

### 153. Polyterpene und Polyterpenoide CXVII<sup>1)</sup>.

#### Zur Kenntnis der Bedingungen und des Mechanismus der Dehydrierung der homologen Sterine und der Cholsäure

von L. Ruzicka und M. W. Goldberg.

(3. IX. 37.)

Wir hatten uns in einer Reihe von Arbeiten<sup>2)</sup> mit der Dehydrierung von Sterinen und der Cholsäure beschäftigt und kamen dabei in zwei Punkten zu Resultaten, die teilweise abweichend waren von Ergebnissen, die *Diels* und Mitarbeiter beschrieben hatten. Es handelt sich einmal um die Dehydrierungstemperatur, bei der die Bildung von Chrysen eintritt, und dann um die Frage, ob aus den homologen Sterinen mit 27—29 C-Atomen homologe Dehydrierungsprodukte, mit 25—27 C-Atomen gebildet werden. Völlig klare Beantwortung dieser Fragen ist unbedingt erwünscht, da sie einen wichtigen Beitrag liefert zur Kenntnis des Mechanismus der Dehydrierung.

#### *Zur Bildung von Chrysen.*

*Diels* erhielt bei der Behandlung von Cholesterin mit Palladium-Kohle<sup>3)</sup> (ohne Angabe der Temperatur) und aus Cholsäure mit Selen<sup>4)</sup> (angegebene Temperatur 360°) Chrysen als alleiniges charakterisiertes Dehydrierungsprodukt. Wir konnten dagegen aus Cholesterin und Palladium-Kohle bei 330° statt Chrysen den gleichen Kohlenwasserstoff „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ (Smp. 220°, uncorr.) erhalten, den früher *Diels*<sup>5)</sup> als Produkt des Erhitzens von Cholesterin mit Selen auf 330° beschrieben hatte. Aus Cholsäure und Selen (bei 360°) erhielten wir im Gegensatz zu *Diels* Chrysen nur in schwer zu isolierenden Spuren, als Hauptprodukte dagegen den Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> (den *Diels*<sup>5)</sup> zuerst aus Cholesterin mit Selen gewinnen konnte und der später durch Arbeiten verschiedener Forscher als  $\gamma$ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren erkannt worden ist) und einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 275°, für welchen sich inzwischen die Formel C<sub>22</sub>H<sub>16</sub> eines 5-Methyl-2',1'-naphta-1,2-fluorens (I) als richtig herausstellte<sup>6)</sup>.

Für diese Unstimmigkeiten liess sich eine Erklärung geben, als es uns gelang, bei einer Dehydrierungstemperatur von 400—420°

<sup>1)</sup> CXVI. Mitt. Helv. **20**, 1192 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **16**, 216, 813 (1933); **17**, 200 (1934); **18**, 434 (1935).

<sup>3)</sup> *Diels* und *Gädke*, B. **60**, 147 (1927).

<sup>4)</sup> *Diels* und *Karstens*, A. **478**, 135 (1930).

<sup>5)</sup> *Diels*, *Gädke* und *Körding*, A. **459**, 1 (1927).

<sup>6)</sup> *Bachmann*, *Cook*, *Hewett* und *Iball*, Soc. **1936**, 54.

aus Cholsäure und Selen verhältnismässig glatt Chrysen zu erhalten. *Diels* ging seither auf die Bedeutung der Bildungstemperatur für die Art der Dehydrierungsprodukte von Sterinen und Gallensäuren nicht näher ein, sondern erwähnte kürzlich<sup>1)</sup> ohne Beschreibung neuer Experimente, dass die Dehydrierungstemperatur bei der Gewinnung von Chrysen aus Cholesterin und Palladium-Kohle „etwa 400<sup>0</sup>“ gewesen sei. Damit ist auch von *Diels* die Richtigkeit unserer Befunde zugegeben worden. Man darf also mit der Dehydrierungstemperatur womöglich nicht über 350<sup>0</sup> hinausgehen, wenn man die Bildung von Chrysen vermeiden und statt dessen die primären Dehydrierungsprodukte fassen möchte.

Über die Bildung des Kohlenwasserstoffs „C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>(<sub>24</sub>)“ aus Ergosterin.

