

145. Zur Kenntnis der Diterpene.

58. Mitteilung¹⁾

Über die partielle Dehydrierung des Fichtelits

von G. W. Perold und O. Jeger.

(19. III. 49.)

Der seit mehr als 100 Jahren bekannte, fossile Kohlenwasserstoff Fichtelit (I) dürfte während der Vertorfung der Fichtenstämme durch Decarboxylierung und Hydrierung von Harzsäuren vom Typus der Abietinsäure (VI)²⁾ entstanden sein. In Übereinstimmung damit steht die Dehydrierung des Fichtelits zu Reten (II), welche die Identität der Anordnung von 18 Atomen der Kohlenstoffgerüste des Fichtelits und der Abietinsäure beweist³⁾. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Versuche, welche die Herstellung eines identischen Umwandlungsproduktes aus beiden Naturstoffen bezweckten und die Stellung des bei der Dehydrierung nicht fassbaren 19. Kohlenstoffatoms im Fichtelit sichern sollten.

Die schematisch einfache Umwandlung der Abietinsäure in Fichtelit ist experimentell sehr schwer durchführbar, da der Fichtelit im Ringe C zwei zusätzliche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt. Es wurde deshalb vorgezogen, diesen Ring zu aromatisieren und einen der Dehydro-abietinsäure (VII) analogen Kohlenwasserstoff (mit nur 3 Asymmetriezentren) herzustellen, der seinerseits aus der Dehydro-säure leicht zugänglich sein dürfte.

Bei der vorsichtigen Dehydrierung des Fichtelits mit Palladium-Kohle bei 280° entstand ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus welchen durch Chromatographieren an viel Aluminiumoxyd 4 einheitliche Fraktionen isoliert werden konnten. Neben unverändertem Ausgangsmaterial I und Reten (II) erhielten wir zwei bisher unbekannte Dehydrierungsprodukte des Fichtelits, deren Analysen auf die Zusammensetzung $C_{19}H_{28}$ bzw. $C_{19}H_{26}$ gut stimmten. Die optisch aktive, flüssige Verbindung $C_{19}H_{28}$ gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion, weist im UV. ein für Benzolderivate charakteristisches Absorptionsspektrum auf (Fig. 1, Kurve 1)⁴⁾ und ist daher das gesuchte Umwandlungsprodukt des Fichtelits mit aromatisiertem Ring C (III). Durch Erhitzen mit Selen bei 330° liess sich dieser Koh-

¹⁾ 57. Mitt. Helv. **31**, 2143 (1948).

²⁾ L. Ruzicka und H. Waldmann, Helv. **18**, 611 (1935).

³⁾ L. Ruzicka, Fr. Balas und H. Schinz, Helv. **6**, 692 (1923).

⁴⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

lenwasserstoff zu Reten (II) dehydrieren und bei der Umsetzung mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäure lieferte er ein Dinitroderivat $C_{19}H_{26}O_4N_2$ (V)¹).

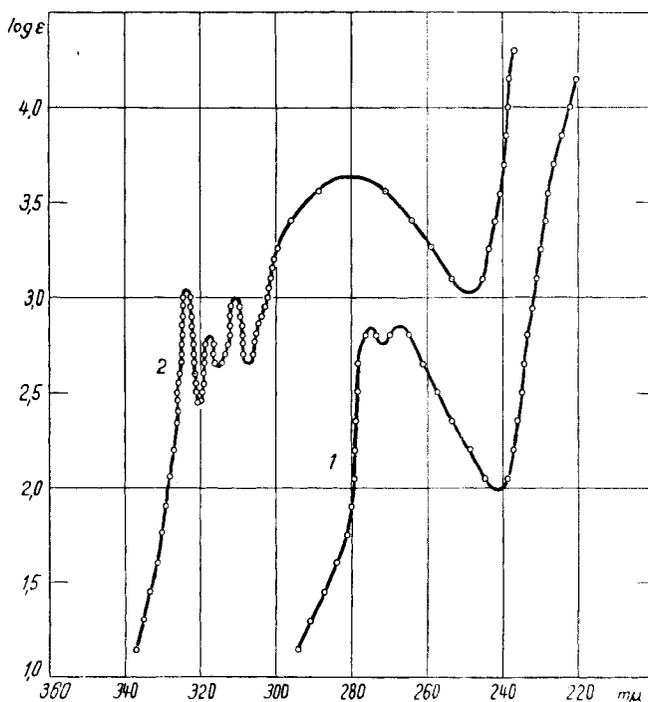


Fig. 1.

Kurve 1: Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ aus Fichtelit (III).

