

151. Zur Kenntnis der Diterpene.

(43. Mitteilung¹⁾).

Über die Lage der Doppelbindungen der Lävo-pimarsäure

von L. Ruzicka und St. Kaufmann.

(17. IX. 40.)

Das Ausgangsprodukt der vorliegenden Untersuchung war der schon beschriebene²⁾ Trimethylester $C_{27}H_{40}O_6$ des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Lävo-pimarsäure bzw. Abietinsäure³⁾. Durch Bestimmung der Mol.-Refraktion konnte seinerzeit erwartungsgemäss die Anwesenheit einer Doppelbindung in dieser Verbindung festgestellt werden. Inzwischen haben wir beobachtet, dass der Trimethylester, im Gegensatz zum Additionsprodukt selbst bzw. seinem Monomethylester, mit Tetranitro-methan eine deutliche Gelbfärbung gibt. Die somit auch qualitativ nachweisbare Doppelbindung ist jedoch sehr stark gehindert, da sie weder im Addukt mit intakter Anhydrid-Gruppe, noch in dem daraus herstellbaren Trimethylester katalytisch hydrierbar ist.

Die grosse Leichtigkeit, mit der schon bei Raumtemperatur die Bildung eines Additionsproduktes aus Lävo-pimarsäure und Maleinsäure-anhydrid stattfindet³⁾, liess die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, dass vorgängig der Addition keine Verlagerung des an sich sehr labilen Doppelbindungssystems der Lävo-pimarsäure stattfindet. Diese Harzsäure wird bekanntlich in Lösung schon beim Erhitzen auf 80° isomerisiert⁴⁾. Es war somit denkbar, dass man durch Aufklärung der Konstitution dieses Additionsproduktes einen Anhaltspunkt über die noch nicht genau gesicherte Lage der Doppelbindungen der Lävo-pimarsäure erhalten könnte. Die unter diesem Gesichtspunkt ausgeführten Versuche zum Abbau des Monomethylesters des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Lävo-pimarsäure mit Ozon hatten seinerzeit zur Isolierung einer Verbindung $C_{25}H_{34}O_8$ geführt⁵⁾; daneben entstehen, wie inzwischen festgestellt werden konnte⁶⁾, noch andere krystallisierte Oxydationsprodukte. Zu sicheren Schlüssen über die Konstitution des Additions-

¹⁾ 42. Mitt. Helv. **23**, 355 (1940).

²⁾ L. Ruzicka, P. J. Ankersmit und B. Frank, Helv. **15**, 1289 (1932).

³⁾ L. Ruzicka und R. G. R. Bacon, Chem. and Industry **55**, 546 (1936); Helv. **20**, 1542 (1937). Die erst oberhalb 100° ausführbare Addition von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure verläuft unter Umlagerung und Bildung des entspr. Lävo-pimarsäure-Adduktes.

⁴⁾ Vgl. besonders G. Dupont, Bl. [4] **29**, 718, 727 (1921); **39**, 1029 (1926).

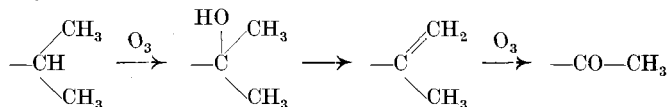
⁵⁾ Helv. **16**, 169 (1933); **21**, 583 (1938).

⁶⁾ L. Ruzicka und W. A. LaLande jr., Helv. **23**, 1357 (1940).

produktes führten diese Versuche jedoch nicht. Wie im Nachfolgenden dargelegt werden soll, verläuft hingegen die Einwirkung von Ozon auf den Trimethylester des Additionsproduktes in einer klar deutbaren Weise, die uns einen Rückschluss auf die Lage der Doppelbindungen der Lävopimarsäure erlaubt hat.

Die Ozonisation des Trimethylesters wurde bei Zimmertemperatur in Eisessig ausgeführt. Nach Abtrennung geringer Mengen amorpher Säuren gelang es, aus dem Gemisch der neutralen Reaktionsprodukte zwei krystallisierte Verbindungen in guter Ausbeute zu isolieren. Die eine hat sich als einfach ungesättigter Keto-tricarbonester $C_{26}H_{36}O_7$ (Smp. 168—169°) erwiesen, in der anderen liegt ein zweifach ungesättigter Tricarbonester $C_{27}H_{38}O_6$ (Smp. 124—126°) vor, der mit Tetranitromethan, im Gegensatz zum Ketoester, eine starke Gelbfärbung gibt.

