

In grober Annäherung lässt sich die Berechnung der Quantenausbeute für das Laubblatt so führen:

Angenommen Solarkonstante: 2 cal/min. Davon entfällt auf sichtbares Licht 30 %, davon photochemisch zur Assimilation schätzungsweise verwertet 1/3, also werden verwertet 12 cal/Stunde,  $\text{cm}^2 = 48 \text{ Joule/Stunde, cm}^2$ . Diese erzeugen in der Pflanze

$$\frac{0,2}{32} \times 10^{-3} = 6,25 \times 10^{-6} \text{ Mole O}_2$$

Für 1 Mol  $\text{O}_2$  werden im Grenzfall der Quantenempfindlichkeit 1 benötigt:  $4 \times 6 \times 10^{23}$  Quanten. Für eine mittlere Quantengrösse grünen Lichtes von 2,5 Volt ist das Quantum  $h\nu = 4 \times 10^{-12} \text{ Erg} = 4 \times 10^{-19} \text{ Joule}^1$ ). Sonach geben  $4 \times 6 \times 4 \times 10^{-19} \times 10^{23} = 96 \times 10^4 \text{ Joule}$  maximal 1 Mol  $\text{O}_2$ , oder  $96 \times 10^4 \times 6,25 \times 10^{-6} \text{ Joule} = 6 \text{ Joule}$  geben maximal  $6,25 \times 10^{-6} \text{ Mole O}_2$ . Im Sonnenlicht am Oleanderblatt wurde berechnet ein assimilatorischer Verbrauch von 48 Joule. Demnach Quantenempfindlichkeit in der Natur bei Sonnenlichtstärke netto

$$\frac{6}{48} = 0,12$$

Eine ähnliche Quantenempfindlichkeit dürfte auch in unseren Versuchsumständen vorliegen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass man durch vollkommenerer Belichtungssysteme und möglichst genau anzupassende Lichtwahl (z. B. Neonlicht) weit höhere Energieausnutzung wird erzielen können.

Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,  
Zürich, Dezember 1942.

### 32. Zur Kenntnis der Triterpene.

(74. Mitteilung<sup>2</sup>).

#### Dehydrierung der Chinovasäure zu Chrysen-Kohlenwasserstoffen

von L. Ruzicka, Ad. Grob und G. Anner.

(29. XII. 42.)

Wieland und Dietrich<sup>3</sup>) erhielten bei der Dehydrierung der Chinovasäure, sowie der Brenzchinovasäure mit Selen neben dem Gemisch des 1,8-Dimethyl- und des 1,2,8-Trimethyl-picens<sup>4</sup>) noch einen bei 202—203° schmelzenden Kohlenwasserstoff der Bruttoformel  $\text{C}_n\text{H}_n$  (Gef. C 92,2, H 7,7; Ber. C 92,26, H 7,74) dessen Mole-

<sup>1</sup>) Siehe die Umrechnungstabelle in Eggert's Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl., Leipzig 1941, S. 113.

<sup>2</sup>) 73. Mitt. Helv. 26, 129 (1943).

<sup>3</sup>) A. 522, 200 (1936).

<sup>4</sup>) Vgl. dazu Helv. 25, 1561 (1942).

kulargewicht von ungefähr 320 für die Anwesenheit von annähernd 25 Kohlenstoffatomen in der Molekel spricht. Während *Wieland* und *Dietrich* das Gemisch der Dehydrierungsprodukte durch fraktionierte Destillation trennten, führten wir bei einer Wiederholung dieser Dehydrierungen die Aufarbeitung durch fraktionierte Extraktion mit Petroläther und Benzol durch. Die von uns erhaltenen Resultate stimmen mit denen von *Wieland* und *Dietrich* überein. Wir erhielten ebenfalls als Nebenprodukt einen Kohlenwasserstoff der genauen Zusammensetzung  $C_n H_n$  (Gef. C 92,2; H 7,75), aber unsere Präparate zeigten einen recht unscharfen Smp. zwischen 190 und 195°, der auf das Vorliegen eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen ähnlicher Löslichkeit hindeutet. Wir entschlossen uns daher, die Dehydrierung der Chinovasaure unter milderer Bedingungen zu versuchen.