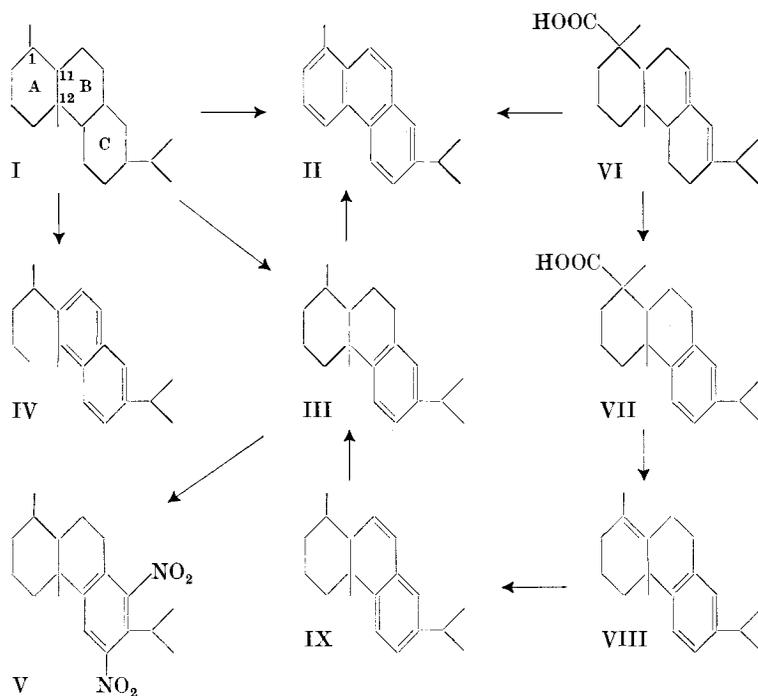
Kurve 2: Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{26}$ aus Fichtelit (IV).

Das optisch inaktive Dehydrierungsprodukt $C_{19}H_{26}$, das nur in kleiner Menge entstand, wurde durch das Absorptionsspektrum im UV. (Fig. 1, Kurve 2) eindeutig als ein Naphthalinderivat charakterisiert. In Übereinstimmung damit gab diese Verbindung mit Tetranitromethan eine intensive, braune Farbreaktion und lieferte ein bei 130° scharf schmelzendes Trinitrobenzolat $C_{25}H_{29}O_6N_3$ ²). Das Dehydrierungsprodukt $C_{19}H_{26}$ besitzt, wie wir uns überzeugen konnten, nicht mehr das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst des Fichtelits, da es auch bei energischen Bedingungen nicht zu Reten dehydriert werden kann, sondern dabei unverändert bleibt. Mit Vorbehalt schreiben wir

¹) Dadurch wird die Bruttoformel $C_{19}H_{28}$ der Verbindung III gesichert, da die homologen Formeln $C_{19}H_{26}O_4N_2$ und $C_{18}H_{24}O_4N_2$ sich im Kohlenstoffgehalt um 0,8% unterscheiden.

²) Die berechneten Werte für Kohlenstoff unterscheiden sich bei den homologen Formeln $C_{25}H_{29}O_6N_3$ und $C_{24}H_{27}O_6N_3$ um 0,7%.

diesem sehr interessanten Naphtalinderivat, das noch sämtliche 19 Kohlenstoffatome des Fichtelits enthält, die Struktur IV zu, die später durch eine Synthese überprüft werden soll.



Wir haben nun versucht, den Benzolkohlenwasserstoff III, ausgehend von der Dehydro-abietinsäure (VII), herzustellen.

Durch Zersetzung des Dehydro-abietinsäurechlorids¹⁾ in Gegenwart von Kupferpulver wurde unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff eine zusätzliche Doppelbindung eingeführt. Die intensiv rotbraune Farbreaktion mit Tetranitromethan und das in Fig. 2, Kurve 1, abgebildete, für Styrol-Derivate charakteristische UV.-Absorptionsspektrum des flüssigen Reaktionsproduktes zeigen, dass die Doppelbindung des ursprünglich entstandenen Kohlenwasserstoffs VIII in Konjugation zum Benzolring wanderte. Dabei sind 4 verschiedene, an den Kohlenstoffatomen 1 und 11 stereoisomere Verbindungen der Struktur IX zu erwarten, die alle noch am Atom 12 die unveränderte Konfiguration der Abietinsäure besitzen.

