

## 7-Methoxy-phenanthren-1,2-dicarbon säure-anhydrid (VIIIb)

2 g Anhydrid (VIIb) wurden mit 0,2 g Palladium-Kohle (10-proz.) 10 Minuten auf 310—320° erhitzt. Nach anschliessender Sublimation im Hochvakuum und Krystallisation aus Acetanhydrid erhielt man das Dehydrierungsprodukt (VIIIb) in Form von kanariengelben Nadeln vom Smp. 249—254°. Seine Eigenschaften stimmen mit denjenigen des von *Cohen* und *Warren* (loc. cit.) auf anderem Weg erhaltenen Produktes überein.

$C_{17}H_{10}O_4$	Ber. C 73,38	H 3,62%
	Gef. „ 73,45	„ 3,51%

## 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-1,2-dicarbon säure-anhydrid (IXb).

3 g Anhydrid (VIIb) wurden durch kurzes Erwärmen in 200 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natronlauge gelöst und in Gegenwart von 3 g *Rupe*-Nickel bei 55° hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Die hydrierte Dicarbon säure schmolz bei 220—225° (unter Zersetzung) und wurde ohne weitere Reinigung durch 1-stündiges Erhitzen mit Acetanhydrid ins Anhydrid übergeführt. Das Produkt bildete, aus Benzol umgelöst, gelbliche Prismen vom Smp. 156—158°.

$C_{17}H_{14}O_4$	Ber. C 72,33	H 5,00%
	Gef. „ 72,43	„ 4,91%

## 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-1,2-dicarbon säure (XII).

0,3 g Anhydrid (IXb) erhitze man mit 3 g Pyridinhydrochlorid 3 Stunden auf 180°. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, dann in Äther aufgenommen und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Oxy-dicarbon säure (XII) krystallisierte aus stark verdünntem Methylalkohol. Smp. 202—204° (unter Zersetzung).

$C_{16}H_{14}O_5$	Ber. C 67,12	H 4,93%
	Gef. „ 66,99	„ 5,21%

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. *Gysel* durchgeführt.

Forschungslaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung.

## 126. Zur Kenntnis einer makrocyclischen Thiazolverbindung

von H. Erlenmeyer und Karl Degen.

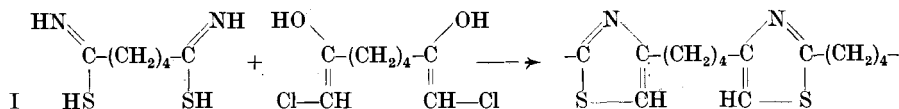
(7. VI. 46.)

Durch eine Umsetzung von  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dithioamiden mit  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dihalogen-diketonen ist die Möglichkeit zur Bildung von polymeren Thiazolverbindungen gegeben. Wie *H. Erlenmeyer* und *W. Büchler*<sup>1)</sup> gefunden haben, bilden sich aus den folgenden Komponenten:

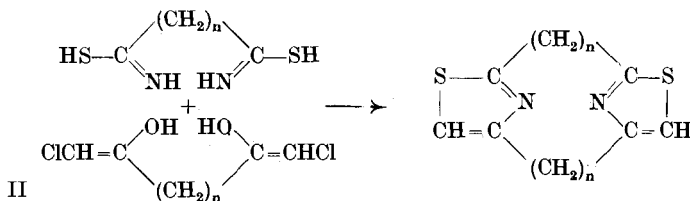
Oxalsäure-dithioamid	1,4-Dibrom-diacetyl
Adipinsäure-dithioamid	1,8-Dichlor-oktadion-(2,7)
Azelainsäure-dithioamid	1,11-Dichlor-undecadion-(2,10) <sup>1)</sup>
Terephthalsäure-dithioamid	

<sup>1)</sup> Siehe Diss. *W. Büchler*, Basel (1945).