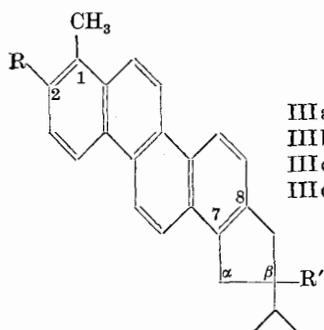
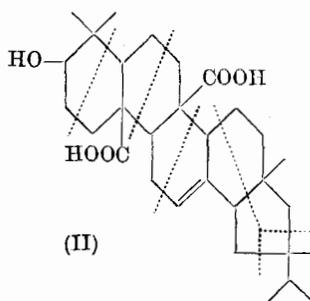
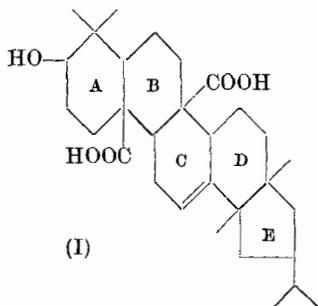
Da *Wieland* und *Dietrich* bei 320° eine schlechtere Ausbeute der gleichen Dehydrierungsprodukte als bei 360° erhalten hatten, arbeiteten wir bei einer mittleren Temperatur von 330 bis 340°. Nach der im experimentellen Teil genau beschriebenen Arbeitsmethodik, die auf einer Fraktionierung unter Verwendung von Benzol und Petroläther, sowie auf der chromatographischen Analyse beruhte, konnten wir neben dem Gemisch der homologen Picene und grösserer Mengen unscharf unterhalb 200° schmelzender Gemische noch zwei scharf schmelzende Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Analysenwerte wieder auf die Bruttoformel  $C_n H_n$  stimmten und von denen der eine bei 239—240° (Gef. C 92,15; H 7,95) und der andere bei 233,5—234,5° (Gef. C 92,2; H 7,95) schmolz. Das Gemisch dieser beiden Kohlenwasserstoffe zeigte einen Mischschmelzpunkt von ungefähr 200°. Es scheint darnach, dass die bei 200° oder tiefer schmelzenden Präparate aus einem sehr schwer trennbaren Gemisch dieser, und vielleicht eines oder mehrerer anderer noch nicht rein hergestellter Kohlenwasserstoffe bestanden. Wir versuchten, die genaue Bruttoformel durch die Herstellung von Doppelverbindungen mit 2,7-Dinitro-anthrachinon zu ermitteln, halten aber unsere bisherigen Resultate in dieser Beziehung nicht für zuverlässig genug, um daraus endgültige Schlussfolgerungen zu ziehen.

*Wieland* und *Dietrich* untersuchten schon, ob ihr Kohlenwasserstoff  $C_n H_n$  nicht vielleicht ein unvollständig dehydriertes Picenpräparat (z. B. ein homologes Tetrahydro-picen<sup>1)</sup>) vorstellt, indem sie es einer nochmaligen energischen Behandlung mit Selen unterwarfen. Sie konnten dabei jedoch neben harzigen Produkten nur unveränderten Kohlenwasserstoff  $C_n H_n$  zurückgewinnen. Auf Grund der in unserer letzten Mitteilung über Chinovasaure<sup>2)</sup> beschriebenen Resultate kamen wir zur vorläufigen Annahme, dass in der Chinova-

<sup>1)</sup> Einem Trimethyl-tetrahydro-picen kommt die Bruttoformel  $C_{25}H_{24}$  zu.

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 129 (1943).

säure ein Cyclopentano-hexadekahydrochrysen-Derivat vorliegen könnte. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen der ungefähren Zusammensetzung  $C_n H_n$  bei der Dehydrierung der Chinovasäure würde diese Annahme bestätigen, wenn in denselben das Vorliegen von Homologen des Cyclopentenochrysens nachgewiesen werden könnte. Ausgehend von den beiden u. a. arbeitshypothetisch in Betracht kommen-



IIIa:	R = H,	R' = H;	$C_{25}H_{24}$ ;	Ber. C 92,54	H 7,46%
IIIb:	R = CH <sub>3</sub> ,	R' = H;	$C_{26}H_{26}$ ;	Ber. C 92,26	H 7,74%
IIIc:	R = H,	R' = CH <sub>3</sub> ;			
III d:	R = CH <sub>3</sub> ,	R' = CH <sub>3</sub> ;	$C_{27}H_{28}$ ;	Ber. C 92,00	H 8,00%