*Diels*<sup>2)</sup> hatte beim Erhitzen von Ergosterin mit Selen auf 320 bis 360<sup>0</sup> und fraktionierte Destillation der Dehydrierungsprodukte bei 12 mm, aus dem bei 280—320<sup>0</sup> siedenden Anteil, durch Behandeln mit Lösungsmitteln als einziges Produkt den gleichen bei 219<sup>0</sup> schmelzenden Kohlenwasserstoff „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ isoliert, der von ihm früher aus Cholesterin mit Selen erhalten worden war. Der Nachweis der Identität wurde geführt durch Schmelzpunkt und Mischprobe der Kohlenwasserstoffe und der Dinitro-verbindungen (Smp. 263<sup>0</sup>).

Beim Nacharbeiten der *Diels*'schen Dehydrierungsvorschrift erhielten wir aus der bei 230—280<sup>0</sup> (0,3 mm) siedenden Fraktion der Dehydrierungsprodukte des Ergosterins nicht den Kohlenwasserstoff „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ (Smp. 225—226<sup>0</sup>, korr.), sondern sein höheres Homologe „C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>“ (Smp. 214—215<sup>0</sup>, korr.). Die beiden Kohlenwasserstoffe geben zwar keine Schmelzpunktsdepression, aber verschiedene Analysenwerte<sup>3)</sup>:

„C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> “ aus Cholesterin + Selen:	Gef. C	92,62	H	7,36%
	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub>	Ber. „	92,54	„ 7,46%
	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub>	.. „	93,10	„ 6,90%
„C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> “ aus Ergosterin + Selen:	Gef. C	92,20	„	7,80%.
	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub>	Ber. „	92,26	„ 7,74%
	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub>	.. „	92,80	„ 7,20%

Die Additionsverbindungen beider Kohlenwasserstoffe an 2,7-Dinitro-anthrachinon sind ebenfalls verschieden (Smp. 240<sup>0</sup>, korr., aus Cholesterin bzw. 254<sup>0</sup>, korr., aus Ergosterin). Die Absorptionsspektren<sup>4)</sup> der Kohlenwasserstoffe waren, wie es bei Homologen des gleichen aromatischen Ringsystems zu erwarten ist, praktisch identisch, die *Debye-Scherrer*-Diagramme dagegen grundverschieden<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ch. Z. **61**, 8 (1937).

<sup>2)</sup> *Diels* und *Karstens*, A. **478**, 129 (1930).

<sup>3)</sup> Es sind oben die Durchschnittswerte aus 7 (für C<sub>25</sub>) bzw. 6 (für C<sub>26</sub>) Einzelanalysen angegeben, vgl. Helv. **16**, 818 (1933); **18**, 437 (1935).

<sup>4)</sup> Helv. **17**, 208—211 (1934).

<sup>5)</sup> Helv. **17**, 212 (1934).

Nach *Bernal* und *Crowfoot*<sup>1)</sup> berechnen sich aus den Einkrystallaufnahmen der beiden Kohlenwasserstoffe Molekulargewichte, die mit denen für die angenommenen Formeln von 25 bzw. 26 C-Atomen berechneten übereinstimmen.

Es war danach kein Zweifel möglich, dass unter den von *Diels* angegebenen Bedingungen der Dehydrierung und der Aufarbeitung nicht der Kohlenwasserstoff „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“, sondern nur das höhere Homologe „C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>“ isoliert werden kann.

In einer neuen Arbeit beschreibt *Diels*<sup>2)</sup> nochmals die Dehydrierung des Ergosterins mit Selen, ändert dabei aber sowohl die Bedingungen der Dehydrierung wie auch die Art der Aufarbeitung. Statt des Erhitzens mit Selen auf 360° wird jetzt das Sterin in siedendem Acetanilid mit Selen gekocht (Temperatur 300°). *Diels* hebt hervor, dass siedendes Acetanilid reichliche Mengen von Selen auflöst. Wir halten es für möglich, dass gelöstes Selen bei 300° ein energischeres Dehydrierungsmittel vorstellt als geschmolzenes bei 360°<sup>3)</sup>. Früher hatte *Diels* und ebenso wir in Befolgung seiner Angaben, aus einer innerhalb 50° siedenden Fraktion (vgl. oben) die krystallisierten Anteile abgeschieden und dann durch Umkrystallisieren weiter gereinigt. In der neuen Abhandlung werden von *Diels* ausgehend von Cholesterin oder Ergosterin je zwei verschiedene Fraktionen (bei 12 mm) getrennt verarbeitet, eine vom Sdp. 280—295° (Frakt. II) und die andere von 295—320° (Frakt. III)<sup>4)</sup>; es wird also die früher direkt verarbeitete Fraktion vom Sdp. 280—320° (12 mm) so unterteilt, dass die Bedingungen für die Isolierung eines in geringer Menge anwesenden tiefer siedenden Produktes besonders günstig liegen. Die Fraktionen II und III werden mit Äther angerührt, wobei aus II „in sehr wechselnder Ausbeute“ 0,1—0,6 g roher Krystalle erhalten wurden, die nach dem Umkrystallisieren „zwar nicht immer, aber wiederholt bei 219—221° schmolzen“. Aus Fraktion III wurden 1—2,5 g roher Krystalle (also 5—10 mal soviel wie aus II) gewonnen. Der Schmelzpunkt der daraus durch Umkrystallisieren bereiteten gereinigten Verbindung war „im allgemeinen über 214° nicht hinaufzubringen, es ist anzunehmen, dass sie trotz ihres schönen Aussehens ein Gemisch vorstellt“. Diese Angaben stammen aus der von *Diels* für Cholesterin und Ergosterin gegebenen gemeinsamen