polymere Verbindungen mit zum Teil bemerkenswerten Eigenschaften. So wurde z. B. aus Adipinsäure-dithioamid und aus 1,8-Dichlor-oktadion-(2,7) ein Produkt erhalten, das sich sehr leicht aus der Schmelze mit Hilfe eines eingetauchten Glasstabes in einen Faden ausziehen lässt. Auf Grund dieser Eigenschaften wurde die Verbindung als ein linearpolymeres Kondensationsprodukt aufgefasst. Die Bildungsreaktion für diese Substanz wäre demnach wie folgt zu formulieren:



Neben diesem, ein linearpolymeres Kondensationsprodukt liefernden Reaktionstypus ist aber auch die Möglichkeit für einen zweiten Reaktionstypus, der zur Bildung makrocyclischer Ringe führt, vorhanden:



Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die oben erwähnte Polykondensation mit Komponenten, die 4  $\text{CH}_2$ -Gruppen aufweisen, näher zu untersuchen und hierbei in erster Linie auf die Bildung von niedrig molekularen und besonders von makrocyclischen Verbindungen zu achten. Um solche Produkte zu isolieren, wurde das Rohprodukt nach der im folgenden beschriebenen Methode einer Fraktionierung unterworfen.

Zuerst wurde die zu dem Rohprodukt führende Kondensation bewirkt, indem man Adipinsäure-dithioamid<sup>1)</sup> mit einem 5-proz. Überschuss von 1,8-Dichlor-oktadion-(2,7) während drei bis vier Stunden in siedendem Eisessig erwärmt. Der Eisessig wird anschliessend unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, nachdem es mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde, erstarrt zu einer zähelastischen Masse. Das mechanisch zerkleinerte Rohprodukt wird nun zur Fraktionierung in Benzol aufgelöst. Zur Aufarbeitung der benzolischen Lösung wird alsdann durch Zusatz von Äther eine erste Fraktion amorpher Produkte ausgefällt und abgetrennt.

Lässt man die auf ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens eingegangene benzolisch-ätherische Mutterlauge sehr langsam verdunsten, so fällt zuerst wiederum ein amorpher Bodenkörper aus. Später scheidet sich aber an der Lösung-Luftgrenze eine zweite Fraktion ab, die, bei 450-facher Vergrösserung betrachtet, regelmässige krystalline

<sup>1)</sup> Diese von *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*, *Helv.* **27**, 412 (1944), beschriebene Verbindung erhält man, wie wir gefunden haben, in einfacher Arbeitsweise aus Adipinsäuredinitril und einem Überschuss an flüssigem Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Diäthylamin durch 30-stündiges Erwärmen auf 70° im Autoklaven.

Partikel enthält. Im polarisierten Licht zeigen die Krystalle Auslöschung. Diese zweite Fraktion wurde entfernt, mit der vom Bodenkörper abfiltrierten Lösung vereinigt, und mit Benzol auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Zur weiteren Anreicherung dieser Fraktion wird die Lösung in einem Kölbchen mit einem ein Kapillarrohr tragenden Verschluss bei Zimmertemperatur der Verdunstung überlassen. Hierbei scheidet sich wiederum ein amorpher Bodenkörper und eine Krystalle enthaltende Fraktion an der Oberfläche ab. Durch vierzehnmalsiges Wiederholen dieser Trennungsopeation können die amorphen höherpolymeren Anteile entfernt werden unter gleichzeitiger Gewinnung einer krystallisierten Endfraktion, die scharf bei 182,5—183,0° C (unkorr.) schmilzt.

Über die Struktur dieser krystallisierten Verbindung verschaffen folgende Beobachtungen und Überlegungen Klarheit:

4,470 mg Subst. gaben 9,90 mg CO<sub>2</sub> und 2,61 mg H<sub>2</sub>O  
 3,72 mg Subst. gaben 0,345 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm)  
 0,139 mg Subst. in 3,071 mg Campher (1 : 22,1)  
 gaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 6°  
 Gef. C 60,43 H 6,53 N 10,10% Mol.-Gew. 286

### 1. Diskussion der Formel bei Annahme einer linearpolymeren Verbindung:

Aus den gefundenen Analysenwerten ergibt sich ein Atomverhältnis C:N = 7:1.