Durch Hydrierung mit Platindioxyd-Katalysator entstand aus dem Isomerengemisch IX nach Aufnahme von etwas mehr als einem Mol. Wasserstoff ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Analyse

¹⁾ W. P. Campbell und D. Todd, Am. Soc. **64**, 928 (1942); O. Jeger, O. Dürst und G. Büchi, Helv. **30**, 1857 (1947).

auf die Zusammensetzung $C_{19}H_{28}$ gut stimmte und das eine spez. Drehung $[\alpha]_D = +20^\circ$ (in Chloroform) aufwies. Durch mehrmals wiederholte chromatographische Trennung an viel Aluminiumoxyd liess sich dieses Produkt in 4 weitgehend einheitliche Fraktionen auftrennen,

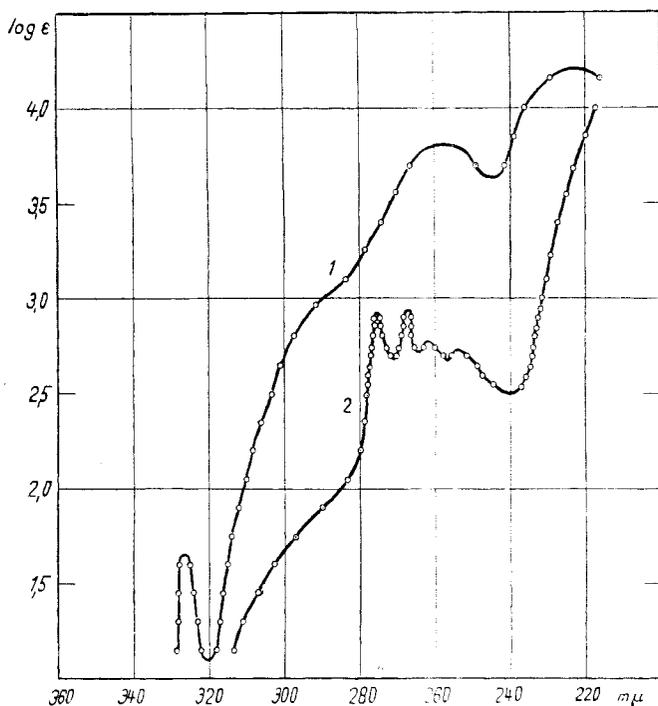


Fig. 2.

Kurve 1: Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{26}$ aus Abietinsäure (IX).

Kurve 2: Kohlenwasserstoff A $C_{19}H_{28}$ aus Abietinsäure (III).

die sich durch ihre Elutionsmaxima beim Chromatographieren und ihre spez. Drehungen stark unterschieden. In kleiner Menge (ca. 3%) isolierten wir als leichtest eluierbaren Anteil einen Kohlenwasserstoff, dessen Analysen auf die Bruttoformel $C_{19}H_{31}$ hinwiesen, und der durch vollständige Hydrierung von IX entstanden sein dürfte. Anschliessend liessen sich 3 Fraktionen der Bruttoformel $C_{19}H_{28}$ gewinnen¹): ein flüssiger Kohlenwasserstoff A $[\alpha]_D = +49^\circ$, ein krystallisierter, bei 80° schmelzender Kohlenwasserstoff B, $[\alpha]_D = -0,5^\circ$, und zuletzt ein flüssiger Kohlenwasserstoff C $[\alpha]_D = -11^\circ$.

Nach der spez. Drehung hätte man den Kohlenwasserstoff A mit dem oben beschriebenen Abbauprodukt des Fichtelits, $C_{19}H_{28}$ (III), das ein spez. Drehungsvermögen von $+53^\circ$ besitzt, für identisch

¹) Die Drehungen von A, B und C wurden in Chloroform-Lösung bestimmt.

halten können. Bei der Nachprüfung der Infrarotspektren beider Präparate¹⁾ zeigte sich jedoch, dass die beiden Präparate mit fast übereinstimmender Drehung wohl sehr ähnliche, aber nicht identische Kurven aufweisen (Fig. 3 und 4) und deshalb voneinander verschieden sind. Die beiden Präparate könnten sich durch Stereoisomerie an den Zentren 1 und (oder) 11 unterscheiden.

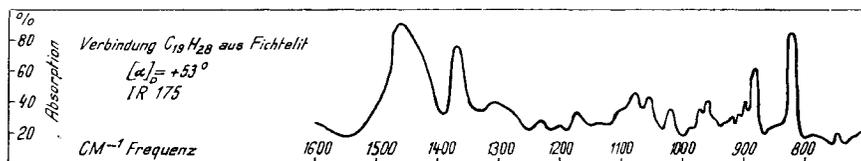


Fig. 3.

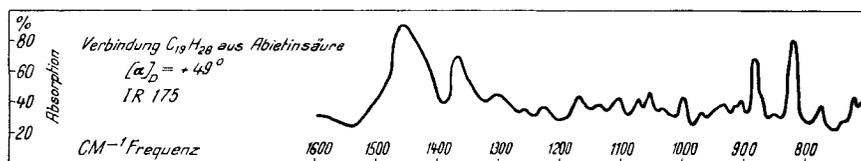


Fig. 4.

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

Experimenteller Teil²⁾.

A. Umsetzungen des Fichtelits.

Partielle Dehydrierung des Fichtelits.