<sup>1)</sup> Soc. 1935, 91, vgl. auch Helv. 18, 435 (1935).

<sup>2)</sup> *Diels* und *Stephan*, A. 527, 279 (1937).

<sup>3)</sup> Eine solche Vermutung scheint uns deshalb nicht unwahrscheinlich, da wir feststellten (Helv. 18, 437 (1935)), dass Ergosterin bei 335° mit Selen nur in ganz unzureichender Ausbeute krystallisierte Dehydrierungsprodukte liefert. Erst bei 350° war das Resultat befriedigend.

<sup>4)</sup> *Diels* unterteilte eine ursprünglich bei 295—340° siedende Fraktion III nochmals bei etwa 315—320°.

Beschreibung. Der aus Cholesterin und Ergosterin in kleinerer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff vom Smp. 219—221° wurde von *Diels* in einwandfreier Weise als identisch mit dem „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ befunden. Hervorzuheben ist, dass in beiden Fällen daraus durch Oxydation mit Chromsäure das bei 193—194° schmelzende Keton „C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O“ entstand.

Die bei 214° schmelzende, von *Diels* nicht analysierte Verbindung aus Fraktion III, die in wesentlich grösserer Menge vorlag, erwies sich dagegen in beiden Fällen als verschieden, wie sich aus dem Resultate der Oxydation mit Chromsäure ergab. Ausgehend von Cholesterin konnte dabei leicht in guter Ausbeute das Keton vom Smp. 193—194° erhalten werden, es lag also in III der Kohlenwasserstoff „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ in etwas verunreinigter Form vor, während ausgehend von Ergosterin ein neues Keton vom Smp. 174—175° entstand, auf Grund von dessen Analysen (Gef. C 88,73, H 6,69%)<sup>1)</sup> die Entscheidung zwischen C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O und C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O nicht möglich war und von *Diels* daher offen gelassen wurde. Er kommt zu folgendem Schlusse:

„Ob das Keton vom Smp. 174—175° wirklich einem Kohlenwasserstoff C<sub>26</sub>H<sub>26</sub> entspricht, ist bis jetzt noch unsicher. Deswegen scheint uns die Richtigkeit der Schlussfolgerungen, die *Ruzicka* und Mitarbeiter aus der für sie feststehenden Tatsache des Vorliegens von C<sub>26</sub>H<sub>26</sub> für ihren bei 214—215° schmelzenden Kohlenwasserstoff für die Dehydrierung der Sterine gezogen haben, noch keineswegs erwiesen.“

Wir haben daher unseren bei 214—215° schmelzenden Dehydrierungskohlenwasserstoff aus Ergosterin im Hochvakuum fraktioniert sublimiert und dabei 5 Fraktionen aufgefangen. Sämtliche Fraktionen zeigen, auch beim Betrachten unter dem Mikroskop, ein vollständig einheitliches und scharfes Schmelzen bei 215—215,5°; durch das Sublimieren ist der Schmelzpunkt eher noch etwas schärfer geworden als er beim umkrystallisierten Präparat war. Von der 2. 4. und 5. Fraktion nahm Herr Privatdozent Dr. *E. Brandenberger* (Mineralogisches Institut der E. T. H.) *Debye-Scherrer*-Diagramme auf, die alle untereinander übereinstimmten und genau identisch sind mit dem früher<sup>2)</sup> für den umkrystallisierten Kohlenwasserstoff „C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>“ in Form einer Figur mitgeteilten Diagramm. Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure lieferte uns, nach Entfernung einer geringen Menge einer roten<sup>3)</sup> Verunreinigung durch Adsorption, ein konstant schmelzendes gelbes Keton vom Smp. 175—175,5° mit folgenden Analysenwerten<sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> Mittel aus zwei Analysen.

