

168. Zur Kenntnis der Triterpene.

140. Mitteilung¹⁾.

Über weitere Abbaureaktionen des Friedelins

von G. W. Perold, K. Meyerhans, O. Jeger und L. Ruzicka.

(29. IV. 49.)

Bei der Umsetzung verschiedener Umwandlungsprodukte des im Kork vorkommenden pentacyclischen Triterpenketons Friedelin $C_{30}H_{50}O$ (I) mit Selenioxyd bei Temperaturen von 170—200° bildet sich das nor-Friedelen-dion $C_{29}H_{44}O_2$ (II), in dessen Ring A die Gruppierung $—CO—CO—C=C—$ sichergestellt wurde²⁾. In der früheren Abhandlung²⁾ wurde bereits berichtet, dass II eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit besitzt und durch weitere Einwirkung von Oxydationsmitteln oder von Alkali starke Veränderungen der Molekel erleidet. So entsteht bei der Behandlung des nor-Friedelen-dions (II) mit Blei(IV)-acetat in Eisessiglösung bei 20° oder mit Wasserstoffperoxyd bei 80° ein neutrales Oxydationsprodukt $C_{29}H_{44}O_3$ (III), dessen Absorptionsmaximum im U.V. ($\lambda_{max.} = 220 m\mu$, $\log \epsilon = 4,0$) auf eine Unterbrechung des in der Ausgangssubstanz II vorhandenen Chromophors ($\lambda_{max.} = 280 m\mu$, $\log \epsilon = 4,05$) hinweist.

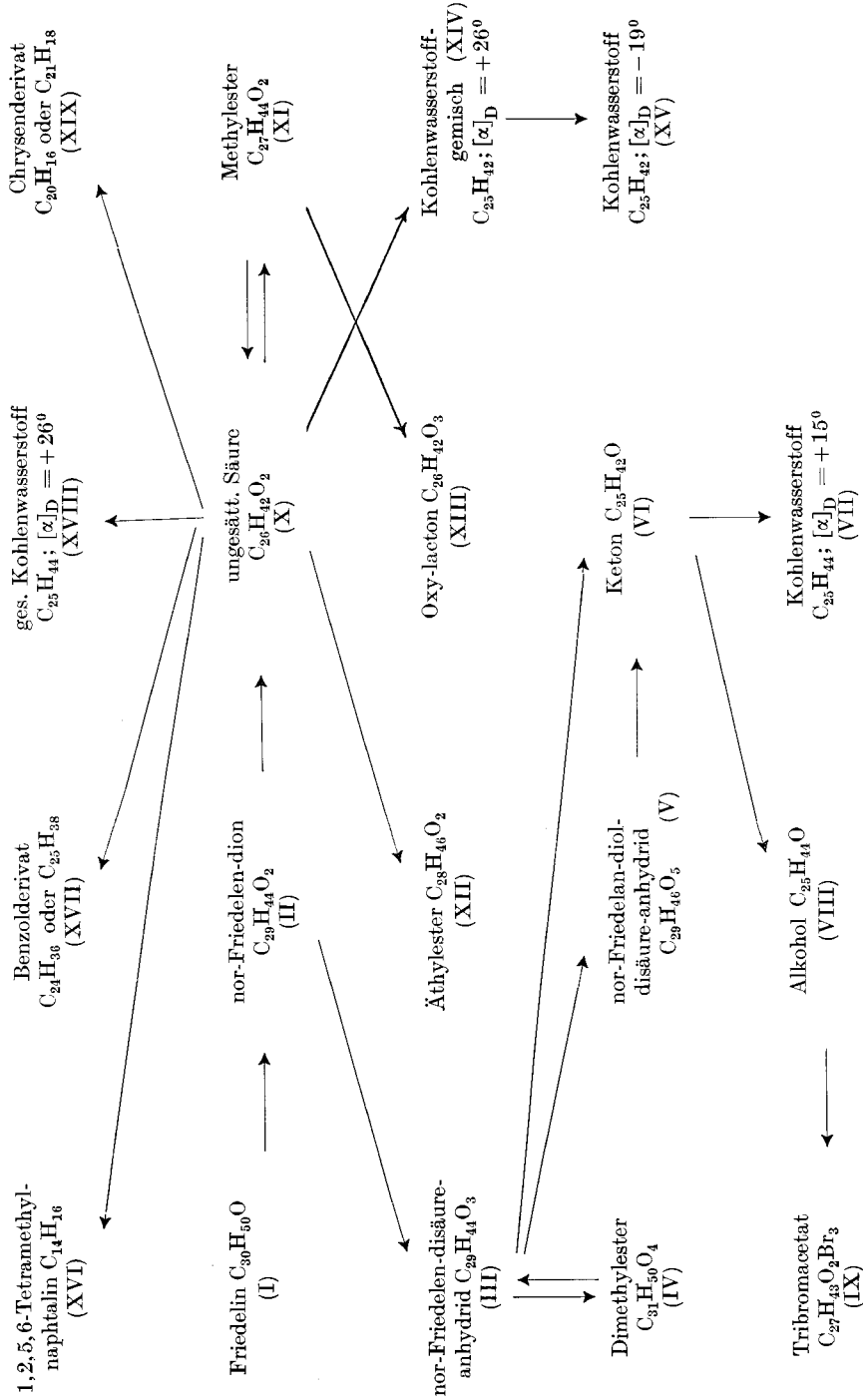
Die Verbindung III verbraucht bei der alkalischen Verseifung 2 Äquivalente Alkali und kann nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung zurückgewonnen werden. Dagegen liefert sie, wie wir nun fanden, mit Alkali und Dimethylsulfat den Dimethylester $C_{31}H_{50}O_4$ (IV), der praktisch das gleiche Maximum im U.V. ($227 m\mu$, $\log \epsilon = 4,02$) wie III aufweist (Fig. A, Kurve 1)³⁾ und mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge zum Ausgangsmaterial verseift wird. Bei der Oxydation mit Osmiumtetroxyd entsteht aus III ein im U.V. bis 220 $m\mu$ nicht absorbierendes Diol-anhydrid $C_{29}H_{46}O_5$ (V), wodurch die bereits spektroskopisch nachgewiesene, in α, β -Stellung zur Anhydridgruppe liegende und nicht hydrierbare Doppelbindung chemisch sichergestellt wurde. Durch diese Reaktionen wird die Verbindung III als Anhydrid einer instabilen und deshalb nicht fassbaren α, β -unge-sättigten nor-Friedelen-disäure charakterisiert. Die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder Blei(IV)-acetat auf das nor-Friedelen-dion (II) führt darnach zur Spaltung der Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Carbonylen der Gruppierung $—CO—CO—C=C—$.