Die katalytische Hydrierung des zweifach ungesättigten Esters mit Platinoxid in Eisessig verläuft unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff und Bildung des Ausgangsproduktes¹⁾, von dem es sich somit, wie schon aus der Bruttoformel hervorgeht, nur durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Da ferner der Keto-tricarbonester unter Verlust einer Methylengruppe entstanden sein muss, war es wahrscheinlich, dass die Ozonisation im vorliegenden Falle einen ungewöhnlichen Verlauf nimmt. Die nächstliegende Erklärung besteht in der Annahme des Eintritts eines Hydroxyls in die Isopropyl-Gruppe; das entstehende tertiäre Carbinol spaltet schon während der Ozonisation Wasser ab, worauf an der so gebildeten Isopropenyl-Gruppe die weitere Einwirkung des Ozons einsetzen kann, unter Abbau zu einer Acetyl-Gruppe. Die im Trimethylester des Additionsproduktes ursprünglich enthaltene stark gehinderte Doppelbindung wird somit vom Ozon nicht angegriffen.



Die Aufklärung der Konstitution des Keto-tricarbonesters war für die Festlegung der Doppelbindung im Addukt und somit auch indirekt für die Feststellung der Lage der Doppelbindungen in der Lävopimarsäure von entscheidender Bedeutung. Die Aufnahme des Ultraviolett-Absorptionsspektrums des Keto-esters ergab nun in eindeutiger Weise, dass in ihm ein α, β -ungesättigtes Keton vorliegen muss (vgl. Fig. A, Kurve 1). Die im Addukt ursprünglich enthaltene Doppelbindung befindet sich somit in Konjugation zur Carbonylgruppe des Abbauprodukts. Dass sich dieses Carbonyl,

¹⁾ Daraus ergibt sich, dass die weiter unten diskutierte Wanderung der ursprünglichen Doppelbindung im Produkte nicht in Frage kommt.

gemäss dem oben angeführten Schema, nicht in einem Ring, sondern tatsächlich in der Seitenkette befindet, konnten wir durch Abbau des Keto-tricarbonesters $C_{26}H_{37}O_7$ mit Bromlauge in alkalischer Lösung sicherstellen. Dabei entsteht unter Verseifung zweier Estergruppen und Bildung von Bromoform ein Tetracarbonsäure-mono-methylester¹⁾ $C_{23}H_{30}O_8$, dessen Analyse auch nach sorgfältigstem Trocknen auf ein Halbhydrat stimmte. Durch vollständige Veresterung mit Diazomethan erhält man jedoch daraus einen gut kristallisierten Tetramethylester vom Smp. 152—152°, dessen Analyse die erwartete Bruttoformel $C_{26}H_{36}O_8$ ergibt.

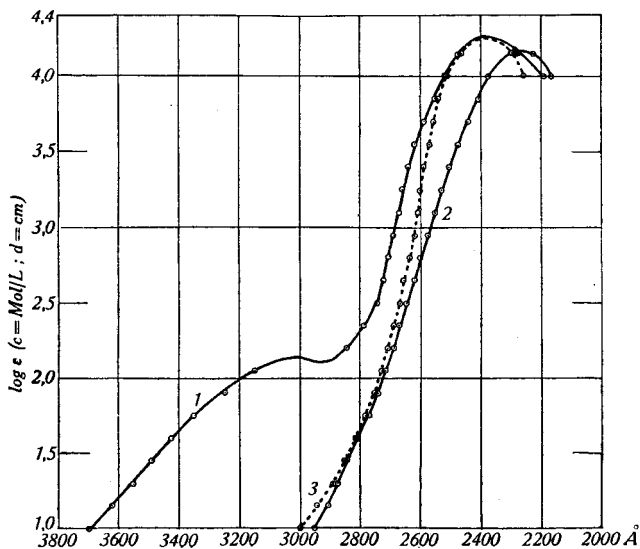


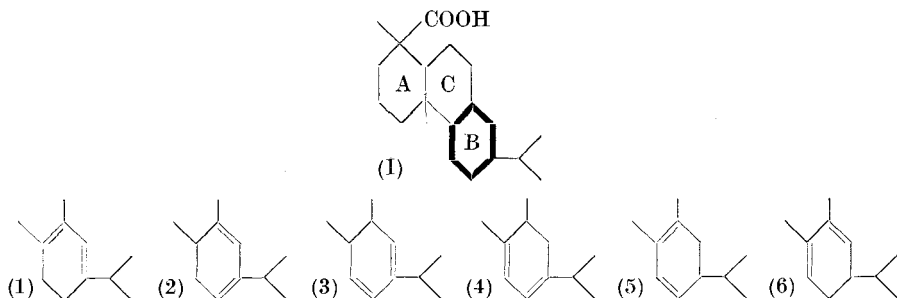
Fig. A²).