<sup>2)</sup> Helv. 17, 213 (1934), Fig. O, Diagramm c.

<sup>3)</sup> *Diels* gibt in seiner neuesten Abhandlung für das Keton vom Smp. 193—194° nacheinander drei verschiedene Farben an: „rote Nadeln“, „beigefarbige Nadeln“ und „beigerot“. Es ist möglich, dass solche Präparate durch geringe, aber wechselnde Mengen des tief roten Begleitkörpers (wohl ein Chinon) verunreinigt waren.

<sup>4)</sup> Als „Gef.“ wird ein Mittelwert dreier Analysen angegeben.

$C_{26}H_{24}O$	Ber. C 88,58	H 6,87%
$C_{26}H_{22}O$	„ „ 89,09	„ 6,34%
	Gef. „ 89,30	„ 6,58%

Diese Analysenwerte lassen sich nur mit einer Formel „ $C_{26}H_{24}$ “ für den Kohlenwasserstoff vereinbaren, mit welcher auch die Analysen der sublimierten Präparate harmonieren, während die früher durch Umkrystallisieren gereinigten und sorgfältig getrockneten Präparate (C — 0,3, H + 0,3, vgl. oben) besser auf „ $C_{26}H_{26}$ “ stimmten. Der Mittelwert<sup>1)</sup> der Analysen von Fraktionen 2 und 5 des sublimierten Kohlenwasserstoffs war:

$C_{26}H_{24}$	Ber. C 92,80	H 7,20%
	Gef. „ 92,53	„ 7,47%

Es ist möglich, dass die jetzt beim Kohlenwasserstoff vom Smp. 215<sup>0</sup> (wie auch beim „ $C_{27}H_{28}$ “ aus Phytosterin, vgl. unten) erhaltenen etwa 0,3% höheren C- und 0,3% niedrigeren H-Werte bedingt sind durch vollständige Befreiung von Spuren von Lösungsmitteln bei der Sublimation.

*Cook, Hewett, Mayneord* und *Roe*<sup>2)</sup> traten schon vor einiger Zeit für die wasserstoffärmeren Formeln der ein übereinstimmendes Spektrum besitzenden Dehydrierungsprodukte (mit 25—27 C-Atomen) der Sterine ein, wonach also die Formel  $C_{25}H_{24}$  in  $C_{25}H_{22}$  und die  $C_{26}H_{26}$  in  $C_{26}H_{24}$  abzuändern wären. Für eine solche Annahme spricht auch der von *Bachmann, Cook, Hewett* und *Iball*<sup>3)</sup> durch Synthese geführte Beweis, dass unserem Dehydrierungsprodukt vom Smp. 275<sup>0</sup> der Cholsäure (vgl. oben), dem das gleiche Spektrum zukommt wie den diskutierten Sterin-Dehydrierungsprodukten, eine wasserstoffärmere Formel, nämlich  $C_{22}H_{16}$ , zukommt, als auf Grund der Analysen zu erwarten gewesen wäre. Bei den Sterinen halten wir die Frage noch nicht für geklärt; es scheinen aber auch uns die wasserstoffärmeren Formeln an Wahrscheinlichkeit gewonnen zu haben.

Man kann also in einwandfreier Weise feststellen, dass *auch unter den von Diels neuerdings geänderten Versuchsbedingungen bei der Dehydrierung von Ergosterin mit Selen der Kohlenwasserstoff „ $C_{26}H_{26.24}$ “ bei weitem als Hauptprodukt gebildet wird.* Die Einheitlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs, in der seinerzeit von uns erhaltenen Form, ist erneut dargetan worden: weder durch Löslichkeit noch durch Flüchtigkeit konnte bisher eine Fraktionierung bewirkt werden.