200 mg Substanz wurden mit 100 mg 10-proz. Palladium-Kohle vermischt und in einem kleinen Kölbchen, welches mit einem langen, an einen Azotometer angeschlossenen Rohr versehen war, in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 280° erhitzt. Nachdem nach 4 Stunden ca. 40 cm³ Gas im Azotometer aufgefangen worden waren, wurde die Reaktion unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Gemisch von Petroläther-Benzol aufgenommen, durch eine kleine Säule aus schwachem, neutralem Aluminiumoxyd filtriert, das Lösungsmittelgemisch abgedampft und der Rückstand im Vakuum bei 50° getrocknet. Das stark blau fluoreszierende, ölige Produkt (194 mg) wurde in 10 cm³ Pentan gelöst und an einer Säule aus 30 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz	Farbreaktion mit TNM
1	45 cm ³ Pentan	93 mg Öl	negativ
2	120 cm ³ Pentan	68 mg Öl	gelb
3	120 cm ³ Petroläther-Benzol (9:1)	10 mg Öl	braun
4	150 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	26 mg Krystalle	rotbraun

¹⁾ Die Infrarotspektren wurden von Hrn. Dr. Hs. H. Günthard aufgenommen.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Die Dehydrierung des Fichtelits wurde nach dieser Vorschrift mehrmals wiederholt, wobei die Pentaneluate des Chromatogramms, die mit Tetranitromethan keine Farb-reaktion geben, mit kristallisiertem Fichtelit bis auf 200 mg Gesamtgewicht ergänzt und für die nächstfolgende Operation verwendet wurden. Es wurden auf diese Weise insgesamt 1.45 g Fichtelit umgesetzt.

Fraktion 1, nicht dehydriertes Ausgangsmaterial I.

Das Pentaneluat mit negativer Tetranitromethanreaktion wurde in einem Fall im Kugelrohr destilliert, wobei es bei 108—118° (0,04 mm) als farbloses Destillat überging.

3,536 mg Subst. gaben 11,259 mg CO₂ und 4,079 mg H₂O

C₁₉H₃₄ Ber. C 86,94 H 13,06% Gef. C 86,90 H 12,91%

Es liegt nicht dehydriertes Ausgangsmaterial I vor.

Fraktion 2, Benzolderivat III.

Die Pentaneluate, die gelbe Farb-reaktion mit Tetranitromethan aufweisen, wurden vereinigt (480 mg), in 10 cm³ Pentan gelöst, durch eine Säule aus 60 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert und das Chromatogramm mit Pentan entwickelt, wobei am Anfang das durchlaufende Filtrat in 5-cm³ Fraktionen aufgefängt wurde. Zuerst wurden 130 mg einer Substanz mit negativer bis schwach gelber Tetranitromethan-reaktion erhalten, die nicht weiter untersucht wurden. Darnach wurden 320 mg Substanz mit gleichmässig stark gelber Farb-reaktion eluiert, die im Kugelrohr bei 122—127° (0,03 mm) als farbloses Destillat übergingen. Zur Analyse wurde ein Teil davon nochmals destilliert. Siedepunkt (Badtemperatur) 115—120° (0,02 mm).

3,056 mg Subst. gaben 9,969 mg CO₂ und 3,052 mg H₂O

C₁₉H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 89,02 H 11,18%

$[\alpha]_D^{20} = +53^{\circ}$ (c = 4,90)

Es liegt die Verbindung III vor.

Dinitroderivat V¹⁾. 46 mg des reinen Benzolderivates wurden in einem Kölbchen auf 0° gekühlt und mit einer eiskalten Mischung von 0,6 cm³ konz. Salpetersäure und 1,0 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Nach einer Stunde bei 0° wurde das Gemisch bei Raumtemperatur während 5 Stunden geschüttelt, nach Zugabe von Eis in Äther-Chloroform-Gemisch aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Das erhaltene braungelbe, ölige Produkt (66 mg) wurde in 5 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und an einer 0,8 × 4 cm Säule aus 2 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) adsorbiert. Mit 80 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) erhielt man 46 mg leicht gelbliches Öl. Dieses Eluat wurde in 5 cm³ Petroläther gelöst und nochmals an einer 0,8 × 8 cm Säule aus 4 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Mit 60 cm³ Petroläther wurden 16 mg und mit 40 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch weitere 22 mg eines teilweise kristallisierenden Öles erhalten. Aus wenig Methanol-Wasser dreimal umgelöst, lieferte die zweite Fraktion schwach gelbliche Krystalle, die konstant bei 133—134° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 96 Stunden im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

3,798 mg Subst. gaben 9,167 mg CO₂ und 2,551 mg H₂O

C₁₉H₂₆O₄N₂ Ber. C 65,87 H 7,57% Gef. C 65,86 H 7,53%

$[\alpha]_D^{20} = +95^{\circ}$ (c = 0,96)

Dehydrierung des Benzolderivates III zu Reten (II). 34,5 mg Substanz und 50 mg Selen wurden in einem kleinen, mit langem Stiel versehenen Kölbchen im Metallbad während 5,5 Stunden auf 300° und nachher während 3 Stunden auf 330° erhitzt. In Äther aufgenommen, filtriert und getrocknet, wurden 31 mg eines braunen, öligen Rückstandes erhalten, der in 5 cm³ Petroläther gelöst, an einer 0,8 × 7 cm Säule aus 3,5 g neutralem

¹⁾ Gearbeitet wurde in Anlehnung an die Vorschrift von O. Jeger, O. Dürst und G. Büchi, *Helv.* **30**, 1856 (1947).

Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert wurde. Mit 40 cm³ Petroläther wurden 13 mg farbloses Öl eluiert, das im Kugelrohr destilliert wurde. Siedepunkt (Badtemperatur): 115–117° (0,03 mm).

3,390 mg Subst. gaben 11,061 mg CO₂ und 3,355 mg H₂O
 C₁₉H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 89,04 H 11,07%

Nach der Analyse liegt nicht dehydriertes Ausgangsmaterial vor.

Mit 75 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden 5 mg Krystalle eluiert. Da die Krystalle mit wenig Öl vermischt waren, wurden sie direkt mit 4,5 mg 1,3,5-Trinitrobenzol in heissem Alkohol versetzt und die Additionsverbindung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben Nadelchen (3 mg) schmolzen scharf bei 143,5° und ergaben bei der Mischung mit Reten-trinitrobenzolat vom Smp. 144° keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Rohausbeute an Reten betrug ea. 25% der Theorie, berechnet auf verbrauchtes Ausgangsmaterial.

Fraktion 3, Naphtalinderivat IV.

Die Petroläther-Benzol-(9:1)-Eluate aus der partiellen Dehydrierung des Fichtelits wurden vereinigt (100 mg), in 10 cm³ Hexan gelöst und nochmals an einer 1,2 × 14 cm Säule aus 15 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert. Nach einem kleinen Vorlauf wurden mit 100 cm³ Hexan in 5 Fraktionen 84 mg farbloses Öl eluiert, das in allen Fraktionen eine gleichmässig braune Reaktion mit Tetranitromethan aufwies. Im Kugelrohr destilliert, ging die Substanz bei 118–122° (0,03 mm) (Badtemperatur) über. Zur Analyse wurde eine kleine Probe nochmals wie oben destilliert. Siedepunkt (Badtemperatur) 120° (0,01 mm).

3,199 mg Subst. gaben 10,521 mg CO₂ und 2,956 mg H₂O
 C₁₉H₂₆ Ber. C 89,70 H 10,30% Gef. C 89,75 H 10,34%

$[\alpha]_D = 0^{\circ}$ (c = 3,93)

Es liegt die Verbindung IV vor.

Trinitrobenzolat. 50 mg Substanz IV wurden mit 40 mg 1,3,5-Trinitrobenzol in heissem Alkohol umgesetzt und das Addukt als feine gelbe Nadelchen (56 mg) erhalten. Nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden zitronengelbe Nadelchen vom konstanten Smp. 130° erhalten. Zur Analyse wurden zwei verschiedene Präparate während 65 Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

3,830 mg Subst. gaben 9,006 mg CO₂ und 2,127 mg H₂O

3,780 mg Subst. gaben 8,855 mg CO₂ und 2,140 mg H₂O

C₂₅H₂₉O₆N₃ Ber. C 64,22 H 6,25% Gef. C 64,17; 63,94 H 6,21; 6,33%

Ein Styphnat des Naphtalinderivates IV konnte in krystalliner Form nicht erhalten werden.

Versuch der Dehydrierung von IV. 15 mg Substanz wurden mit 28 mg Selen in ein kleines Bombenrohr im Hochvakuum eingeschmolzen und während 16 Stunden in einem Metallbad auf 340° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 10,5 mg Substanz, die in 5 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch gelöst und an einer 0,5 × 11,5 cm Säule aus 2 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert wurden. Mit 15 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden 9 mg farbloses Öl eluiert, während mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch Spuren einer öligen Substanz herauskamen, die in der Lösung blau fluoreszierte. Zur Analyse wurde die Petroläther-Benzol-(9:1)-Fraktion in einem Kugelrohr destilliert, wobei das Destillat bei ca. 110–120° (0,1 mm) (Badtemperatur) überging.

3,474 mg Subst. gaben 11,455 mg CO₂ und 3,075 mg H₂O

C₁₉H₂₆ Ber. C 89,70 H 10,30% Gef. C 89,98 H 9,90%

Absorption im UV.: $\lambda_{\max} = 224 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,6$ $\lambda_{\max} = 311 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,9$
 $\lambda_{\max} = 230 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,6$ $\lambda_{\max} = 318 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,8$
 $\lambda_{\max} = 233 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,6$ $\lambda_{\max} = 326 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,0$
 $\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,6$

Nach dem UV.-Absorptionsspektrum liegt unverändertes Ausgangsmaterial IV vor.