¹⁾ 139. Mitt., Helv. **32**, 1075 (1949).

²⁾ L. Ruzicka, O. Jeger und P. Ringnes, Helv. **27**, 972 (1944).

³⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten U.V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

Tabelle 1.



Beim weiteren Abbau des Diol-anhydrids V mit Blei(IV)-acetat, sowie bei der Ozonisation des nor-Friedelen-disäure-anhydrids (III) entsteht unter Verlust von 4 Kohlenstoffatomen, die bisher nicht gefasst wurden, ein Oxydationsprodukt $C_{25}H_{42}O$ (VI), welches im U.V. die für eine Carbonylgruppe charakteristische Absorption bei $290\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,8$, (Fig. A, Kurve 2) aufweist und nach *Clemmensen* zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{44}$ (VII) reduziert werden kann. Die Verbindung VI reagiert nicht mit Benzopersäure oder Chromsäure bei Zimmertemperatur, geht dagegen bei der Reduktion mit Natrium und Äthanol in einen Alkohol $C_{25}H_{44}O$ (VIII) über, dessen Molekulargewicht durch Bereitung des Tribromacetats $C_{27}H_{43}O_2Br_3$ (IX) sichergestellt wurde. Es liegt somit im Abbauprodukt VI ein gesättigtes, tetracyclisches Keton vor, welches noch 4 Ringe des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts enthält.

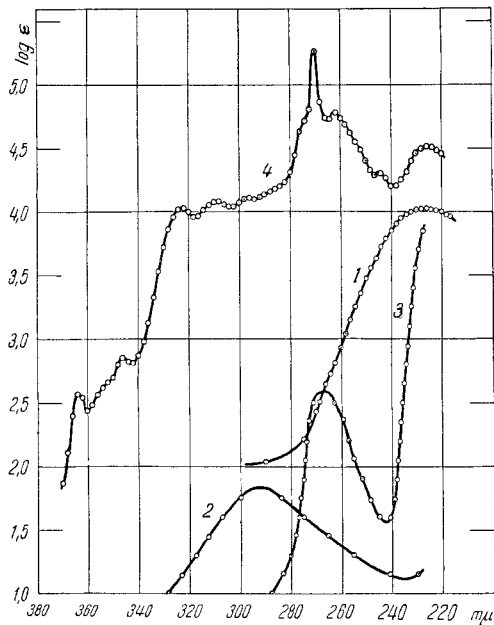


Fig. A.

Kurve 1: nor-Friedelen-disäure-dimethylester $C_{31}H_{50}O_4$ (IV)

Kurve 2: Keton $C_{25}H_{42}O$ (VI)

Kurve 3: Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{36}$ oder $C_{25}H_{38}$ (XVII)

Kurve 4: Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ oder $C_{21}H_{18}$ (XIX).

Wir haben weiter die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Wasserstoffperoxyd bei Siedehitze auf das nor-Friedelen-dion (II) und das nor-Friedelen-disäure-anhydrid (III) untersucht. Dabei wird das Anhydrid III quantitativ zurückgewonnen. Das nor-Friedelen-dion (II) wird dagegen weitgehend abgebaut, wobei eine

Säure $C_{26}H_{42}O_2$ (X) entsteht, deren Bruttoformel durch zahlreiche Analysen, Titration, sowie Analysen des Äthyl- (XII) und Methyl-esters (XI) und ferner Verseifungs- und Methoxylzahl von XI gesichert sein dürfte.

