

15. Zur Kenntnis der Triterpene.

(43. Mitteilung)¹⁾.

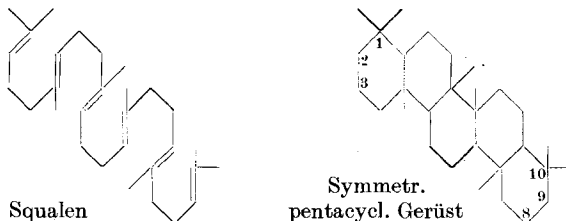
Synthese des 1,10-Dimethyl-picens, des 1,2,8- und des 1,2,10-Trimethyl-picens und des 1,2,9,10-Tetramethyl-picens

von L. Ruzicka und K. Hofmann.

(24. XII. 38.)

Nach einer in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methode²⁾ wurde die Synthese des 1,2,8- (bzw. 3,9,10-) Trimethyl-picens (XV) und des 3,8-Dimethyl-picens durchgeführt³⁾, und nach einem etwas modifizierten Verfahren die Synthese des 1,8-Dimethyl-picens⁴⁾. Der erste und der dritte dieser Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als identisch mit Dehydrierungsprodukten, die, ausgehend von pentacyclischen Triterpenen, erhalten worden waren.

In dieser Abhandlung wird die Synthese des 1,2,8-Trimethyl-picens nochmals beschrieben, und zwar wurde sie aus Gründen einer Kontrolle nach dem modifizierten Verfahren ausgeführt. Das erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit dem früher bereiteten. Das 1,10-Dimethyl-, das 1,2,10-Trimethyl- und das 1,2,9,10-Tetramethyl-picen wurden bereitet, um durch Vergleich mit den aus den Naturprodukten erhaltenen Dehydrierungsprodukten die Möglichkeit des Vorliegens eines „symmetrischen“ Baus bei letzteren einwandfrei zu prüfen. Ein symmetrischer Bau der pentacyclischen Triterpene würde bedeuten, dass sie das gleiche Grundskelett besitzen wie Squalen⁵⁾.



In der folgenden kleinen Tabelle stellen wir die korrigierten Schmelzpunkte der oben erwähnten methylierten Picene zusammen. Es sei betont, dass man scharfe Schmelzpunkte nur dann beobachten kann, wenn sich die Substanzen in evakuierten Schmelzpunktröhren befinden.

¹⁾ 42. Mitteil. Helv. **21**, 1735 (1938).

²⁾ Ruzicka und Hösl, Helv. **17**, 470 (1934).

³⁾ Ruzicka und Mörgeli, Helv. **19**, 377 (1936).

⁴⁾ Ruzicka und Hofmann, Helv. **20**, 1155 (1937).

⁵⁾ Vgl. dazu Helv. **15**, 441 (1932) sowie Helv. **20**, 325 (1937).

1,8- (bzw. 3,10-)Dimethyl-picen: 306°	} Mischprobe: 298°
1,2,8- (bzw. 3,9,10-)Trimethyl-picen: 310°	
1,10-Dimethyl-picen: 380°	} Mischprobe: 370°
1,2,10- (bzw. 1,9,10-)Trimethyl-picen: 380°	
1,2,9,10-Tetramethyl-picen 400°	

Ferner wurden von Hrn. Privatdozent Dr. E. Brandenberger (Mineralog. Institut der E. T. H.) die *Debye-Scherrer*-Diagramme aller dieser methylierten Picene aufgenommen und in der beigegebenen Fig. 1¹⁾ graphisch dargestellt. Es ergibt sich daraus, dass sich das 1,8-Dimethyl-picen deutlich von den anderen untersuchten Produkten unterscheidet. Ebenso unterscheiden sich auch die Interferenzen des 1,10-Dimethyl-, des 3,9,10-Trimethyl- und des 1,2,9,10-Tetramethyl-picens voneinander in typischer Weise, wenn auch gewisse Ähnlichkeiten unverkennbar sind. Auffallend ist die sehr weitgehende Übereinstimmung, welche zwischen den Diagrammen des 1,10-Dimethyl- und des 1,2,10-Trimethyl-picens herrscht: in den stärksten Interferenzen mit kleinen Beugungswinkeln sind die Diagramme praktisch identisch, einzig im Fehlen vieler schwächerer Interferenzen des 1,10-Dimethyl-picens in der Aufnahme des 1,2,10-Trimethyl-picens und in einigen Interferenzen mit mittleren Beugungswinkeln bestehen charakteristische Unterschiede. Da diese beiden Kohlenwasserstoffe auch den gleichen Schmelzpunkt aufweisen,