*Über die Bildung des Kohlenwasserstoffs „ $C_{27}H_{28(26)}$ “ aus Phytosterin.*

Die Fragestellung, ob aus den mit Cholesterin homologen Sterinen auch homologe Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe entstehen, haben wir schon vor einigen Jahren dadurch auf eine breitere Basis

<sup>1)</sup> Es wird ein Mittelwert dreier Analysen angegeben.

<sup>2)</sup> Soc. 1934, 1727.

<sup>3)</sup> Soc. 1936, 54.

gestellt, dass wir die das äthylierte Cholesteringerüst besitzenden Phytosterine dehydrierten<sup>1)</sup>. Wir erhielten dabei, wie zu erwarten war, tatsächlich einen neuen Kohlenwasserstoff (Smp. 204—205°), dessen Absorptionsspektrum mit denen der oben erwähnten homologen übereinstimmte, während das *Debye-Scherrer*-Diagramm<sup>2)</sup> verschieden war. Wir haben diesen Kohlenwasserstoff jetzt einer fraktionierten Sublimation im Hochvakuum unterzogen. Die abgetrennten drei Fraktionen schmolzen bei 205—206°, 205—206° und 204—205°. Der Schmelzpunkt der einzelnen Kryställchen der Fraktionen war auch unter dem Mikroskop sehr scharf. Die Fraktionen 1 und 3 zeigten ein untereinander und mit dem umkrystallisierten Präparat<sup>2)</sup> übereinstimmendes *Debye-Scherrer*-Diagramm. Wir teilen in folgender kleinen Tabelle die Mittelwerte der Analysen des umkrystallisierten<sup>1)</sup> Präparates (4 Analysen) und der Fraktionen 1—3 des sublimierten Produktes (5 Analysen), ferner die beiden im obigen Zusammenhang in Betracht kommenden Formeln mit:

$C_{27}H_{28}$	Ber. C 91,99	H 8,01%
$C_{27}H_{26}$	„ „ 92,52	„ 7,48%
Umkrystall.	Gef. „ 91,87	„ 8,03%
Sublim.	„ „ 92,19	„ 7,77%

Das aus dem sublimierten Kohlenwasserstoff bereitete Keton schmolz bei 204—204,5°. Die Analysen waren (Mittelwert von 2 Bestimmungen):

$C_{27}H_{26}O$	Ber. C 88,48	H 7,15%
$C_{27}H_{24}O$	„ „ 88,96	„ 6,64%
	Gef. „ 88,48	„ 7,03%

Die Analysenwerte des sublimierten Kohlenwasserstoffs sowie der Zusammenhang mit den niederen Homologen, würde auch hier mehr für die wasserstoffärmere Formulierung sprechen.

*Bemerkungen zum Dehydrierungsmechanismus bei der Cholsäure und den Sterinen.*

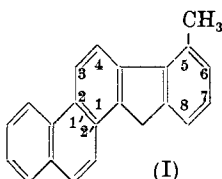
Es steht also fest, dass bei einer etwa 350° nicht wesentlich übersteigenden Dehydrierungstemperatur aus Cholsäure ( $C_{24}$ ), Cholesterin ( $C_{27}$ ), Ergosterin ( $C_{28}$ ) und Phytosterinen ( $C_{29}$ ) Dehydrierungs-Kohlenwasserstoffe erhalten werden, die unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen — wohl der beiden tertiär gebundenen Methylgruppen in Stellung 10 und 13 — und Entstehung eines fünften Ringes (aus der langen Seitenkette) gebildet werden. Diese Kohlenwasserstoffe stellen wahrscheinlich eine homologe Reihe vor und besitzen ein praktisch identisches Absorptionsspektrum. Da durch Arbeiten der *Cook'schen* Schule die Konstitution des Dehydrierungskohlenwasserstoffs  $C_{22}H_{16}$  aus Cholsäure als Methyl-naphtafluoren (I) erkannt wurde, so ist auch für die übrigen Glieder der Reihe das Vorliegen

<sup>1)</sup> Helv. **17**, 221 (1934); **18**, 438 (1935).

<sup>2)</sup> Helv. **17**, 213 (1934), Fig. O, Diagramm d.

dieses oder eines sehr ähnlichen Ringsystems äusserst wahrscheinlich; nur die Verteilung der Seitenketten ist noch unbekannt, sie sollte aber derartig sein, dass im aromatischen Ringsystem für die Methyl- und Äthylgruppe der höhermolekularen Sterine ein Platz vorhanden ist.

