-Kohlenwasserstoff vom Smp. 306° ein homologes Picen vorliegen dürfte, erfährt dadurch eine weitere Bekräftigung.

Wir danken der Direktion der *J. G. Farbenindustrie* in Höchst a. Main für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge des als Ausgangssubstanz benötigten vic. o-Xylenols.

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Synthese des 3,9,10-Trimethylpicens.



7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (II).

Die durch Kondensation von Toluol und Bernsteinsäure-anhydrid mit Aluminiumchlorid hergestellte β -(p-Toluyloxy)propionsäure wurde nach der Methode von *Clemmensen* zur γ -(p-Toluyloxy)buttersäure (I) reduziert. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten mit den in der Literatur²⁾ aufgeführten überein. Das aus obiger Säure bereitete Chlorid zeigte einen Siedepunkt von 132° (11 mm) und

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ A. 312, 110 (1900).

liess sich durch Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit fast 90-proz. Ausbeute in das gesuchte Keton überführen, welches einen Siedepunkt von 131—132° (9 mm) zeigte.

7-Methyl-1-oxy-naphtalin (III).

10 g 7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin wurden mit 4 g Palladiumkohle bei einer Badtemperatur von 300—320° während 1½ Stunden dehydriert. Man extrahierte den Kolbeninhalt längere Zeit mit Äther, und entzog den vereinigten Ätherauszügen das gebildete Methylnaphtol durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Das Naphtol zeigte einen Siedepunkt von 155—156° (10 mm) und krystallisierte aus Petroläther in Nadeln, die bei 110—111° schmolzen und mit dem nach *Krollpfeiffer* und *Schäfer*¹⁾ hergestellten Präparat keine Depression des Schmelzpunktes ergaben. Ausbeute 6 g.

7-Methyl-1-amino-naphtalin.

10 g 7-Methyl-1-oxy-naphtalin wurden mit 15 g frisch bereitetem Ammoniumsulfid, 15 cm³ Ammoniak (spez. Gew. 0,910) und 30 cm³ Wasser während 20 Stunden im Einschlussrohr auf 160—170° erhitzt. Dem in Äther aufgenommenen Reaktionsprodukt entzog man nicht umgesetztes Methylnaphtol mit verdünnter Natronlauge und gewann das Methyl-naphtylamin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure. Das in einer Ausbeute von 8 g erhaltene 7-Methyl-1-amino-naphtalin zeigte einen Siedepunkt von 162° (10 mm) und krystallisierte aus einem Gemisch von Ligroin und Pentan in Nadeln vom Smp. 58—59°. Das durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid hergestellte 7-Methyl-1-acetamino-naphtalin²⁾ zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Ligroin einen Smp. von 178—179°.

C ₁₃ H ₁₃ ON	Ber. C 78,35	H 6,58%
	Gef. „ 78,51	„ 6,77%

7-Methyl-1-brom-naphtalin.

27 g geschmolzenes 7-Methyl-1-amino-naphtalin wurden durch Zugabe zu 400 cm³ auf 90° erhitzte Salzsäure (70 cm³ konz. Salzsäure und 330 cm³ Wasser) unter kräftigem Rühren in Lösung gebracht. Die auf —3° gekühlte Lösung, aus welcher sich ein Teil des Chlorhydrates feinkrystallin ausgeschieden hatte, wurde mit einer 20-proz. Lösung von 12-g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung fällte beim Eingiessen in eine vorgekühlte Quecksilbernitrat-Kaliumbromid-Lösung (bereitet aus 116 g Mercurinitrat) das gelbe Komplexsalz (CH₃·C₁₀H₆·N₂Br)₂HgBr₂ aus. Das gut getrocknete Komplexsalz lieferte, nachdem es mit der 1½fachen Gewichtsmenge

¹⁾ B. 56, 620 (1923).