den<sup>1)</sup> Formeln I und II der Chinovasäure würden sich die Formeln IIIa—d für die Dehydrierungsprodukte der ungefähren Zusammensetzung  $C_n H_n$  ergeben<sup>2)</sup>, wovon IIIa und b sich von I, und IIIc und d von II ableiten. Die Kohlenwasserstoffe IIIb und IIId wären als Produkte der Retropinakolin-Umlagerung im Ring A der Chinovasäure zu betrachten, während bei der Entstehung der Kohlenwasserstoffe IIIa und c eine Abspaltung der zweiten Methylgruppe am Kohlenstoff 1 angenommen wird. Die gefundenen analytischen Werte der analysierten Präparate stimmen am besten für die Bruttoformel  $C_{26}H_{26}$  (IIIb und c); einige davon sind auch mit der Formel  $C_{25}H_{24}$  (IIIa) bzw.  $C_{27}H_{28}$  (III d) vereinbar.

<sup>1)</sup> In unserer letzten Abhandlung, *Helv.* **26**, 129 (1943) haben wir nur die Formel I als Beispiel angeführt. Es kommt aber auch Formel II und andere Analoga mit verschiedener Verteilung der Substituenten am 5-Ring in Frage.

<sup>2)</sup> Es käme ausserdem noch eine isomere Reihe in Betracht mit der Stellung der Seitenkette(n) am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des 5-Ringes.

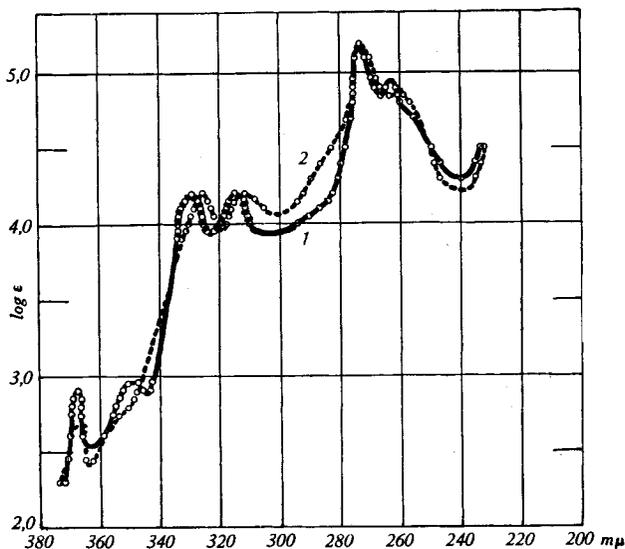


Fig. A.

Kurve 1: 1,7,8-Trimethyl-chrysen (synth.).

Kurve 2:  $C_nH_n$  vom Smp. 239—240° aus Chinovasäure.

Über die Richtigkeit der Formeln IIIa—d bzw. der Analoga mit anderer Stelle der Seitenkette(n) am 5-Ring, möchten wir durch synthetische Versuche entscheiden. Vorläufig stehen uns zur Kontrolle des in diesen Formeln enthaltenen Ringsystems nur die Absorptionsspektren zur Verfügung. Wir haben in Fig. A das U.V.-Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffs  $C_nH_n$  vom Smp. 239 bis 240° eingezeichnet (Kurve 2) und vergleichsweise jenes des synthetisch hergestellten 1,7,8-Trimethyl-chrysens (Kurve 1). In Fig. B entspricht Kurve 2 dem Kohlenwasserstoffgemisch  $C_nH_n$  vom Smp. 193—195°, während Kurve 1 der gleichen Figur das U.V.-Absorptionsspektrum des synthetischen 1,2,7,8-Tetramethyl-chrysens darstellt. Die Absorptionsspektren 2 beider Figuren sind einander ausserordentlich ähnlich und stimmen am besten überein mit jenem des 1,7,8-Trimethyl-chrysens.

In folgender Tabelle haben wir die Wellenlängen der einzelnen Banden der in beiden Figuren wiedergegebenen Absorptionskurven zusammengestellt und fügen vergleichsweise auch die entsprechenden Wellenlängen der Absorptionsbanden des Chrysens und 1-Methylchrysens<sup>1)</sup> bei. Man wird darnach die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_n$  aus Chinovasäure mit grösster Wahrscheinlichkeit als Chrysen-Derivate bezeichnen.

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 385 (1940).