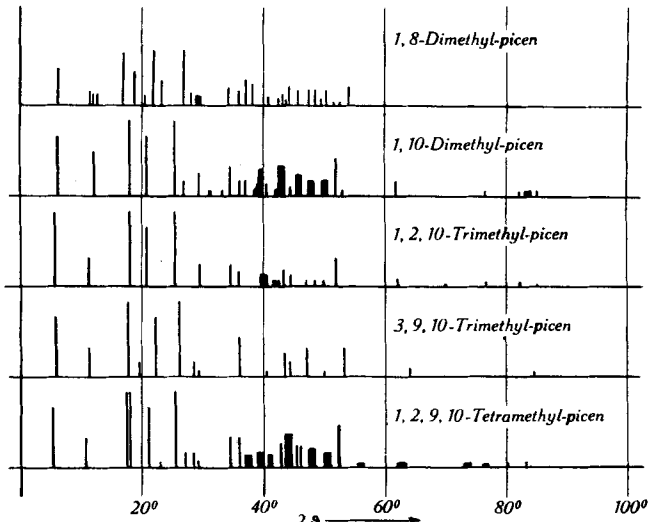


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Diagramme.

¹⁾ Das Diagramm des 1,8-Dimethyl-picens wurde schon in *Helv.* **20**, 1157 (1937), veröffentlicht und für Aufnahme in die hier beigelegte Figur in den jetzigen gegenüber früher etwas zusammengedrängten Masstab umgezeichnet. Die Aufnahmen wurden mit Cu K_α-Strahlung durchgeführt.

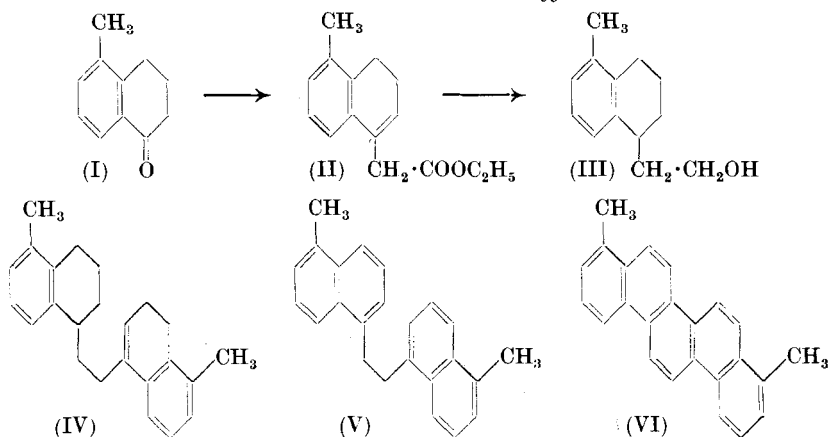
wurden die Synthesen derselben zweimal durchgeführt, beginnend mit unabhängig hergestelltem Ausgangsmaterial; das Ergebnis war aber das gleiche. Die kleinen Unterschiede in den Diagrammen und besonders auch die Schmelzpunkterniedrigung sind doch beweisend, dass wirklich verschiedene Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Als hauptsächlichstes Resultat dieser Untersuchung sei hervorgehoben, dass sich das Dehydrierungs-Picen der pentacyclischen Triterpene, das 1,8-Dimethyl-picen, mit voller Sicherheit von den homologen Picenen unterscheiden lässt, die beim Vorliegen eines symmetrisch gebauten Kohlenstoffgerüsts als Dehydrierungsprodukte entstehen würden.

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Synthese des 1,10-Dimethyl-picens (VI).

Mitbearbeitet von E. Hardegger.



(5-Methyl-3,4-dihydro-naphthyl-1)-essigsäure-äthylester (II).

30 g 5-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin²⁾ (I), gelöst in 150 cm³ wasserfreiem Benzol, wurden mit 30 g aktiviertem Zinkgries versetzt, die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt und 75 g Bromessigester zutropfen gelassen. Nachdem aller Bromessigester zugegeben war, erwärmte man noch 2 Stunden zum schwachen Sieden, zersetzte hierauf mit Eis und verdünnter Salzsäure und arbeitete in üblicher Weise auf. Das Reaktionsprodukt erwärmte man zur Wasserabspaltung 30 Minuten mit ein paar Körnchen Jod auf 180° und destillierte im Hochvakuum. Man erhielt 31 g des gesuchten Esters als gelbes bei 122—128° (0,1 mm) siedendes Öl).