²⁾ *Vesely* und *Kapp*, R. 44, 366 (1925) geben als Smp. 175—176° an.

fein verriebenem Kaliumbromid vermischt worden war, bei der thermischen Zersetzung 24 g des gesuchten Bromids, das ein bei 144,5—146° (12 mm) siedendes, gelbes Öl darstellt. Das aus der Verbindung bereitete Pikrat krystallisiert in Nadeln, die bei 101—102° schmolzen.

β-(7-Methyl-naphtyl-1)-äthylalkohol (IV).

In eine eisgekühlte Grignard'sche Lösung, welche aus 35 g 7-Methyl-1-brom-naphtalin, 7,6 g aktivierten Magnesiumspänen und 100 cm³ absolutem Äther bereitet worden war, liess man nach dem Verdünnen mit 100 cm³ trockenem Äther eine Lösung von 7 cm³ Äthylenoxyd in 50 cm³ Äther zutropfen. Nach 12-stündigem Stehen in einer Kältemischung wurde der Äther auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand mit Eis und Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Aus der mit Sodalösung und Wasser gewaschenen, sowie mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung liessen sich 15 g des Alkohols (IV) als dickflüssiges Öl vom Sdp. 154—157° (0,5 mm) erhalten. Das daraus hergestellte p-Nitrobenzoat zeigte nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther einen Smp. von 118—119°.

$C_{20}H_{17}O_4N$	Ber. C 71,61	H 5,10%
	Gef. „ 71,38	„ 4,99%

β-(7-Methyl-naphtyl-1)-äthylchlorid (V).

Eine eisgekühlte Lösung von 13,4 g des Alkohols (IV) in 17 g Dimethylanilin wurde unter Umschwenken tropfenweise mit 10 cm³ Thionylchlorid versetzt und das Gemisch, nach 12-stündigem Stehen bei Raumtemperatur, eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man das Chlorid in einer Ausbeute von 13,5 g als ein bei 124—125° (0,4 mm) siedendes gelbes Öl.

1,2-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin (VI).

Das früher¹⁾ beschriebene *β*-(1,2-Dimethyl-phenyl-3)-äthylbromid wurde mit Malonester umgesetzt, das Kondensationsprodukt verseift und decarboxyliert, wobei man die *γ*-(1,2-Dimethyl-phenyl-3)-buttersäure erhielt. Das daraus durch Behandeln mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid siedete bei 144—146° (10 mm) und gab bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung das gewünschte Keton (VI), das bei 154—158° (8 mm) siedete und nach dem Umlösen aus Petroläther bei 61—62° schmolz.

$C_{12}H_{14}O$	Ber. C 82,70	H 8,11%
	Gef. „ 82,47	„ 8,12%

Da wir früher¹⁾ die gleichen Reaktionen beginnend mit der Kondensation des Ausgangsbromids und Methyl-malonester beschrieben hatten, verzichten wir hier auf die Angabe von weiteren Einzelheiten der Arbeitsvorschrift.

¹⁾ Helv. 16, 319 (1933).

α -(7-Methyl-naphtyl-1)- β -(5,6-dimethyl-3,4-dihydro-naphtyl-1)-
äthan (VII).

Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 12,3 g Chlorid (V), 4,3 g aktivierten Magnesiumspänen und 40 cm³ Äther, wurde eine Lösung von 7 g 1,2-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin (VI) in 40 cm³ Äther getropft. Nach 12-stündigem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure und Eis zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation liessen sich 10,2 g des bei 215—217° (0,3 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs (VII) als viscoses Öl erhalten.

α -(7-Methyl-naphtyl-1)- β -(5,6-dimethyl-naphtyl-1)-äthan (VIII).

Bei der Dehydrierung von 3,3 g Kohlenwasserstoff (VII) mit 0,7 g Palladiumkohle liessen sich 2,4 g des bei 225—230° (0,2 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 108,5—109,5°.

C ₂₅ H ₂₄	Ber. C 92,56	H 7,46%
	Gef. „ 92,62	„ 7,44%

Die Additionsverbindung mit Pikrinsäure krystallisierte aus Isobutylalkohol in goldgelben Nadelchen, die bei 167—168° schmolzen.