Erwartungsgemäss weist das U.V.-Absorptionsspektrum des aus dem Methyl-keton gewonnenen Tetracarbonsäure-mono-methylesters die für α, β -ungesättigte Säuren charakteristische Bande mit einem Maximum ($\log \epsilon = 4,18$) bei 2270 Å auf (vgl. Fig. A, Kurve 2). Wir haben ferner auch das U.V.-Absorptionsspektrum des zweiten Ozonisationsproduktes, des zweifach ungesättigten Tricarbonesters $C_{27}H_{38}O_6$, aufgenommen. Es weist in Übereinstimmung mit dem oben angedeuteten Ozonisationsschema die für zwei konjugierte Doppelbindungen charakteristische Bande mit einem Maximum ($\log \epsilon = 4,25$) bei 2400 Å auf. (Vgl. Fig. A, Kurve 3.)

1) Es ist darin wohl die dem Carboxyl der Abietinsäure entsprechende Estergruppe unverseift geblieben.

2) Die Absorptionsspektren sind von Frl. Dr. Pfanner, unter Verwendung alkoholischer Lösungen, aufgenommen worden.

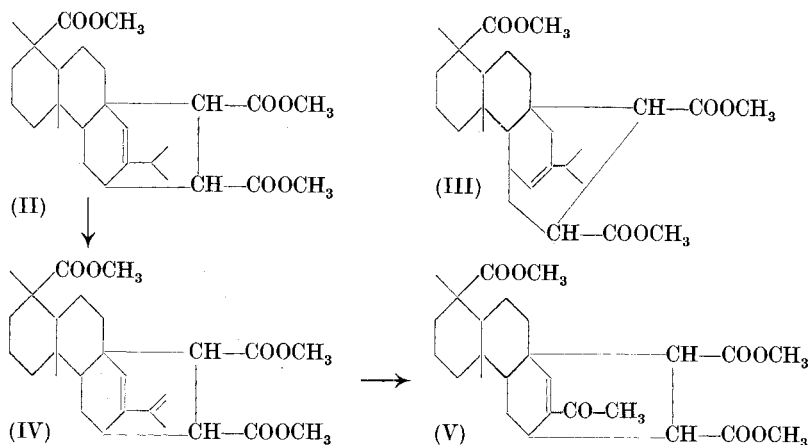
Auf Grund der beschriebenen Versuchsergebnisse ist es jetzt möglich, über die Lage der Doppelbindungen der Lävopimarsäure einige genauere Aussagen zu machen. Bisher stand nur fest, dass sie sich im Ring B und zwar in Konjugation zu einander befinden müssen (vgl. Formel I, dick ausgezogene Bindungen). Sechs verschiedene Lagen, die wir durch die Teilformeln (1)—(6) veranschaulichen wollen, wären *a priori* in Frage gekommen.