Dass es *Diels* jetzt gelungen ist, bei der Dehydrierung von Ergosterin als Nebenreaktion die Abspaltung des 28. C-Atom der Seitenkette nachzuweisen, kann vorläufig keinen Einfluss auf die Ableitung des Dehydrierungsmechanismus haben, da in der Hauptreaktion das 28. C-Atom im Dehydrierungsprodukt erhalten bleibt. Der Grund der teilweisen Abspaltung dieses C-Atoms ist noch nicht klar ersichtlich, es kann aber nicht der gleiche sein, wie bei der Abspaltung der Methylgruppen in den Stellungen 10 und 13<sup>1)</sup>, es sei denn, dass Ergosterin in zwei Richtungen dehydriert wird: als Hauptreaktion Bildung von „C<sub>26</sub>H<sub>26(24)</sub>“ und als Nebenreaktion „C<sub>25</sub>H<sub>24(22)</sub>“.



Wir müssen nochmals auf die Dehydrierung des Ergosterins durch *Diels* und *Karstens* zurückkommen. Sollten diese Forscher seinerzeit, wie *Diels* — allerdings ohne unsere Versuche genau nachgearbeitet zu haben — immer wieder behauptet, wirklich das „C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>“ in den Händen gehabt haben, das nach den damaligen Arbeitsbedingungen aber nicht als Neben-, sondern als Hauptprodukt vorgelegen wäre, so müsste man u. a. in Erwägung ziehen, dass diese Forscher, ähnlich wie bei der relativ glatten Chryseingewinnung, bei einer höheren als der angegebenen Temperatur gearbeitet hatten oder aber, dass deren Dehydrierungsbedingungen aus einem unbekanntem Grunde energischer waren als die bei unseren Arbeiten.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### *Fraktionierte Sublimation des Kohlenwasserstoffs „C<sub>26</sub>H<sub>26(24)</sub>“.*

110 mg des reinen Kohlenwasserstoffs vom Smp. 214—215<sup>0</sup>, von früher ausgeführten Dehydrierungsversuchen herrührend, wurden durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum (0,05 mm)

<sup>1)</sup> Wir haben bei unseren umfangreichen Dehydrierungsarbeiten in einigen Fällen das Entstehen von Homologen aus einem Ausgangskörper beobachtet, so z. B. die Bildung von 2,7-Dimethyl- und 1,2,7-Trimethyl-naphtalin aus den pentacyclischen Triterpenen, und neuerdings (vgl. eine spätere Arbeit) des 1,7-Dimethyl- und des 1,7,8-Trimethyl-phenanthrens aus cyclisiertem Sclaren.

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

bei einer konstant gehaltenen Badtemperatur von 195—197° in fünf ungefähr gleich grosse Fraktionen zerlegt. Die Sublimation wurde in einem Rohr ausgeführt, das in einem Ölbad erhitzt wurde und die Fraktionierung wurde durch sukzessives Hinausziehen des Rohres erreicht.

Alle fünf Fraktionen schmolzen sehr scharf bei 215—215,5°. Bei der Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop sah man alle Kryställchen ausserordentlich scharf und absolut gleichzeitig schmelzen.

Die Fraktionen II und V wurden analysiert. Von den Fraktionen II, IV und V wurden Röntgenaufnahmen nach *Debye-Scherrer* gemacht.

Fraktion II: 3,020; 3,178 mg Subst. gaben 10,25; 10,79 mg CO<sub>2</sub> und 2,01; 2,13 mg H<sub>2</sub>O

„ V: 3,118 mg Subst. gaben 10,57 mg CO<sub>2</sub> und 2,08 mg H<sub>2</sub>O

Fraktion II: Gef. C 92,56; 92,58 H 7,44; 7,50%

„ V: „ „ 92,45 „ 7,47%

Ber. siehe in der Einleitung.

*Fraktionierte Sublimation des Kohlenwasserstoffs „C<sub>27</sub>H<sub>28(26)</sub>“.*

Ein mehrere Jahre altes Präparat (120 mg) des Kohlenwasserstoffs vom Smp. 204—205° wurde durch Sublimieren im Hochvakuum (0,05 mm) bei einer Badtemperatur von 190—192° wie oben, jedoch nur in drei Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen I und II schmolzen scharf bei 205—206°. Fraktion III schmolz bei 204—205° und schien etwas weniger rein zu sein. Wie im Falle des Kohlenwasserstoffs „C<sub>26</sub>H<sub>26(24)</sub>“ beobachtete man auch hier im Mikroskop einen ausserordentlich scharfen Schmelzpunkt. Von den Fraktionen I und III wurden Röntgenaufnahmen nach *Debye-Scherrer* gemacht. Alle drei Fraktionen wurden analysiert.