Fraktion 4, Reten II.

Die krystallisierenden Endeluat aus der Dehydrierung des Fichtelits wurden in einem Fall untersucht. Die Krystalle (26 mg) wurden aus Alkohol mit Zusatz von wenig Wasser zweimal umkrystallisiert. Die so erhaltenen, farblosen Blättchen (16 mg) schmolzen bei 98,5° und ergaben mit Reten gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Analysenpräparat wurde bei 90° im Hochvakuum sublimiert.

3,643 mg Subst. gaben 12,315 mg CO₂ und 2,533 mg H₂O
 C₁₈H₁₈ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,25 H 7,78%

Trinitrobenzol. Das Trinitrobenzol wurde in alkoholischer Lösung hergestellt. Hellgelbe Nadelchen vom scharfen Smp. 144°.

B. Umsetzungen der Dehydro-abietinsäure (VII).

Thermische Zersetzung des Dehydro-abietinsäurechlorids¹⁾.

760 mg Substanz wurden mit 0,8 g Kupferpulver vermischt und in einem kleinen langstieligen Kölbchen, welches mit einem Azotometer verbunden war, in Kohlendioxidatmosphäre auf 140° (Ölbad) erhitzt. Es setzte dabei rasch eine lebhafte Gasentwicklung ein, die langsam abflaute und nach drei Stunden zum Stillstand kam. Das entwickelte Gas (53 cm³ = 89% der theoretischen Menge) brannte mit einer für Kohlenoxyd charakteristischen blauen Flamme.

Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, vom Kupferpulver abfiltriert und der getrocknete Rückstand (620 mg) mit 50 cm³ 3-n. alkoholischer Kalilauge während 5½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Ungefähr dreiviertel des Alkohols wurden anschliessend abdestilliert, der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen und die Ätherschicht gut mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 587 mg eines dickflüssigen, braungelben Öles.

Dieses wurde in 10 cm³ Petroläther gelöst und an einer 1,5 × 16 cm Säule aus 30 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert. Mit 350 cm³ Petroläther wurden in fünf Fraktionen 400 mg eines farblosen Öles eluiert. während 140 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch 70 mg eines blaugrün fluoreszierenden Öles eluierten. Die ersten zwei Eluate (340 mg mit 140 cm³ Petroläther) wurden aus einem Ölbad im Kugelrohr bei 123—127° (0,02 mm) (Badtemperatur) destilliert. Ausbeute 300 mg, d. h. 50% der Theorie. Das gegen Tetranitromethan stark ungesättigte Präparat wurde zur Analyse nochmals destilliert. Siedepunkt (Badtemperatur) 117—120° (0,02 mm).

3,320 mg Subst. gaben 10,903 mg CO₂ und 3,074 mg H₂O
 C₁₉H₂₆ Ber. C 89,70 H 10,30% Gef. C 89,62 H 10,36%
 $[\alpha]_D = +11^\circ$ (c = 1,09)

Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch der Stereoisomeren der Struktur IX vor.

Katalytische Hydrierung. 50 mg Platindioxyd wurden in 5 cm³ Eisessig hydriert, 102 mg des Produktes IX in 18 cm³ Eisessig zugegeben und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach einer Stunde war ein Mol. Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung kam zum Stillstand. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des restlichen Eisessigs zweimal in etwas Petroläther gelöst und am Vakuum bei 50° getrocknet. Man erhielt so 102 mg eines dicken, farblosen Öles, das in 5 cm³ Pentan gelöst und an einer 1,2 × 9 cm Säule aus 10 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert wurde. Mit 90 cm³ Pentan erhielt man 96 mg Öl, das im Kugelrohr bei ca. 95—125° (0,05 mm) (Badtemperatur) als wasserhelles Destillat überging. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan

¹⁾ W. P. Campbell und D. Todd, Am. Soc. **64**, 928 (1942); O. Jeger, O. Dürst und G. Büchi, Helv. **30**, 1857 (1947).

war stark gelb. Zur Analyse wurde nochmals im Kugelrohr destilliert. Siedepunkt (Badtemperatur) 105–115° (0,02 mm).

3,012 mg Subst. gaben 9,827 mg CO₂ und 2,963 mg H₂O
 C₁₉H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 89,04 H 11,01%
 $[\alpha]_D = +21^\circ$ (c = 1,01)

Es liegt ein Gemisch der Stereoisomeren von III vor.

Chromatographische Auftrennung des Gemisches der stereoisomeren Kohlenwasserstoffe C₁₉H₂₈ (III).