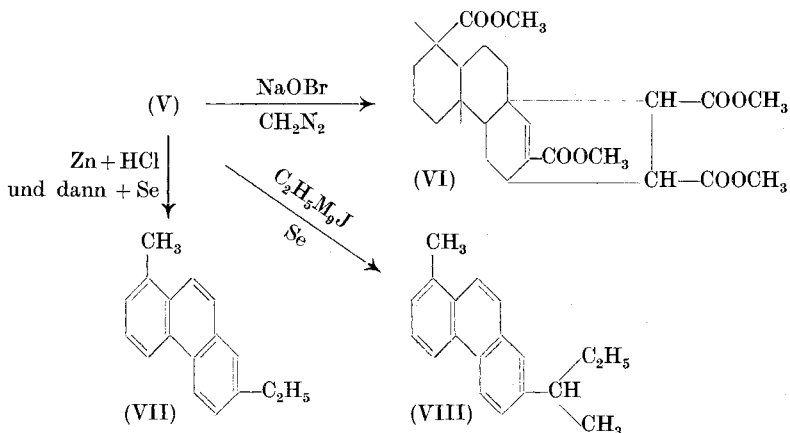
Die oben geschilderten Versuchsergebnisse verlangen aber, dass die Doppelbindung im Additionsprodukt von Lävopimarsäure an Maleinsäure-anhydrid von dem die Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatom ausgeht. An sich wäre es auch denkbar gewesen, dass die Doppelbindung um 1 Kohlenstoff weiter entfernt hätte liegen können und erst durch eine Wanderung in Konjugation zur Acetylgruppe bzw. der extracyclischen Doppelbindung des Isopropenyls gelangt wäre. Solch ein Fall (entsprechend den Teilformeln 1 und 4) kommt jedoch nicht in Frage, da bei der erwähnten katalytischen Hydrierung des zweifach ungesättigten Esters das Ausgangsprodukt entsteht¹⁾. Da eine Wanderung aus einer noch weiter entfernten Lage über 2 C-Atome hinweg aus dem gleichen Grunde nicht diskutierbar ist, so fallen auch die beiden Varianten (5) und (6) ausser Betracht. Die Teilformeln (1) und (4) sind ausserdem ausgeschlossen, weil bei den daraus sich ableitenden Addukten die Doppelbindung durch ein quaternäres Kohlenstoffatom von der Isopropylgruppe getrennt ist, also eine Wanderung an die Isopropylgruppe aus diesem Grunde ohne Umlagerung nicht möglich ist. Es folgt daher, dass nur eine im Sinne der Teilformeln (2) und (3) konstituierte Lävopimarsäure unsern Versuchsergebnissen gerecht wird.

Für den Trimethylester des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Lävopimarsäure kämen somit die Formeln II und III in Frage. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen zwei Formeln ist zur Zeit noch nicht möglich. Wir möchten jedoch wegen der leichten Isomerisierbarkeit der Lävopimarsäure zu Abietinsäure (XI) Formel II den Vorzug geben (vgl. darüber weiter unten).

¹⁾ Vgl. Anm. 1 auf S. 1347.



Dem bei der Ozonisation des Trimethylester II gebildeten zweifach ungesättigten Tricarboxylater $C_{27}H_{38}O_6$ käme dann die Formel IV und dem Keto-tricarboxylater $C_{26}H_{36}O_7$ Formel V zu. Formel VI entspräche dem Tetramethylester der bei der Oxydation von V mit Bromlauge entstehenden Säure.



Zur Stützung der Konstitution des Keto-tricarboxylaters V haben wir noch eine Reihe weiterer Versuche ausgeführt, die nachstehend kurz beschrieben werden sollen.

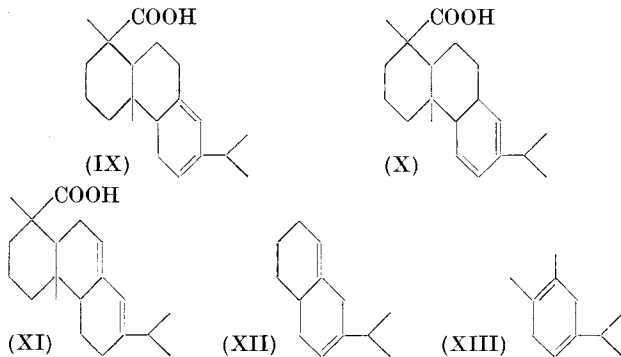
Durch partielle Verseifung mit 0,05-n. alkoholischer Kalilauge wird eine der drei Estergruppen in V verseift; man erhält einen sauren Dimethylester $C_{25}H_{34}O_7$ vom Smp. 226—228°. Wir können vorläufig noch nicht sagen, welche der zwei sekundären Estergruppen dabei verseift wird.

Die katalytische Hydrierung des Keto-tricarboxylaters V mit Platinoxid in Eisessig ergibt ein Gemisch, aus welchem man den entsprechenden Oxy-tricarboxylater $C_{26}H_{38}O_7$ vom Smp. 128—129°

isolieren kann. In dieser Verbindung lässt sich die Doppelbindung durch Tetranitro-methan nachweisen, da sie nicht mehr einem Carbonyl benachbart ist.

Wir haben ferner den Keto-tricarbonester V nach *Clemmensen* reduziert und das entstandene ölige Reduktionsprodukt mit Selen dehydriert. Es wird dabei ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$ vom Smp. 86—87° gebildet, in welchem das noch unbekannte 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren (VII) vorliegen müsste, wenn bei den durchgeführten Umsetzungen keine Umlagerungen vorgekommen sind. Die Bildung eines solchen Phenanthren-Derivates wäre zu erwarten, da *Arbusow*¹⁾ bei der Dehydrierung des Anlagerungsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure (bzw. Lävopimarsäure) Reten erhalten hat.