¹⁾ Die Schmelzpunkte, mit Ausnahme jener der homologen Picene, sind nicht korrigiert.

²⁾ Helv. **20**, 1161 (1937); Soc. **1930**, 425.

β -(5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-1)-äthyl-
alkohol (III).

31 g obigen Esters wurden in 350 cm³ absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung zu 95 g sauber geschälten Natriumstücken zu laufen gelassen. Nachdem die anfangs sehr heftige Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurden zur vollständigen Lösung des Natriums noch 300 cm³ Alkohol zugegeben und hierauf der nicht reduzierte Ester durch Zugeben von 200 cm³ Wasser und einstündiges Kochen unter Rückfluss verseift. Der Alkohol wurde hierauf mit Wasserdampf abgeblasen und der wässrige Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende farblose Öl im Hochvakuum destilliert. Man gewinnt auf diese Weise 21 g des gesuchten Alkohols als farbloses, dickflüssiges, bei 107—109° (0,1 mm) siedendes Öl.

Der aus dem Alkohol bereitet 3,5-Dinitro-benzoesäure-ester krystallisierte aus Benzin in weissen Kügelchen, die bei 91—92° schmolzen.

4,848 mg Subst. gaben 11,05 mg CO₂ und 2,40 mg H₂O
 $C_{20}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 62,49 H 5,24%
 Gef. „ 62,16 „ 5,54%

β -(5-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthyl-1)-äthyl-
bromid.

13 g obigen Alkohols wurden mit 150 g einer Eisessiglösung versetzt, die 33% Bromwasserstoffsäure enthielt, und im Einschussrohr 5 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten liessen sich 14 g Bromid als dünnes bei 96—97° (0,1 mm) siedendes Öl gewinnen.

α , β -Di-(5-methyl-naphthyl-1)-äthan (V).

Zu einer *Grignard*'schen Lösung, die aus 14,3 g obigen Bromids und 2,8 g Magnesiumspänen in 140 cm³ trockenem Äther bereitet worden war, liess man 9,5 g 5-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (I) in 100 cm³ Äther zutropfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das gewonnene, bei 176—178° (0,1 mm) siedende, hochviskose Öl (IV) wurde zur Dehydrierung mit 1,5 g fein pulverisierter Palladiumkohle 3 Stunden auf 320—330° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit Benzol extrahiert und von der Palladiumkohle abfiltriert. Das nach dem Verdampfen des Benzols gewonnene Öl erstarrte krystallinisch und die Krystalle wurden durch Waschen mit Pentan von anhaftenden Schmierstoffen befreit. Zur weiteren Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff mehrmals aus Isopropylalkohol umkrystallisiert und aus diesem Lösungs-

mittel in blaufluoreszierenden, nach vorherigem Sintern bei 115 bis 117° schmelzenden Nadeln gewonnen.

3,503 mg Subst. gaben 11,91 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O

C ₂₄ H ₂₂	Ber. C 92,86	H 7,14%
	Gef. „ 92,72	„ 7,28%

1,10-Dimethyl-picen (VI).