C ₃₇ H ₃₀ O ₁₄ N ₆	Ber. C 56,76	H 3,87%
	Gef. „ 56,86	„ 3,87%

3,9,10-Trimethyl-picen (IX).

3 g des Kohlenwasserstoffes (VIII), gelöst in 30 cm³ Schwefelkohlenstoff, wurden langsam mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt und 3 Tage gut geschüttelt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wurde der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgeblasen und der dunkle schmierige Rückstand auf der Nutsche so lange mit Alkohol, Äther und Ligroin durchgewaschen, bis er pulverige Beschaffenheit angenommen hatte. Das auf diese Weise vorgereinigte Produkt lieferte bei 270° (0,1 mm) ein schwach gelbgefärbtes Sublimat, das durch mehrfaches Umlösen aus Pyridin weiter gereinigt wurde. Das Trimethyl-picen zeigt einen Smp. von 308—310° (bei 305° beginnt die Substanz zu sintern) und gab gemischt mit einem bei 305—306° schmelzenden Präparat des Trimethyl-picens, das durch Dehydrierung von Gypsogenin erhalten worden war, eine Schmelzpunktsdepression von 10°.

3,600; 2,997 mg Subst. gaben 12,34; 10,30 mg CO₂ und 2,03; 1,70 mg H₂O

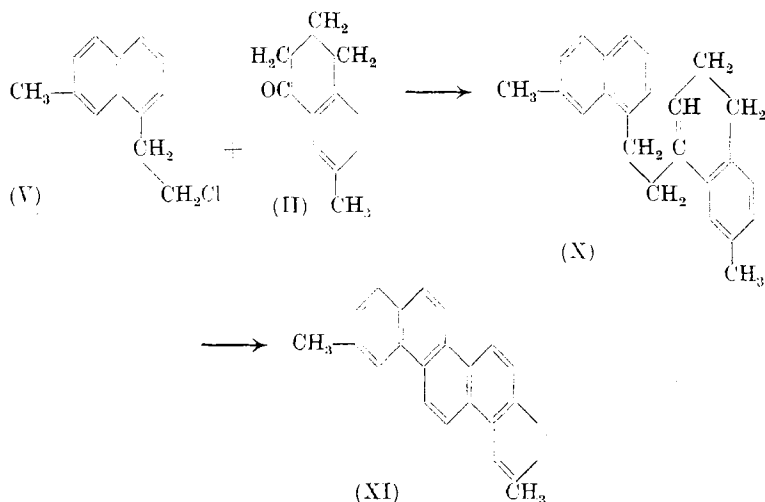
C ₂₅ H ₂₀	Ber. C 93,70	H 6,30%
	Gef. „ 93,49; 93,73	„ 6,31; 6,34%

Zur Kontrolle wurde dieses Präparat mit Palladiumkohle auf 300° erhitzt, dann im Hochvakuum sublimiert und zweimal aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Analysenwerte blieben unverändert.

	Gef. C 93,71	H 6,18%
--	--------------	---------

¹⁾ Helv. 16, 319 (1933).

B. Synthese des 3,8-Dimethyl-picens.



α -(7-Methyl-naphtyl-1)- β -(7-methyl-3,4-dihydro-naphtyl-1)-äthan (X).

Eine Grignard-Lösung, die aus 7 g β -(7-Methyl-naphtyl-1)-äthylchlorid¹⁾ (V) 2 g Magnesiumspänen und 30 cm³ Äther bereitet worden war, versetzte man mit einer ätherischen Lösung von 5 g 7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin¹⁾ (II) und kochte das Gemisch 12 Stunden. Aus den Reaktionsprodukten erhielt man 7 g des gesuchten Körpers als hochviscoses Öl vom Sdp. 198—205° (0,2 mm).

α,β -Di-(7-methyl-naphtyl-1)-äthan.