Die Umsetzung des Keto-tricarbonesters V mit einem grossen Überschuss von Äthyl-magnesium-jodid und die nachfolgende Dehydrierung des entstandenen Reaktionsproduktes²⁾ mit Selen ergab dementsprechend einen Phenanthren-Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{20}$ vom Smp. 60—62°, in welchem das ebenfalls noch unbekannte 1-Methyl-7-sek.butyl-phenanthren (VIII) vorliegen sollte. Wir sind z. Zt. mit der synthetischen Herstellung dieser Verbindung sowie auch des 1-Methyl-7-äthyl-phenanthrens beschäftigt, um die Konstitution der beiden Dehydrierungsprodukte vollständig sicher zu stellen.



Zusammenfassend kann man sagen, dass auf Grund der beschriebenen Versuchsergebnisse für die Lage der Doppelbindungen der Lävopimarsäure noch zwei Möglichkeiten vorhanden sind, die durch die Formeln IX und X wiedergegeben werden. Die von *Fieser*³⁾ und auch von unserer Seite⁴⁾ für Lävopimarsäure in Betracht gezogene Konstitution mit einer im Sinne der Teilformel (1) angeordneten Lage der Doppelbindungen ist dagegen nicht mehr möglich. Die letztere Teilformel schien früher deswegen naheliegend zu sein,

¹⁾ J. allg. Chem. (U.S.S.R.) **2**, 806 (1932); C. **1933**, II, 1192.

²⁾ Die vorhandenen Estergruppen reagieren ebenfalls mit dem Äthyl-magnesium-jodid, was aber bei der Dehydrierung nicht stört.

³⁾ Am. Soc. **60**, 159 (1938).

⁴⁾ Helv. **21**, 583 (1938).

weil der so überaus leicht verlaufende Übergang der Lävopimarsäure in Abietinsäure (XI) in diesem Falle nur in der Verschiebung einer Doppelbindung bestanden hätte. Gerade im Hinblick auf die Bildung der Abietinsäure aus Lävopimarsäure dürfte jetzt Formel IX für die Lävopimarsäure der Formel X unbedingt vorzuziehen sein, da bei Annahme der letztern jede der beiden Doppelbindungen um zwei Kohlenstoffatome wandern müsste, was uns ausserordentlich unwahrscheinlich erscheint. Die Formel IX der Lävopimarsäure ist aber auch noch aus einem andern Grunde befriedigender als die früher angenommene (1), denn sie erklärt besser als jene das Vorliegen von Zwischenprodukten beim Übergang in die Abietinsäure¹⁾; diesen könnten die Formeln XII, XIII oder 1 zukommen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾.

Ozonisation des Trimethylesters aus dem Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäure.

20 g Trimethylester vom Smp. 103⁰³⁾ werden in 150 cm³ Eisessig gelöst und 40 Stunden bei Zimmertemperatur ozonisiert. Die Lösung färbt sich gelbgrün. Nach Zusatz von etwa 10 cm³ Wasser wird die Lösung im Vakuum bei Wassertemperatur zur Trockene eingedampft. Der gelbliche, ölige Rückstand wird in viel Äther aufgenommen und die ätherische Lösung unter Zusatz von Eis mit verdünnter Natronlauge erschöpfend ausgezogen. Die aus dem Lauge-Auszug erhältlichen sauren Produkte sind ölig; ihre nähere Untersuchung steht noch aus. Der neutrale Anteil der Ozonisationsprodukte wird nach Waschen und Trocknen der Ätherlösung durch Eindampfen derselben gewonnen (17,1 g). Schon beim Einengen der Lösung fällt ein in Äther schwer löslicher Keto-tricarbonester teilweise aus. Seine Isolierung geschieht aber aus dem Gemisch der neutralen Ozonisationsprodukte zweckmässiger wie folgt:

A. Keto-tricarbonester C₂₆H₃₆O₇.

5 g des Gemisches werden in 50 cm³ Methanol mit 1½ cm³ Eisessig und 2 g Reagens T von *Girard*⁴⁾ eine Stunde gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 3 g des Keto-tricarbonesters, der bereits in rohem Zustande krystallisiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol ist das Produkt rein und schmilzt bei 168—169°. Gut ausgebildete, viereckige Tafeln. Der Schmelzpunkt lässt sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöhen.