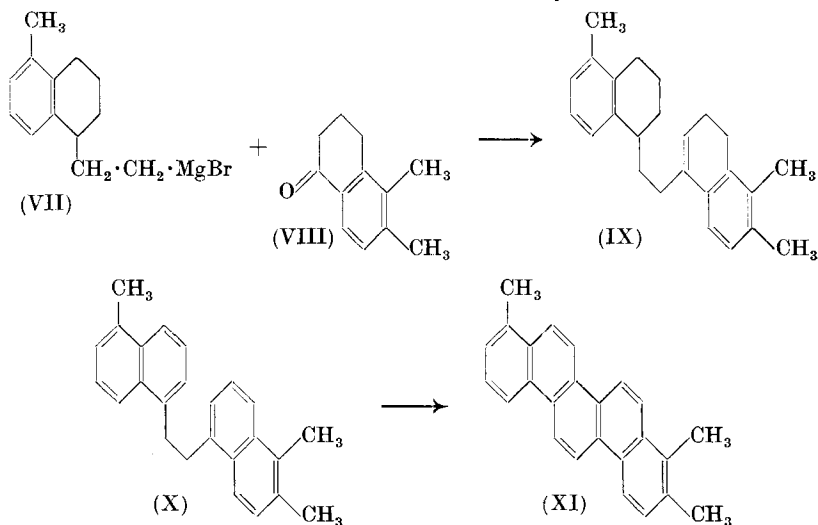
1,2 g gereinigtes Dinaphthyl-äthan V wurden in 10 cm³ Schwefelkohlenstoff mit 2,4 g Aluminiumchlorid 3 Tage geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde in der schon früher¹⁾ beschriebenen Weise aufgearbeitet und daraus durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus reinstem Pyridin das 1,10-Dimethyl-picen in Form von blau fluoreszierenden Blättchen vom scharfen Smp. 380—381° (korr.) isoliert.

3,778 mg Subst. gaben 13,02 mg CO₂ und 2,06 mg H₂O

C ₂₄ H ₁₈	Ber. C 94,08	H 5,92%
	Gef. „ 93,98	„ 6,10%

B. Synthese des 1,2,10-Trimethyl-picens (XI).

Mitbearbeitet von Frl. G. Hoepe.



α -(5-Methyl-naphthyl-1)- β -(5,6-dimethyl-naphthyl-1)-äthan (X).

Eine Grignard'sche Lösung, die aus 0,4 g Magnesiumspänen und 2,4 g β -(5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl-1)-äthyl-bromid (VII) in 30 cm³ trockenem Äther bereitet worden war, versetzte man mit einer Lösung von 2 g 5,6-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin²⁾ (VIII) in 10 cm³ Äther. Nach 12-stündigem Stehen bei

¹⁾ Helv. **20**, 1162 (1937).

²⁾ Helv. **19**, 383 (1936).

Zimmertemperatur wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert. Man gewann beim Destillieren 1,8 g zähflüssiges Öl (IX) vom Siedepunkt ca. 200° (0,1 mm), das mit 0,5 g Palladiumkohle bei 320—330° dehydriert wurde. Der Kohlenwasserstoff (X) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Isopropylalkohol in Nadelchen vom Smp. 128—129° gewonnen.

4,960 mg Subst. gaben 16,83 mg CO₂ und 3,32 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₄	Ber. C 92,56	H 7,46%
Gef. „	92,53	„ 7,49%

1, 2, 10-Trimethyl-picen (XI).

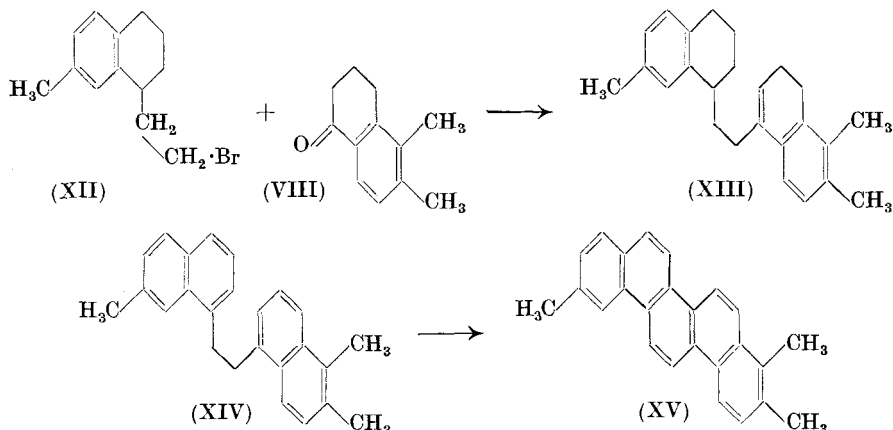
1 g gereinigtes Trimethyl-dinaphthyl-äthan (X) wurde in üblicher Weise mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung cyclisiert. Das gewonnene reine Trimethyl-picen krystallisiert aus Pyridin in Blättchen, die scharf bei 380—381° (korr.) schmolzen. Gemischt mit 1,10-Dimethyl-picen wurde eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 10° beobachtet.

3,029 mg Subst. gaben 10,42 mg CO₂ und 1,69 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₀	Ber. C 93,71	H 6,29%
Gef. „	93,81	„ 6,24%

C. Synthese des 1,2,8-Trimethyl-picens¹⁾ (XV).

Mitbearbeitet von A. Marxer.