Die bei den angegebenen Komponenten — Adipinsäure-dithioamid und 1,8-Dichlor-oktadion-(2,7) — möglichen drei Kondensationsreaktionen führen zu drei Verbindungstypen, von denen je ein einfaches Beispiel in der Tabelle angeführt ist. Es bedeute m die Zahl der reagierenden Dithioamidmolekel und n die Zahl der reagierenden Dichlorketonmolekel. Im vorliegenden Falle enthält das Dithioamid 6 C und 2 N, das Dichlorketon dagegen 8 C und keinen N, so dass sich für die drei Verbindungstypen folgende C:N-Werte ergeben (s. Tabelle S. 1083).

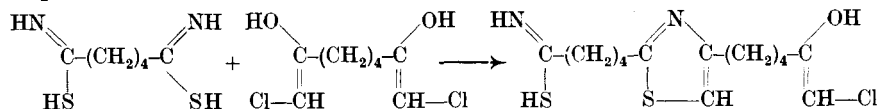
Eine Differenzierung zwischen diesen durch das C:N-Verhältnis definierten Verbindungstypen ist unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Elementaranalyse im Gebiet niederer Polykondensationsgrade, d. h. kleiner Molekulargewichte, möglich. Aus der oben angegebenen Molekulargewichtsbestimmung ist zu entnehmen, dass diese Voraussetzung für die beschriebene krystallisierte Verbindung erfüllt ist.

Demnach müsste diese ein C:N-Verhältnis von 7:1 aufweisende Verbindung als zum Typ 1 gehörig betrachtet werden. Die linear-polymeren Verbindungen nach diesem Typus müssen aber alle, wie aus dem angegebenen Beispiel zu ersehen ist, eine Thioamid-endgruppe und eine Chlorketon-endgruppe aufweisen. Eine sorgfältige Kontrolle unserer Verbindung auf Halogen ergab jedoch, dass in den vorliegenden Krystallen kein Chlor enthalten ist, und dass somit die die Krystalle aufbauenden Molekeln nicht zum Typus 1 gehören können.

**Tabelle.**

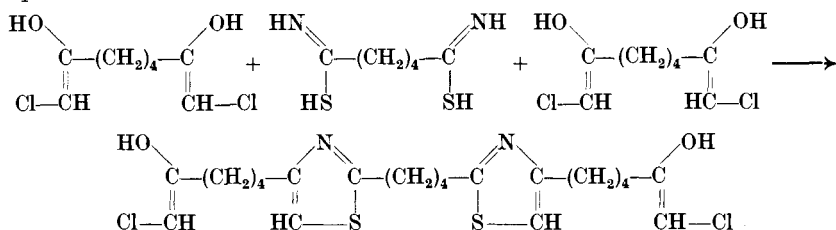
Typus 1:  $n = m$ , z. B.  $n = 1$ ,  $m = 1$ .

Beispiel:



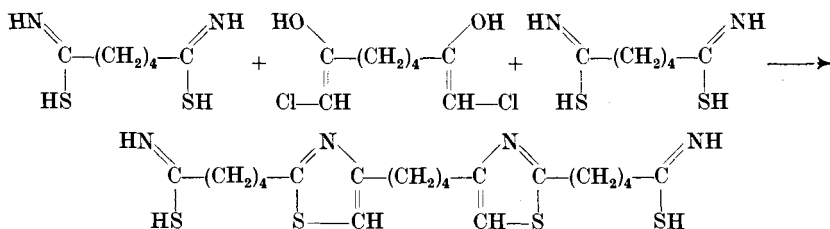
Typus 2:  $n = m + 1$ , z. B.  $n = 2$ ,  $m = 1$ .

Beispiel:



Typus 3:  $n = m - 1$ , z. B.  $n = 1$ ,  $m = 2$ .