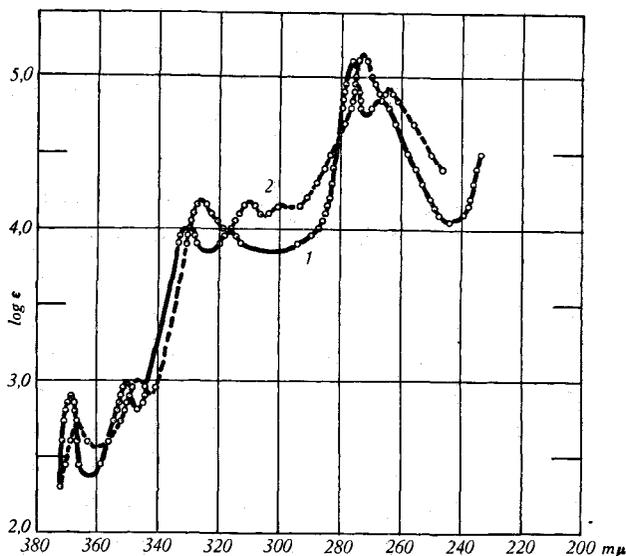


Fig. B.

Kurve 1: 1,2,7,8-Tetramethyl-chrysen (synth.).

Kurve 2:  $C_nH_n$  vom Smp. 193—195° aus Chinovasäure.

Wellenlängen der Absorptionsbanden in  $m\mu$

	Chrysen	1-Methyl- chrysen	1,7,8-Tri- methyl- chrysen	1,2,7,8-Tetra- methyl- chrysen	$C_nH_n$ ca. 195°	$C_nH_n$ 239—240°
1	360	363	367	368	367	368
2	345	346	349	350	347	(347)
3	320	325	329	330	327	326,5
4	307	311	315	316	312	311
5	295	299				
6	283	286				
7	268	269	274	275	274	274
8	258	260	263	266	264	262

*Ruzicka* und *Ehmann*<sup>1)</sup> erhielten bei der Dehydrierung des Hederagenins u. a. einen Kohlenwasserstoff  $C_nH_n$  vom Smp. 245°. *Jacobs* und *Isler*<sup>2)</sup> konnten den gleichen Kohlenwasserstoff bei der Dehydrierung des Senega-sapogenins isolieren<sup>3)</sup>. Der Mischschmelzpunkt des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs vom Smp. 239 bis 240° mit diesem Kohlenwasserstoff liegt bei ungefähr 210°. Es

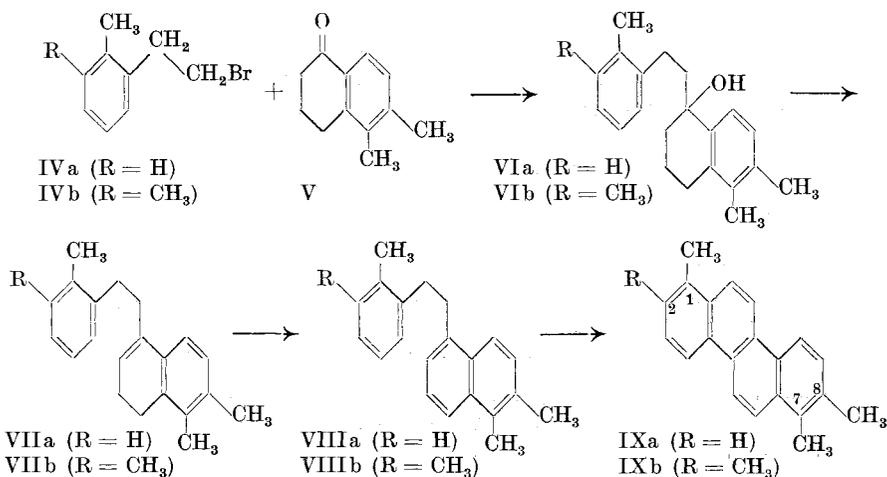
<sup>1)</sup> *Helv.* **15**, 447 (1932); **17**, 442 (1934).

<sup>2)</sup> *J. Biol. Chem.* **119**, 155 (1937).

<sup>3)</sup> Nach dem von *Jacobs* und *Isler* mitgeteilten Absorptionsspektrum liegt ein Chrysen-Kohlenwasserstoff vor.

handelt sich also um verschiedene Dehydrierungsprodukte vom Chrysen-Typus.

Der Arbeitsgang bei der Herstellung der im experimentellen Teil genauer beschriebenen beiden neuen homologen Chrysen-Kohlenwasserstoffe sei hier nur durch die Formelbilder erläutert.



Die Formelreihe a bezieht sich auf die Synthese des 1,7,8-Trimethyl-chrysens, und die b-Reihe auf jene des 1,2,7,8-Tetramethyl-chrysens.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### Dehydrierung der Chinovasäure mit Selen bei 360°

(bearbeitet von G. Anner).