α -(7-Methyl-naphthyl-1)- β -(5,6-dimethyl-naphthyl-1)-äthan (XIV).

Eine Grignard-Lösung, die aus 10,4 g β -(7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthyl-1)-äthyl-bromid²⁾ (XII) und 2,0 g Magnesiumspänen in 130 cm³ Äther bereitet worden war, versetzte man mit einer Lösung von 7,2 g 5,6-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naph-

¹⁾ Helv. 19, 384 (1936).

²⁾ Helv. 20, 1160 (1937).

thalin¹⁾ (VIII) in 60 cm³ Äther. Nach 12-stündigem Stehen wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und das bei 183—184° (0,05 mm) siedende Reaktionsprodukt (XIII) mit Palladiumkohle dehydriert. Das Trimethyl-dinaphthyl-äthan (XIV) wurde durch Adsorption an Tonerde (standardisiert nach *Brockmann*) und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Der reine Kohlenwasserstoff krystallisierte in gut ausgebildeten, stark fluoreszierenden Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 107—110° schmolzen.

3,620 mg Subst. gaben 12,30 mg CO₂ und 2,43 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₄	Ber. C 92,54	H 7,46%
Gef. „	92,66	„ 7,51%

1, 2, 8-Trimethyl-picen (XV).

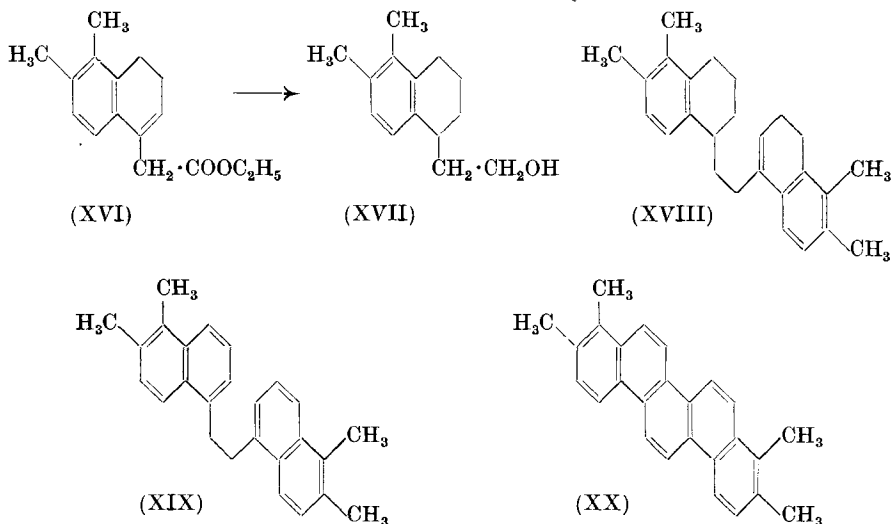
Das aus dem Trimethyl-dinaphthyl-äthan (XIV) in üblicher Weise bereiteete Trimethyl-picen krystallisierte aus Pyridin in blau fluoreszierenden Blättchen, die scharf bei 309—310° (korr.) schmolzen.

3,762 mg Subst. gaben 12,92 mg CO₂ und 2,17 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₀	Ber. C 93,71	H 6,29%
Gef. „	93,65	„ 6,45%

D. Synthese des 1,2,9,10-Tetramethyl-picens (XX).

Mitbearbeitet von J. Frey.



(5, 6-Dimethyl-3, 4-dihydro-naphthyl-1)-essigsäure-äthylester (XVI).

10 g 5,6-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin²⁾ (VIII) wurden in 50 cm³ trockenem Benzol mit 10 g aktiviertem Zinkgries

¹⁾ Helv. 19, 383 (1936).

²⁾ Helv. 19, 383 (1936).

und 25 g Bromessigester zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufarbeiten wurde durch Erwärmen mit etwas Jod Wasser abgespalten und im Hochvakuum destilliert. Man gewann auf diese Weise 10 g des gesuchten Esters als gelbes, bei 105—110° (0,1 mm) siedendes Öl.

β -(5, 6-Dimethyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthyl-1)-äthylalkohol (XVII).