Beispiel:



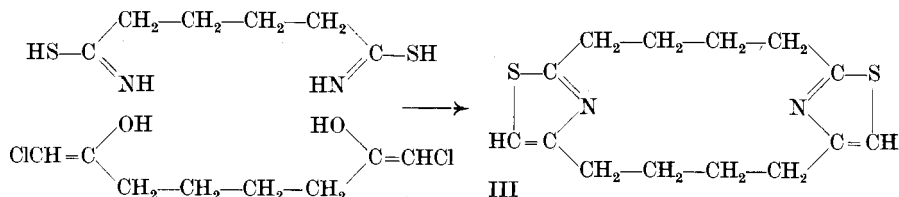
Typus 1	$n = m$ ,	C : N = 14 m : 2 m	Beispiel: C : N = 14 : 2
„ 2	$n = m + 1$ ,	C : N = 14 m + 8 : 2 m	„ C : N = 22 : 2
„ 3	$n = m - 1$ ,	C : N = 14 m - 8 : 2 m	„ C : N = 20 : 4

**2. Diskussion der Formel bei Annahme einer makrocyclischen Verbindung:**

Für den Fall einer Polykondensation unter Bildung einer makrocyclischen Verbindung nach dem unter II angegebenen Reaktionsverlauf ist immer  $n = m$  und entsprechend gilt für die Reaktionsprodukte  $C:N = 7:1$ . Des weiteren müssen Produkte, die nach diesem Typus entstanden sind, halogenfrei sein.

Da nun einerseits diese beiden Bedingungen den zu makrocyclischen Verbindungen führenden Reaktionstypus hinreichend charakterisieren und andererseits diese Bedingungen durch die angegebenen Analysen der bei der Kondensation von Adipinsäuredithioamid und 1,8-Dichlor-oktadion-(2,7) gefundenen krystallisierten Verbindung vom Smp. 183° erfüllt sind, muss angenommen werden, dass es sich bei unserer Substanz um ein makrocyclisches Kondensationsprodukt handelt. Auf Grund des gefundenen Molekular-

gewichts und der Elementaranalyse lässt sich demnach für die Verbindung die Formel  $C_{14}H_{18}N_2S_2$  entsprechend der Struktur (III) ableiten.



Demgemäss ist die obige Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse auf die angegebene Formel zu beziehen:

$C_{14}H_{18}N_2S_2$	Ber. Mol.-Gew. 278,42	C 60,39	H 6,52	N 10,06%
Gef. „	286	„ 60,43	„ 6,53	„ 10,10%

Die Ausführung der Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel).

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen möchten wir auch an dieser Stelle der *Ciba Aktiengesellschaft* unseren verbindlichsten Dank sagen.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

## 127. Etudes sur les matières végétales volatiles XL<sup>1</sup>). Sur les constituants sesquiterpéniques de l'essence de petit-grain bigaradier

par Yves-René Naves.

(13 VI 46)

En outre des alcools et des esters terpéniques qui ont été mentionnés dans une précédente communication<sup>2</sup>), l'essence de feuille de l'oranger à fruit amer renferme des sesquiterpènes, des alcools et des esters sesquiterpéniques.

En 1939, M. Igolen<sup>3</sup>) a indiqué que l'essence extraite de l'eau de distillation renfermerait du nérolidol et du farnésol, identifiés par l'oxydation en farnésal de deux fractions distillant consécutivement. Cette indication est d'autant plus hardie que la première de ces fractions possédait des caractères plus proches de ceux du farnésol que de ceux du nérolidol.

On avait auparavant décelé ces deux alcools dans l'essence de néroli (fleur d'oranger bigarade)<sup>4</sup>)<sup>5</sup>); on les avait caractérisés après

<sup>1</sup>) XXXIXe communication, Helv. **29**, 553 (1946).

<sup>2</sup>) Helv. **29**, 553 (1946).

<sup>3</sup>) Parf. France, **1939**, 80.

<sup>4</sup>) Hesse, *Zeitschel*, J. pr. [2] **66**, 504 (1902); B. Schimmel, Apr. **1914**, 75.

<sup>5</sup>) B. Schimmel, Apr. **1914**, 71.