20 g Chinovasäure wurden genau nach den von *Wieland*, *Hartmann* und *Dietrich*<sup>2)</sup> für die Brenzchinovasäure gemachten Angaben bei 360° Badtemperatur 24 Stunden dehydriert. Für die Aufarbeitung haben wir ein anderes Verfahren benützt. Das Dehydrierungsgemisch wurde zuerst mit Petroläther vom Sdp. 40—70° und nachher mit Benzol je 24 Stunden im *Soxhlet*-Apparat extrahiert, wobei sich in Petroläther 3,5 g und in Benzol 2,1 g Substanz lösten. Beide Fraktionen wurden mit 10-proz. methanolischer Kalilauge längere Zeit geschüttelt; nach der Aufarbeitung wurde aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern kein Niederschlag erhalten.

Der Benzolextrakt konnte durch Schütteln der Lösung mit konz. Schwefelsäure, wiederholtes Sublimieren der Substanz im Hochvakuum bei 230° (Badtemperatur) und abwechselndes Umkrystallisieren aus Pyridin und Xylol gereinigt werden. Das schliesslich bei 302—303° schmelzende, gut krystallisierende Präparat änderte bei weiterem Sublimieren und Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr. Der Mischschmelzpunkt mit reinem synthetischem 1,8-Dimethyl-picen vom Smp. 305—306° lag bei 301—303°.

3,715 mg Subst. gaben 12,786 mg CO<sub>2</sub> und 2,016 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 94,08 H 5,92%  
Gef. „ 93,92 „ 6,07%

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> A. 522, 200 (1936).

Der in kaltem Petroläther schwer lösliche Anteil (2 g) des Petrolätherextraktes wurde durch oftmaliges Filtrieren seiner Lösung in Benzol-Petroläther (1:1) durch eine Aluminiumoxyd-Säule, Schütteln dieser Lösung mit konz. Schwefelsäure und Sublimieren im Hochvakuum bei 180° gereinigt. Das so erhaltene farblose Pulver konnte aus den üblichen Lösungsmitteln nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Wiederholtes Sublimieren lieferte ein Präparat vom Smp. 193—195° (schwaches Sintern von 190° ab).

3,736; 3,705 mg Subst. gaben 12,62; 12,527 mg CO<sub>2</sub> und 2,59; 2,561 mg H<sub>2</sub>O

$C_nH_n$  Ber. C 92,26 H 7,74%  
Gef. „ 92,18; 92,27 „ 7,76; 7,73%

2,7-Dinitro-anthrachinon-Derivat. 40 mg des letztern Kohlenwasserstoffs und 40 mg Dinitro-anthrachinon wurden in Benzollösung  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Der Schmelzpunkt des schlecht krystallisierenden Pulvers konnte durch 6maliges Umfällen aus Eisessig bis auf 220—230° gebracht werden.

4,100; 4,245 mg Subst. gaben 11,164; 11,557 mg CO<sub>2</sub> und 1,675; 1,746 mg H<sub>2</sub>O

$C_{24}H_{24} \cdot C_{14}H_6O_6N_2$  <sup>1)</sup> Ber. C 74,74 H 4,95%  
Gef. „ 74,31; 74,30 „ 4,57; 4,60%

Dehydrierung der Brenzchinova-triensäure mit Selen bei 350°

(bearbeitet von G. Anner).

Diese Säure wurde nach der von Wieland und Schlenk<sup>2)</sup> beschriebenen Vorschrift hergestellt, ohne dass es uns gelungen wäre, die angegebenen Ausbeuten an Dien- und Triensäure annähernd zu erreichen. Aus 5,5 g Triensäure, die nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Vorschrift dehydriert und weiter verarbeitet wurde, erhielt man 0,6 g Petroläther-Extrakt und 1,3 g Benzol-Extrakt. Auch hier waren keine alkalilöslichen Verbindungen zu isolieren. Aus dem Benzol-Extrakt konnte ein bei 301,5—302,5° schmelzendes Picen-Präparat erhalten werden, das mit synthetischem 1,8-Dimethyl-picen einen Mischschmelzpunkt von 301°—303° zeigte.