10 g obigen Esters wurden mit Natrium in absolutem Alkohol reduziert. Man gewann nach dem Destillieren im Hochvakuum 6 g des gesuchten Alkohols als dickflüssiges, bei 128—132° (0,02 mm) siedendes Öl.

3,752 mg Subst. gaben 11,32 mg CO₂ und 3,27 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O	Ber. C 82,30	H 9,87%
	Gef. „ 82,28	„ 9,75%

β -(5, 6-Dimethyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthyl-1)-äthyl-bromid.

6 g obigen Alkohols wurden mit 50 cm³ einer Eisessiglösung versetzt, die 33 % Bromwasserstoffsäure enthielt, und im Einschlussrohr 5 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten gewann man 6,5 g des gesuchten Bromids als dünnflüssiges bei 130—133° (0,1 mm) siedendes Öl.

3,723 mg Subst. gaben 8,57 mg CO₂ und 2,45 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₉ Br	Ber. C 62,92	H 7,17%
	Gef. „ 62,77	„ 7,36%

α, β -Di-(5, 6-dimethyl-naphthyl-1)-äthan (XIX).

Eine *Grignard'sche* Lösung, die aus 5 g obigen Bromids und 1 g Magnesiumspänen in 60 cm³ Äther bereitet worden war, versetzte man mit einer Lösung von 4 g 5, 6-Dimethyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin¹⁾ (VIII) in 20 cm³ Äther. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert. Das bei 205—210° (0,05 mm) übergehende Produkt (XVIII) wurde mit Palladiumkohle dehydriert und durch Destillation im Hochvakuum, Adsorption an Aluminiumoxyd und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Der reine Kohlenwasserstoff krystallisierte in Nadeln, die bei 163—165° schmolzen.

4,504 mg Subst. gaben 15,15 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O

C ₂₆ H ₂₆	Ber. C 92,26	H 7,74%
	Gef. „ 91,73	„ 7,65%

1, 2, 9, 10-Tetramethyl-picen (XX).

1 g gereinigtes Tetramethyl-dinaphthyl-äthan (XIX) wurde in üblicher Weise mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung

¹⁾ Helv. 19, 383 (1936).

cyclisiert und aufgearbeitet. Das reine Tetramethyl-picen kristallisierte aus Pyridin in Blättchen, die bei 400—401° (korr.) schmolzen.

4,500 mg Subst. gaben 15,38 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O

C₂₈H₂₂ Ber. C 93,37 H 6,63%
 Gef. „ 93,20 „ 6,42%

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochem. Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

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

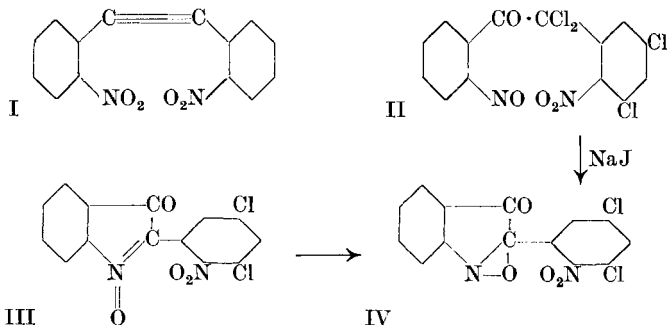
16. Darstellung eines chlorhaltigen Küpenfarbstoffs aus o, o'-Dinitro-tolan.

(37. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Hans Zaeslin.

(27. XII. 38.)

Vor kurzem wurde gezeigt²⁾, dass o, o'-Dinitro-tolan (I) bei Einwirkung einer kalten Lösung von Chlor in Chloroform in eine grüne kristallisierte Substanz übergeht, die sich als 2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitroso-benzil-dichlorid der Formel II erwies. Die Reaktion kommt durch unsymmetrische Addition einer Molekel Chlor an das eine Kohlenstoffatom der Acetylenbindung und Übergang eines Sauerstoffatoms von einer o-Nitrogruppe an das andere ungesättigte Kohlenstoffatom zustande. Zugleich treten zwei Choratome als Substituenten in den einen Kern.



Die grüne Substanz (II) gibt nun eine sehr charakteristische und nahezu quantitativ verlaufende Reaktion mit Natriumjodid in Aceton, wobei zwei Atome Jod frei werden.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **21**, 1084 (1938).

²⁾ P. Ruggli, H. Zaeslin und F. Lang, Helv. **21**, 1240 (1938).