Fraktion I: 3,354; 2,984 mg Subst. gaben 11,35; 10,11 mg CO<sub>2</sub> und 2,30; 2,03 mg H<sub>2</sub>O

„ II: 2,926 mg Subst. gaben 9,89 mg CO<sub>2</sub> und 2,04 mg H<sub>2</sub>O

„ III: 3,429; 2,540 mg Subst. gaben 11,58; 8,57 mg CO<sub>2</sub> und 2,40; 1,80 mg H<sub>2</sub>O

Fraktion I: Gef. C 92,30; 92,40 H 7,67; 7,61%

„ II: „ „ 92,19 „ 7,77%

„ III: „ „ 92,06; 92,02 „ 7,86; 7,93%

Ber. siehe in der Einleitung.

*Oxydation des Kohlenwasserstoffs „C<sub>26</sub>H<sub>26(24)</sub>“.*

Die Oxydation wurde nach den Angaben von *Diels* und *Stephan*<sup>1)</sup> ausgeführt. 89 mg reines „C<sub>26</sub>H<sub>26(24)</sub>“ wurden in 5,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 0,18 g Natriumbichromat und einigen Tropfen Wasser versetzt und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisierte Oxydationsprodukt abfiltriert. Es stellt ein Gemisch dar, in welchem man neben den gelben Blättchen des Ketons rote Nadelchen eines Chinons und geringe Mengen unveränderten Kohlenwasserstoffs erkennt. Das Chinon liess sich vom

<sup>1)</sup> A. 527, 279 (1937).



Keton durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht abtrennen. Eine ausserordentlich glatte Trennung wurde jedoch erreicht durch Filtration einer benzolischen Lösung der Oxydationsprodukte durch eine Aluminiumoxydsäule. Das rote Chinon wurde quantitativ in schmaler Schicht adsorbiert und aus dem Filtrat erhielt man durch Eindampfen das reine, hellgelbfarbige, in Blättchen krystallisierende Keton. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 175—175,5°. Zur Analyse trocknete man 15 Stunden bei 110° im Hochvakuum.

4,337; 4,480; 4,827 mg Subst. gaben 14,21; 14,67; 15,82 mg CO<sub>2</sub> und 2,56; 2,63 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 89,35; 89,30; 89,37 H 6,60; 6,56%  
Ber. siehe in der Einleitung.

*Oxydation des Kohlenwasserstoffs „C<sub>27</sub>H<sub>28(26)</sub>“.*

77 mg reines „C<sub>27</sub>H<sub>28(26)</sub>“ wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 0,15 g Natrium-bichromat und einigen Tropfen Wasser versetzt und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Das in der Kälte auskrystallisierende Oxydationsprodukt stellt auch in diesem Falle ein Gemisch von gelbem Keton und rotem Chinon dar, das sich durch Krystallisation nicht trennen lässt. Es wurde daher in Benzol gelöst und die Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule filtriert. Die Trennung gelang auch in diesem Falle sehr gut. Aus dem Filtrat wurde das gelbe, in Blättchen krystallisierende Keton erhalten. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 204—204,5°. Zur Analyse trocknete man 15 Stunden bei 110° im Hochvakuum.

5,380; 4,615 mg Subst. gaben 17,48; 14,95 mg CO<sub>2</sub> und 3,35; 2,92 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 88,61; 88,35 H 6,97; 7,08%  
Ber. siehe in der Einleitung.

Die Mikroanalysen sind in unserem Mikrochem. Laboratorium (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) von Dr. H. Gysel ausgeführt worden.

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

154. Molekulare Resonanzsysteme V. Einige neue Phtaleine

von G. Schwarzenbach und M. Brandenberger.

(3. IX. 37.)

I. Anilin-phtalein.

Körper von der Struktur des Phenol-phtaleins, die an Stelle der Hydroxylgruppen andere Gruppen oder Atome (Auxochrome) enthalten, sind nur spärlich untersucht worden. Uns interessierte vor allem das Anilin-phtalein I (4,4'-Diamino-diphenyl-phtalid) im Zusammenhang mit den von uns beschriebenen Sulfon-phtaleinen