3,715 mg Subst. gaben 12,783 mg CO<sub>2</sub> und 2,019 mg H<sub>2</sub>O

$C_{24}H_{18}$  Ber. C 94,08 H 5,92%  
Gef. „ 93,95 „ 6,08%

Aus dem Petroläther-Extrakt konnte eine geringe Menge eines bei 190—193° schmelzenden Produktes erhalten werden, auf dessen Analyse wegen Substanzmangel verzichtet wurde. Es gab mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Präparat vom Smp. 193—195° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung der Chinovasäure mit Selen bei 330—340°

(bearbeitet von V. Prelog).

40 g Chinovasäure wurden mit 60 g Selen 50 Stunden auf 330 bis 340° Badtemperatur erhitzt. Das Dehydrierungsgemisch wurde 2 Tage im Soxhlet-Apparat mit Petroläther vom Sdp. 30—50° extrahiert. Der Rest der organischen Substanz konnte durch Extrahieren mit Benzol gewonnen werden. Beim Verdampfen der Benzollösung erhielt man 3,1 g Rückstand, der in rohem Zustande bei ungefähr 205—210° schmolz (Substanz A). Aus der Petroläther-Lösung fielen 5,3 g eines Krystallgemisches aus, das in rohem Zu-

<sup>1)</sup> Vgl. andere Bruttoformeln weiter unten.

<sup>2)</sup> A. 539, 250 (1939).

stande bei ungefähr 130—150° schmolz (Substanz B). Das in der Petroläther-Mutterlauge enthaltene Produkt bezeichnen wir mit Substanz C.

Substanz A. Nach 24-stündigem Schütteln mit 50 cm<sup>3</sup> 10-proz. methanolischer Kalilauge blieb ein Teil ungelöst, der durch Umkrystallisieren aus Xylol und nachher aus Pyridin, sowie Sublimation im Hochvakuum bis zu einem Schmelzpunkt von 301—302° gereinigt werden konnte. Nach der Mischprobe handelt es sich um das unreine 1,8-Dimethyl-picen. Die methanolisch-alkalische Lösung wurde mit Eisessig angesäuert und die abgeschiedenen Krystalle aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 227—228°. Mit ätherischer Diazomethanlösung wurde daraus ein Methylester bereitet, der aus Methanol in Nadeln vom Smp. 152° krystallisierte. Es handelt sich um die von *Wieland* und *Utzino* beschriebene Anhydro-brenzchinovasäure<sup>1)</sup>.

Substanz B. Durch Schütteln mit methanolischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung konnten nur geringe Mengen eines amorphen sauren Produktes erhalten werden. Beim Umlösen des Neutralteiles aus Benzol-Alkohol erhielt man 1,7 g Krystalle, die in 170 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd filtriert wurden. Das Aluminiumoxyd wurde noch mit 350 cm<sup>3</sup> Benzol nachgewaschen. Das zur Trockne verdampfte Eluat lieferte beim Umlösen aus einem Gemisch von je 25 cm<sup>3</sup> Benzol und absolutem Alkohol 1 g Krystalle vom Smp. 200—206°, die bei 0,05 mm Druck und 170—180° Badtemperatur einer Molekularsublimation unterworfen wurden. Es konnten dabei 2 Fraktionen abgetrennt werden; der leichter flüchtige Anteil von 0,7 g schmolz bei 194—195° und der schwerer flüchtige von 0,2 g wies einen Smp. von 214—217° auf. Aus den gesammelten Benzol-Mutterlauge der Substanz B gelang es, durch Wiederholung der beschriebenen Aufarbeitung noch 2,8 g eines bei ungefähr 150—160° schmelzenden Krystallgemisches zu erhalten.

Substanz C. Auch aus diesem Gemisch konnten nur geringe Mengen eines alkalilöslichen, nicht krystallisierenden Produktes abgetrennt werden. Aus der konzentrierten Petroläther-Lösung des neutralen Anteils schieden sich 0,6 g Krystalle vom ungefähren Smp. 200° ab. Die letzte Petroläther-Mutterlauge lieferte beim Verdampfen eine harzige Masse, aus welcher beim langen Stehen geringe Mengen Krystalle gewonnen werden konnten.

Die weitere Verarbeitung der Substanzen B und C ist im nächsten Abschnitt beschrieben.

---

<sup>1)</sup> A. 488, 242 (1931); die Autoren geben für die Säure den Smp. 227—228° und für den Methylester 150° an.

Über die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe  $C_n H_n$   
(bearbeitet von *Ad. Grob*).