2,6 g Substanz mit der spez. Drehung $[\alpha]_D = +20^\circ$ wurden in 25 cm³ Petroläther gelöst und an einer 4 × 43 cm Säule aus 500 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert. Zum Eluieren wurde Petroläther verwendet; die optischen Drehungen wurden nach einstündigem Trocknen der Eluate im Hochvakuum bei Raumtemperatur bestimmt.

Fractionen	Volumen cm ³	Eluat g	Elutions- geschwindig- keit g/l	$[\alpha]_D$
1+2	400	—	—	—
3+4	50	—	—	—
5	25	0,05	2,0	- 8°
6	25	0,07	2,8	- 5°
7	25	0,05	2,0	- 2°
8	25	0,04	1,6	—
9	25	0,04	1,6	—
10	75	0,10	1,3	—
11	75	0,22	2,9	—
12	75	0,25	3,3	+ 13°
13	75	0,28	3,7	+ 33°
14	60	0,18	3,0	+ 32°
15	50	0,15	3,0	+ 29°
16	50	0,16	3,2	+ 26°
17	50	0,09	1,8	+ 19°
18	50	0,08	1,6	+ 17°
19	50	0,10	2,0	+ 17°
20	75	0,10	1,3	+ 15°
21	75	0,09	1,2	—
22	75	0,07	0,9	+ 14°
23	75	0,06	0,8	—
24	75	0,05	0,7	—
25	75	0,04	0,5	+ 14°
26	75	0,04	0,5	—
27	75	0,03	0,4	—
28	75	0,03	0,4	—
29	75	0,03	0,4	—
30	75	0,02	0,3	—
31	75	0,01	0,1	—
Total		2,43		

Die Elutionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Fraktionen scheinen auf vier chromatographische Maxima zu deuten, bei den Fraktionen 6, 13, 16 und 19. Die diesen vier Maxima nächstliegenden Fraktionen wurden daher vereinigt und nochmals chromatographiert.

Die vereinigten Fraktionen 3—10 (0,35 g) wurden in 10 cm³ Hexan gelöst an einer 2,5 × 21 cm Säule aus 100 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert und mit Hexan eluiert. Als Spitzenfraktion wurden nach dem Vorlauf mit 25 cm³ Hexan 0,09 g farbloses Öl eluiert. Das Eluat wurde im Kugelrohr destilliert und siedete bei 108—113° (0,03 mm) (Badtemperatur).

3,632 mg Subst. gaben 11,597 mg CO₂ und 4,166 mg H₂O

3,422 mg Subst. gaben 10,935 mg CO₂ und 3,934 mg H₂O

C₁₉H₃₄ Ber. C 86,94 H 13,06% Gef. C 87,14; 87,21 H 12,84; 12,86%

$[\alpha]_D = -5^{\circ}$ ($c = 1,35$)

Absorption im UV.: Praktisch kein Absorptionsmaximum bis zu $\lambda_{\max} = 220$ m μ , $\log \epsilon = 2,8$ (Endabsorption).

Kohlenwasserstoff A. Die Fraktionen 11—14 wurden vereinigt (0,93 g), in 25 cm³ Pentan gelöst und an einer 4 × 43 cm Säule aus 500 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert. Elutionsmittel: Pentan.

Fraktion	Volumen cm ³	Eluat g	$[\alpha]_D$
a	510	0,00	—
b	275	0,01	—
c	200	0,25	+ 20°
d	100	0,10	+ 3°
e	50	0,06	+ 2°
f	50	0,04	- 4°
g	50	0,05	+ 7°
h	100	0,09	+ 14°
i	100	0,09	+ 35°
j	100	0,06	+ 45°
k	200	0,08	+ 50°
l	180	0,02	—

Die Fraktion k wurde im Kugelrohr destilliert. Siedepunkt (Badtemperatur) 116—121° (0,03 mm). Das farblose Destillat ergab mit Tetranitromethan eine goldgelbe Farbreaktion.

3,933 mg Subst. gaben 12,832 mg CO₂ und 3,856 mg H₂O

C₁₉H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 89,04 H 10,97%

$[\alpha]_D = +49^{\circ}$ ($c = 1,54$)

Absorption im UV.: Fig. 2, Kurve 2.

Kohlenwasserstoff B. Die Fraktionen 15—18 wurden vereinigt (0,48 g), in 10 cm³ Pentan gelöst, an einer 4 × 26 cm Säule aus 300 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert und mit Pentan eluiert.