¹⁾ *G. Dupont*, l. c.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Der in *Helv.* **15**, 1289 (1932) angegebene Smp. 113° für den Trimethylester konnte jetzt auch bei den reinsten Präparaten nicht erreicht werden; es muss sich bei der früheren Angabe wahrscheinlich um ein Versehen handeln.

⁴⁾ *Helv.* **19**, 1095 (1936).

Zur Analyse wird bei 100° 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,652; 3,458; 3,690 mg Subst. gaben 9,06; 8,60; 9,195 mg CO₂ und
2,55; 2,44; 2,646 mg H₂O

3,579 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*
6,999 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃.

C ₂₆ H ₃₆ O ₇	Ber. C 67,80;	H 7,88	3 OCH ₃ 20,22%
	Gef. ,, 67,70; 67,87; 68,00	„ 7,81; 7,90; 8,02	„ 20,22%

Oxim. 100 mg Keto-tricarbonester werden mit Hydroxylamin-acetat (bereitet aus 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 200 mg Natriumacetat) in 5 cm³ Methanol 2 Stunden gekocht. Nach Zusatz von Wasser fällt das Oxim in schönen, drusenförmig angeordneten Krystallen aus. Zur Analyse wird aus Methanol-Wasser umkrystallisiert und bei 100° 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Smp. 174—176°.

3,510; 3,690 mg Subst. gaben 8,44; 8,891 mg CO₂ und 2,44; 2,586 mg H₂O
6,128 mg Subst. gaben 0,174 cm³ N₂ (21°; 723 mm)

C ₂₆ H ₃₇ O ₇ N	Ber. C 65,66	H 7,84	N 2,94%
	Gef. ,, 65,62; 65,75	„ 7,78; 7,84	„ 3,14%

Partielle Verseifung. 200 mg Keto-tricarbonester werden in 20 cm³ 0,05-n. methylalkoholischer Kalilauge 5 Stunden gekocht; dabei bleiben etwa 50% des Esters unverseift. Daneben erhält man ein saures Produkt, das aus Äther-Pentan in schönen Prismen krystallisiert und bei 226—228° schmilzt. Zur Analyse wird bei 110° 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,729; 2,381 mg Subst. gaben 9,17; 5,86 mg CO₂ und 2,57; 1,62 mg H₂O

3,977 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 5,351 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃.

C ₂₅ H ₃₄ O ₇	Ber. C 67,24	H 7,68	2 OCH ₃ 13,90%
	Gef. ,, 67,11; 67,16	„ 7,71; 7,61	„ 13,91%

Katalytische Hydrierung. 200 mg Keto-tricarbonester werden in 10 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 50 mg Platin-oxyd bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Es werden innert 23 Stunden etwa 2 Mol Wasserstoff aufgenommen; das erste Mol sehr rasch. Nach Eindampfen des Eisessigs im Vakuum bleibt ein helles Öl zurück, in welchem ein Gemisch von Hydrierungsprodukten vorliegt und das sich aus Methanol-Wasser zum Teil krystallisieren lässt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man ein in dünnen Blättchen krystallisierendes Produkt, das bei 128—129° schmilzt. Es liegt ein Oxy-tricarbonester vor. Im Gegensatz zum Keto-tricarbonester gibt das Hydrierungsprodukt mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Zur Analyse wird bei 80° 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,622 mg Subst. gaben 8,94 mg CO₂ und 2,79 mg H₂O

C ₂₆ H ₃₈ O ₇	Ber. C 67,50	H 8,28%
	Gef. ,, 67,36	„ 8,62%

B. Tricarbonester C₂₇H₃₈O₆.

Der nicht ketonische Anteil der Ozonisationsprodukte ist in roher Form amorph. Zur Reinigung werden z. B. 2 g davon in Benzol-Petroläther (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 20 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Man wäscht mit 400 cm³ des gleichen

Lösungsmittelgemisches nach und erhält nach dem Eindampfen 300 mg eines krystallinen Produktes vom Smp. 119—122°. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Hexan erhält man dünne Prismen, die bei 124—126° schmelzen. Zur Analyse wird bei 80° 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,745 mg Subst. gaben 9,712 mg CO₂ und 2,806 mg H₂O

4,100 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 7,960 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃.