5,5 g des erhaltenen Kohlenwasserstoffs (X) ergaben beim Dehydrieren mit Palladium-kohle 4,3 g eines bei 220—225° (0,3 mm) siedenden, gelben Öls, das beim Stehen krystallinisch erstarrte. Nach dem Umlösen aus Isopropylalkohol erhielt man das α,β -Di-(7-methyl-naphtyl-1)-äthan in bei 122,5—123,5° schmelzenden farblosen Nadeln.

C ₂₄ H ₂₂	Ber. C 92,85	H 7,15%
	Gef. .. 92,61	.. 7,06%

3,8-Dimethyl-picen (XI).

Eine Mischung von 3 g obigen Kohlenwasserstoffes, 30 cm³ Schwefelkohlenstoff und 6 g Aluminiumchlorid schüttelte man drei Tage. Nach dem Zersetzen wurde, wie beim 3,9,10-Trimethyl-picen angegeben, aufgearbeitet. Das nach dem Sublimieren und mehrmaligen

¹⁾ Diese Verbindungen sind in Abschnitt A des exp. Teils unter der gleichen Formelnummer beschrieben.

Umlösen aus Pyridin und Xylol in farblosen Nadeln erhaltene 3,8-Dimethyl-picen schmolz bei 293—294°.

2,852 mg Subst. gaben 9,835 mg CO₂ und 1,535 mg H₂O
 C₂₄H₁₈ Ber. C 94,07 H 5,93%
 Gef. „ 94,05 „ 6,02%

Die Analysen wurden in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Zürich, Organisch-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

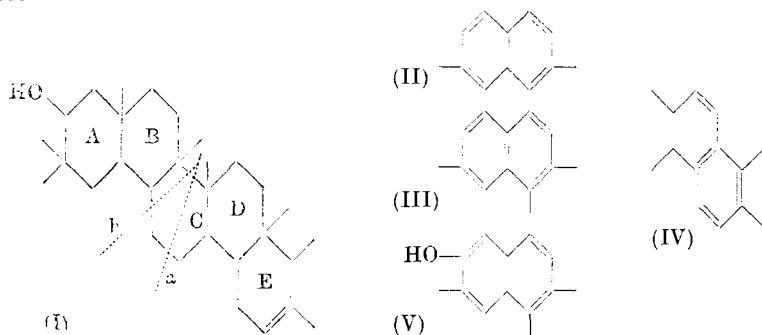
55. Polyterpene und Polyterpenoide CV¹⁾.

Konstitutionsaufklärung des bei der Dehydrierung von Triterpenen entstehenden Trimethyl-naphtols, ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts pentacyclischer Triterpene

von L. Ruzicka, K. Hofmann und J. Frei.

(15. II. 36.)

Bei der Dehydrierung pentacyclischer Triterpenverbindungen mit Selen oder Palladium konnten wir 2,7-Dimethyl-naphtalin (II), 1,2,7-Trimethyl-naphtalin (III) (Sapotalin) und 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin (IV) erhalten²⁾ und einwandfrei identifizieren³⁾. Ausserdem war bei den Dehydrierungen mit Selen⁴⁾ ein Oxy-trimethyl-naphtalin isolierbar, das bei der Destillation mit Zinkstaub bei 400° oder bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel bei 300° Sapotalin lieferte⁵⁾ und daher als Oxy-sapotalin (z. B. V) betrachtet wurde.



¹⁾ CIV. Mitt. Helv. **19**, 377 (1936).

²⁾ R. **48**, 1018 (1929); Z. physiol. Ch. **184**, 69 (1929); Helv. **15**, 431, 1496 (1932); **17**, 426, 442 (1934).

³⁾ Helv. **15**, 140 (1932), **16**, 314 (1933).

⁴⁾ Ein Naphtol entsteht auch bei der Dehydrierung mit Palladium, konnte aber bisher noch nicht rein isoliert werden, da wir die Dehydrierungen mittels Palladium nur mit relativ geringen Substanzmengen ausführten.

⁵⁾ Helv. **15**, 1506 (1932); **19**, 370 (1936).