Die im vorigen Abschnitt aus der Substanz C gewonnenen 0,6 g krystallisierten Materials vom Smp. bei ungefähr 200° wurden mit 60 cm<sup>3</sup> Benzol digeriert, wobei 70 mg eines gelblichen Pulvers ungelöst blieben, das sich nach der üblichen Reinigung als das bei ungefähr 300° schmelzende Gemisch des 1,8-Dimethyl- und 1,2,8-Trimethyl-picens erwies. Die im Benzol löslichen Anteile wurden an 15 g Aluminiumoxyd adsorbiert und mit ungefähr 150 cm<sup>3</sup> Benzol fraktioniert eluiert. In der ersten Hälfte des Eluats befanden sich 500 mg Substanz, die nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Benzol in Form glänzender Nadelchen vom Smp. 239—240° erhalten wurden. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde die Substanz sublimiert und nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb.

2,942; 3,237; 2,882 mg Subst. gaben 9,94; 10,94; 9,76 mg CO<sub>2</sub> und 2,09; 2,31; 2,11 mg H<sub>2</sub>O

$C_n H_n$	Ber. C 92,26	H 7,74%
	Gef. „ 92,20; 92,23; 92,42	„ 7,95; 8,00; 8,19%

Doppelverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon. 20 mg dieses Kohlenwasserstoffs wurden in konz. Benzollösung mit dem gleichen Gewicht Dinitro-anthrachinon versetzt, wobei eine schwache Farbvertiefung eintrat. Nach 1-stündigem Kochen wurde die Benzollösung vorsichtig eingedampft, wobei rote Nadeln ausfielen. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigte die Doppelverbindung den scharfen Smp. von 256°.

3,480; 3,358 mg Subst. gaben 9,53; 9,21 mg CO<sub>2</sub> und 1,50; 1,38 mg H<sub>2</sub>O

$C_{24}H_{24} \cdot C_{14}H_8O_6N_2$	Ber. C 74,74	H 4,95%
$C_{25}H_{24} \cdot C_{14}H_8O_6N_2$	„ „ 75,23	„ 4,86%
$C_{26}H_{26} \cdot C_{14}H_8O_6N_2$	„ „ 75,45	„ 5,07%
	Gef. „ 74,71; 74,85	„ 4,82; 4,62%

Die im vorigen Abschnitt erwähnte harzige Masse aus der letzten Petroläther-Mutterlauge der Substanz C, die bei langem Stehen langsam krystallisierte, wurde mit Petroläther versetzt, wobei die harzigen Anteile in Lösung gingen. Aus dem löslichen Anteil konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden. Das in Petroläther ungelöste Produkt zeigte in rohem Zustand einen Smp. von ungefähr 205°. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Benzol wurde ein Smp. von 233,5—234,5° erreicht. Beim Mischen mit der gleichen Menge des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs vom Smp. 239 bis 240° wurde eine Schmelzpunktserniedrigung von rund 30° beobachtet.

3,355; 3,119 mg Subst. gaben 11,34; 10,55 mg CO<sub>2</sub> und 2,38; 2,22 mg H<sub>2</sub>O

$C_n H_n$	Ber. C 92,26	H 7,74%
	Gef. „ 92,24; 92,31	„ 7,94; 7,97%

Aus dem krystallisierten Anteil B (vgl. vorigen Abschnitt) konnte durch wiederholtes fraktioniertes Umlösen aus Benzol, Essigester und Benzin, sowie Chromatographieren, eine geringe Menge des Gemisches der homologen Picene vom Smp. 298—299°, sowie des Kohlenwasserstoffs vom Smp. 239—240° erhalten werden.

## Synthese des 1, 7, 8-Trimethyl-chrysens (IXa)

(bearbeitet von K. Huber).

$\alpha$ -[2-Methyl-phenyl-1]- $\beta$ -[1,2-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphtyl-5]-äthan (VIIa). Zu einer *Grignard*-Lösung, bereitet aus 35 g  $\beta$ -[2-Methyl-phenyl]-äthyl-bromid<sup>1)</sup> (IVa), 5 g aktivierten Magnesiumspänen und 200 cm<sup>3</sup> Äther wurde eine Lösung von 20 g 1,2-Dimethyl-tetralon-(5) (V) in 100 cm<sup>3</sup> Äther bei Zimmertemperatur zutropft. Nach 12-stündigem Stehen und 2-stündigem Erwärmen am Wasserbad wurde der Ansatz wie üblich aufgearbeitet. Schon bei der Destillation des Reaktionsproduktes trat teilweise Wasserabspaltung ein. Neben einem grösseren Vorlauf, enthaltend unverändertes Keton und nicht näher untersuchte Nebenprodukte wurden 18,5 g des von 155—195° (1 mm) siedenden Gemisches des Kohlenwasserstoffs (VIIa) und des Alkohols (VIa) erhalten. 3-stündiges Erhitzen dieser Fraktion mit Kaliumhydrogensulfat auf 150° führte zur vollständigen Wasserabspaltung. Das so behandelte Produkt siedet dann bei 150—160° (1 mm). Nach einiger Zeit trat weitgehende Krystallisation ein und durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol erhielt man den bei 53—54° schmelzenden Kohlenwasserstoff (VIIa).