C ₂₇ H ₃₈ O ₆	Ber. C	70,71	H	8,35	3 OCH ₃	20,31%
	Gef. „	70,77	„	8,38	„	20,08%

Katalytische Hydrierung. 200 mg Tricarbonester C₂₇H₃₈O₆ werden in 2,5 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 50 mg Platinoxid mit Wasserstoff geschüttelt. In 30 Minuten wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, worauf keine Absorption mehr stattfindet. Nach Eindampfen des Eisessigs krystallisiert das Hydrierungsprodukt beim Zusatz von Hexan. Durch Umkrystallisieren aus Methanol erhält man den Trimethylester des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Lävö-pimarsäure in schön ausgebildeten Prismen vom Smp. 99—100°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,182 mg Subst. gaben 10,78 mg CO₂ und 3,18 mg H₂O

C ₂₇ H ₄₀ O ₆	Ber. C	70,40	H	8,74%
	Gef. „	70,34	„	8,51%

Oxydation des Keto-tricarbonesters C₂₆H₃₆O₇ mit Brom-
lauge.

1 g Keto-tricarbonester wird in 50 cm³ 2-n. Natronlauge suspendiert und auf dem Wasserbad bis zur Auflösung (3—4 Stunden) erhitzt. Die so erhaltene alkalische Lösung des partiell verseiften Keto-esters wird bei Zimmertemperatur mit Bromlauge (2 g Brom in 30 cm³ 2-n. Natronlauge) langsam unter Schütteln versetzt. Beim Zusatz der Bromlauge scheidet sich momentan Bromoform aus und die gelbe Farbe der Bromlauge verschwindet. Das entstandene Bromoform wird nach Zusatz von Äther abgetrennt und die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich das Oxydationsprodukt neben etwas unverbrauchtem Brom aus. Man nimmt in Äther auf, entfernt das Brom durch Ausschütteln mit Natrium-thiosulfatlösung und wäscht die ätherische Lösung gründlich mit Wasser aus. Beim Einengen der getrockneten Ätherlösung scheidet sich das in Äther sehr schwer lösliche Reaktionsprodukt in glänzenden, kurzen Prismen aus. Durch Zusatz von etwas Petroläther wird die Ausscheidung vervollständigt und man erhält so 700 mg eines Oxydationsproduktes vom Smp. ca. 240°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Äther steigt der Schmelzpunkt auf den konstanten Wert 280—283°. Zur Analyse wird bei 120° im Hochvakuum 12 Stunden getrocknet, jedoch lässt sich auch unter diesen Bedingungen das Krystallwasser nicht vollständig entfernen.

3,736; 3,750 mg Subst. gaben 8,488; 8,517 mg CO₂ und 2,489; 2,493 mg H₂O
 3,628 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxybestimmung nach *Vieböck* und
Brecher 2,215 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃.

6,430 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 6,271 cm³ 0,01-n. NaOH
 $C_{23}H_{30}O_8 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ Ber. C 62,28 H 7,07 OCH₃ 6,98% Äq.-Gew. 147,7
 Gef. „ 62,00; 61,98 „ 7,46; 7,44 „ 6,31% „ 102,5

Tetramethylester. 100 mg des obigen Monomethylesters werden in wenig Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach Wegdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels krystallisiert der Tetramethylester beim Zusatz von Hexan. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Hexan erhält man kurze Prismen vom Smp. 152—153°. Zur Analyse wird bei 100° 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,920 mg Subst. gaben 9,44 mg CO₂ und 2,69 mg H₂O
 3,328 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxybestimmung nach *Vieböck* und
Brecher 8,311 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

$C_{26}H_{36}O_8$ Ber. C 65,53 H 7,61 4 OCH₃ 26,05%
 Gef. „ 65,72 „ 7,68 „ 25,82%

Umwandlung des Keto-tricarbonesters $C_{26}H_{36}O_7$ in
 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren.

2 g Keto-tricarbonester werden in 8 cm³ Toluol gelöst und mit 3 g amalgamierten Zinkspänen, 10 cm³ konz. Salzsäure, 4 cm³ Wasser und 0,1 cm³ Eisessig 48 Stunden in einem auf 150° erhitzten Ölbad unter Rückfluss gekocht. Im Laufe der Reaktion fügt man noch fünfmal nach jeweils 6—10 Stunden je 1 cm³ konz. Salzsäure hinzu. Das Reduktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und stellt nach dem Wegdampfen des letzteren ein helles Öl dar, das nicht zur Krystallisation gebracht werden kann.