Die Eluate g'—j' krystallisierten teilweise beim Stehen und wurden deswegen vereinigt und in 4 cm³ Methanol gelöst bei -10° gelassen, wobei 38 mg krystalline Substanz erhalten wurden. Eine weitere Krystallisation aus wenig Methanol lieferte 30 mg farblose Nadeln, die scharf und klar bei 80,5° schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb bei weiterem Umkrystallisieren unverändert. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan war

stark gelb. Zur Analyse wurde das Präparat 42 Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet und vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,211 mg Subst. gaben 10,443 mg CO₂ und 3,127 mg H₂O

C₁₅H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 88,75 H 10,90%

$[\alpha]_D = +0,5^{\circ}$ ($c = 0,69$)

Absorptionsspektrum im UV. identisch mit Kurve 2 in Fig. 2.

Fraktion	Volumen cm ³	Eluat g		$[\alpha]_D$
a'	600	—	Vorlauf	—
b'	100	0,05	Öl	+31°
c'	50	0,04	„	+43°
d'	50	0,05	„	+44°
e'	80	0,06	„	+38°
f'	50	0,04	„	+27°
g'	80	0,05	Krystalle+Öl	—
h'	50	0,04	„ „	—
i'	60	0,03	„ „	—
j'	50	0,03	„ „	—
k'	540	0,08	Öl	+8°

Kohlenwasserstoff C. Die Fraktionen 19–31 wurden vereinigt (0,67 g), in 10 cm³ Petan gelöst und an einer 4 × 30 cm Säule aus 350 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert.

Fraktion	Volumen cm ³	Lösungsmittel	Eluat	$[\alpha]_D$
a''	800	Pentan	—	—
b''	100	„	0,01 g Öl	—
c''	50	„	0,01 g „	—
d''	50	„	0,02 g „	—
e''	100	„	0,05 g „	+15°
f''	100	„	0,07 g „	+14°
g''	100	„	0,05 g „	+16°
h''	100	„	0,05 g „	+16°
i''	100	„	0,05 g „	+15°
j''	100	„	0,03 g „	+14°
k''	100	„	0,03 g „	+16°
l''	100	„	0,03 g „	—
m''	200	Petroläther	0,04 g „	—
n''	200	„	0,02 g „	—
o''	100	„	0,02 g „	—
p''	100	„	0,01 g „	—
q''	100	„	0,01 g „	—
r''	200	Benzol-Äther (1:1)	0,00 g „	—
s''	200	„	0,10 g „	—
t''	200	„	0,00 g „	—

Die Fraktionen g'' und h'' waren nach einiger Zeit an der Luft etwas gelblich geworden und wurden deshalb zur Reinigung nochmals in 5 cm³ Petroläther gelöst und an einer 1,2 × 10 cm Säule aus 10 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert. Mit 150 cm³ Petroläther wurden 82 mg farbloses Öl eluiert, das bei 118—124° (0,05 mm) (Badtemperatur) destillierte. Zur Analyse wurde im Kugelrohr nochmals destilliert. Siedepunkt 112—117° (0,03 mm) (Badtemperatur). Das farblose Destillat gab mit Tetranitromethan eine goldgelbe Farbreaktion.

3,672 mg Subst. gaben 11,980 mg CO₂ und 3,650 mg H₂O
 C₁₉H₂₈ Ber. C 88,99 H 11,01% Gef. C 89,03 H 11,12%
 $[\alpha]_D = +11^{\circ}$ (c = 1,50)

Absorptionsspektrum im UV. gleich wie beim Kohlenwasserstoff A.

Dehydrierung des Gemisches der Stereoisomeren von III zu Reten (II).

50 mg Substanz und 75 mg Selen wurden in einem Kölbchen während 5½ Stunden im Metallbad bei 330° dehydriert, das Produkt in Äther aufgenommen, filtriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Das Dehydrierungsprodukt (38 mg) wurde in 5 cm³ Petroläther gelöst und an einer 0,8 × 8 cm Säule aus 3,5 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert. Mit 40 cm³ Petroläther wurden 8 mg farbloses Öl eluiert. 75 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch eluierten 15 mg farblose Krystalle vom Smp. 85°, die nach einmaliger Krystallisation aus wässrigem Alkohol farblose, bei 96° schmelzende Blättchen lieferten. In der Mischung mit Reten beobachtete man keine Schmelzpunktserniedrigung. Rohausbeute an Reten: 33% der Theorie, berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Bei vorsichtiger Dehydrierung des Fichtelits (I) mit Palladium-Kohle bei 280° entstanden 1. ein Kohlenwasserstoff C₁₉H₂₈ (III), in welchem der Ring C des Fichtelits aromatisiert war, 2. ein Naphthalinderivat C₁₉H₂₆ (IV) und 3. Reten (II). Ausgehend von der bekannten Dehydro-abietinsäure (VII) wurden 2 flüssige und 1 krystallisierte Kohlenwasserstoff C₁₉H₂₈ gewonnen, die sich in der Konfiguration der Kohlenstoffatome 1 und (oder) 11 vom Abbauprodukt C₁₉H₂₈ des Fichtelits unterscheiden.

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