$\alpha$ -[2-Methyl-phenyl-1]- $\beta$ -[1,2-dimethyl-naphtyl-5]-äthan (VIIIa). 7,5 g des so bereiteten Kohlenwasserstoffs (VIIa) wurden mit 2 g ungefähr 4-proz. Palladium-Kohle auf 320° erhitzt, wobei annähernd 600 cm<sup>3</sup> (ungefähr 1 Mol) Wasserstoff abgespalten wurden. Das erstarrte Reaktionsprodukt schmolz unscharf von 50—60°. Zur Reinigung wurde es in Benzollösung über Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei man einen kleinen Vorlauf und Nachlauf abtrennte. Der mittlere Anteil von ungefähr 5 g schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 60°.

4,102 mg Subst. gaben 13,82 mg CO<sub>2</sub> und 2,94 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 91,92	H 8,08%
	Gef. „ 91,94	„ 8,02%

1, 7, 8-Trimethyl-chrysen. 4,5 g des Kohlenwasserstoffs (VIIIa) wurden mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff 3 Tage geschüttelt. Das schwarz-braune Reaktionsgemisch versetzte man mit Eis und liess den Schwefelkohlenstoff verdunsten. Das mit Äther-Benzol ausgezogene Reaktionsprodukt wurde nach dem Waschen mit Sodalösung im Hochvakuum destilliert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf, der wohl aus nicht cyclisiertem Produkt bestand, erhielt man 0,4 g eines bei ungefähr 250° (1 mm) siedenden, vollständig erstarrenden Anteils. Die Benzollösung desselben wurde zur Entfernung von Verunreinigungen mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Mehrmaliges Umkrystallisieren

<sup>1)</sup> Helv. 16, 319 (1933); 19, 383 (1936).

aus Benzol lieferte schliesslich einen scharf bei 281—282° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

3,756 mg Subst. gaben 12,82 mg CO<sub>2</sub> und 2,25 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C	93,29	H	6,71%
	Gef. „	93,13	„	6,71%

Synthese des 1, 2, 7, 8-Tetramethyl-chrysens (IXb)

(bearbeitet von K. Huber).

α-[2, 3-Dimethyl-phenyl-1]-β-[1, 2-dimethyl-5, 6, 7, 8-tetrahydro-naphthyl-5]-äthan (VIIb). Die Umsetzung des Bromids<sup>1)</sup> (IVb) mit dem Keton (V) wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Man erhielt schliesslich nach der Behandlung des Gemisches mit Kaliumhydrogensulfat den bei ungefähr 165° (1 mm) siedenden Kohlenwasserstoff VIIb.

α-[2, 3-Dimethyl-phenyl-1]-β-[1, 2-dimethyl-naphthyl-5]-äthan (VIIIb). 5 g des Kohlenwasserstoffs (VIIb) wurden in der oben beschriebenen Weise mit Palladium-Kohle dehydriert. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol führte zu dem bei 90,5—91,5° schmelzenden Kohlenwasserstoff (VIIIb).

3,027 mg Subst. gaben 10,16 mg CO<sub>2</sub> und 2,22 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>24</sub>	Ber. C	91,61	H	8,39%
	Gef. „	91,60	„	8,21%

1, 2, 7, 8-Tetramethyl-chrysen. 3 g des erhaltenen Kohlenwasserstoffs VIIIb wurden in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid nach der oben beschriebenen Methode behandelt und aufgearbeitet. Umkrystallisieren aus Benzol des durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure vorgereinigten Produktes lieferte glänzende Blättchen vom Smp. 298—299°.

3,278 mg Subst. gaben 11,18 mg CO<sub>2</sub> und 2,04 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C	92,91	H	7,09%
	Gef. „	93,01	„	6,96%

Die Analysen sind von H. Gubser und W. Manser ausgeführt worden.

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

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 263.