0,6 g des so erhaltenen Produktes werden mit 2 g Selen 24 Stunden auf 340—350° erhitzt. Durch erschöpfende Extraktion mit Äther gewinnt man aus der Reaktionsmasse 280 mg eines braunen Öles, das bereits in rohem Zustande teilweise krystallisiert. Es wird bei einer Luftbadtemperatur von ca. 250° im Hochvakuum bei 0,01 mm destilliert und das Destillat über das Trinitro-benzolat gereinigt.

Trinitro-benzolat. 200 mg des destillierten Kohlenwasserstoffes werden mit 180 mg Trinitro-benzol in alkoholischer Lösung versetzt. Das Trinitro-benzolat bildet nach 4-maliger Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 131—133°.

Zur Analyse wird bei Zimmertemperatur im Hochvakuum 12 Stunden getrocknet.

3,930 mg Subst. gaben 9,16 mg CO₂ und 1,55 mg H₂O

3,750 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (20°; 723 mm)

$C_{23}H_{19}O_6N_3$ Ber. C 63,73 H 4,42 N 9,70%
 Gef. „ 63,61 „ 4,41 „ 9,66%

Kohlenwasserstoff. 130 mg Trinitro-benzolat werden in Petroläther (Sdp. 40—70°) gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd filtriert. Nach Wegdampfen des Lösungsmittels erstarrt der reine Kohlenwasserstoff (60 mg) zu sehr weichen weissen

Kryställchen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Feine Nadelchen vom Smp. 81—82°. Zur Analyse wird bei 90—100° (0,01 mm) sublimiert. Smp. 86—87°.

3,790 mg Subst. gaben 12,87 mg CO₂ und 2,45 mg H₂O

C₁₇H₁₆ Ber. C 92,68 H 7,32%

Gef. „ 92,67 „ 7,23%

Umwandlung des Keto-tricarbonesters C₂₆H₃₆O₇ in
1-Methyl-7-sek.butyl-phenanthren.

Eine Äthyl-magnesium-jodid-Lösung aus 10 g Äthyl-jodid und 2 g Magnesium in 150 cm³ absolutem Äther wird mit einer Suspension von 2 g des Keto-tricarbonesters in absolutem Äther langsam versetzt. Das Gemisch wird anschliessend 24 Stunden auf dem Wasserbad gekocht und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhält eine amorphe, harzige Substanz (1,9 g), die ohne weitere Reinigung mit 5 g Selen 48 Stunden auf 350—360° erhitzt wird. Durch Extraktion mit Äther und Eindampfen der Lösung erhält man 600 mg eines braunen Öles, das, wie vorher angegeben, über das Trinitro-benzolat gereinigt wird.

Trinitro-benzolat. 600 mg des rohen Kohlenwasserstoffs werden mit 600 mg Trinitro-benzol in Alkohol versetzt. Nach viermaliger Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man das reine Trinitro-benzolat vom Smp. 121—123°. Zur Analyse wird bei Zimmertemperatur im Hochvakuum 12 Stunden getrocknet.

3,618 mg Subst. gaben 8,63 mg CO₂ und 1,59 mg H₂O

3,182 mg Subst. gaben 0,269 cm³ N₂ (23°; 721 mm)

C₂₅H₂₃O₆N₃ Ber. C 65,07 H 5,02 N 9,11%

Gef. „ 65,09 „ 4,92 „ 9,25%

Kohlenwasserstoff. Der aus dem Trinitro-benzolat in der schon beschriebenen Weise chromatographisch regenerierte Kohlenwasserstoff bildet nach der Umkrystallisation aus Alkohol dünne Blättchen vom Smp. 55—57°. Zur Analyse wird bei 50—60° im Hochvakuum (0,01 mm) sublimiert. Smp. 60—62°.

1,752 mg Subst. gaben 5,904 mg CO₂ und 1,278 mg H₂O

C₁₉H₂₀ Ber. C 91,88 H 8,12%

Gef. „ 91,96 „ 8,16%

Chinon. 30 mg Kohlenwasserstoff werden in 3 cm³ Eisessig mit 25 mg Chromtrioxyd 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von wenig Wasser fällt das Chinon in dünnen, dunkel-orangefarbenen Blättchen aus, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol-Wasser bei 138—140° schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Chinon eine dunkelgrüne Färbung, die mit der Zeit ins Braune umschlägt und schliesslich verschwindet.

2,280 mg Subst. gaben 6,840 mg CO₂ und 1,326 mg H₂O

C₁₉H₁₈O₂ Ber. C 81,98 H 6,52%

Gef. „ 81,87 „ 6,51%

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung H. Gubser) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen
Hochschule Zürich.