Folgende Umsetzungen erlaubten einen Einblick in die Struktur der Abbausäure X zu gewinnen. Deren Carboxylgruppe ist sterisch nicht gehindert; sie lässt sich mit alkoholischer Schwefelsäure leicht verestern (XII), und der mit Diazomethan gewonnene Methyl-ester XI kann mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge quantitativ zur Ausgangssäure verseift werden. Auf Grund der Farbreaktion mit Tetranitromethan enthält X eine Doppelbindung, die nicht in α, β -Stellung zur Carboxylgruppe sitzt, da X im U.V. bis zu $220 m\mu$ keine Absorption zeigt. Bei der Oxydation des Methyl-esters XI mit Osmiumtetroxyd entsteht ein gesättigtes Oxy-lacton $C_{26}H_{42}O_3$ (XIII), was auf eine β, γ - oder γ, δ -Stellung der Doppelbindung zur Carboxylgruppe hinweist. Auf Grund der leichten Decarboxylierung von X liegt wahrscheinlich eine β, γ -ungesättigte Säure vor.

Erhitzt man nämlich die Säure $C_{26}H_{42}O_2$ (X) über den Schmelzpunkt, so verliert sie leicht Kohlendioxyd, und es entsteht ein unscharf bei 120 – 140° schmelzendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{25}H_{42}$ (XIV), welches eine spez. Drehung $[\alpha]_D = +26^\circ$ (in Chloroform) aufweist und wahrscheinlich aus Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung besteht. Mit alkoholischer Schwefelsäure bei Siedehitze liess sich aus XIV eine einheitliche Verbindung $C_{25}H_{42}$ (XV) gewinnen, die scharf bei 158 – 159° schmilzt und eine spez. Drehung $[\alpha]_D = -19^\circ$ (in Chloroform) besitzt. Der Kohlenwasserstoff XV ist ein aus Friedelin leicht zugängliches Ausgangsmaterial für weitere Abbaureaktionen im Ringe B.

Schliesslich wurde die Säure X mit Selen im geschlossenen Rohr bei 330° dehydriert. Aus dem Dehydrierungsprodukt liessen sich bisher 4 einheitliche Verbindungen gewinnen: 1. das 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin $C_{14}H_{16}$ (XVI), welches bereits von *N. L. Drake* und *W. T. Haskins* bei der Dehydrierung des aus Friedelin zugänglichen sekundären Alkohols Friedelanols isoliert wurde¹⁾; 2. ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, dessen Analyse auf die Bruttoformel $C_{24}H_{36}$ bzw. $C_{25}H_{38}$ (XVII) stimmte und der nach dem Absorptionsspektrum im U.V. (Fig. A, Kurve 3) einen Benzolring enthält; 3. ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{44}$ (XVIII), der von dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{44}$ (VII) verschieden ist; 4. ein vollständig aromatisiertes Dehydrierungsprodukt $C_{21}H_{18}$ bzw. $C_{20}H_{16}$ (XIX), das durch sein Absorptionsspektrum im U.V. (Fig. A, Kurve 4) als ein alkyliertes Chrysen erkannt wird.

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

¹⁾ Am. Soc. 58, 1684 (1936).

Experimenteller Teil¹⁾.

nor-Friedelen-disäure-dimethylester (IV).

300 mg nor-Friedelen-disäure-anhydrid (III)²⁾ wurden in 75 cm³ Methanol gelöst, mit 0,3 cm³ 50-proz. wässriger Kalilauge versetzt und während 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 4 cm³ Dimethylsulfat wurde weitere 4 Stunden am Rückfluss gekocht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum entfernt. Zum Rückstand von Dimethylsulfat und farblosen Krystallen wurde unter Kühlung verdünnte Natronlauge zugegeben, das Gemisch geschüttelt, möglichst rasch mit Äther-Chloroform-Gemisch extrahiert und mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt (304 mg) krystallisierte nach dem Anspritzen mit Methanol. Zur Reinigung wurde es in 10 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 9 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit 150 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 249 mg Nadeln eluiert, die im Hochvakuum entweder bei 139° klar schmolzen oder bei 139° sinterten und dann bei 157—158° schmolzen. Auch nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser blieb der Schmelzpunkt konstant und scharf bei 158°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 135° Blocktemperatur sublimiert.

3,732 mg Subst. gaben 10,444 mg CO₂ und 3,424 mg H₂O
 C₃₁H₅₀O₄ Ber. C 76,49 H 10,36% Gef. C 76,37 H 10,27%
 $[\alpha]_D = +7^\circ$ (c = 0,94)

Alkalische Verseifung des nor-Friedelen-disäure-dimethylesters (IV).

28,5 mg Substanz wurden in 5 cm³ 0,5-n. äthanolischer Kalilauge gelöst und während 3 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser aufgeschlemmt, mit Äther-Chloroform-Gemisch ausgeschüttelt und anschliessend mit verdünnter Natronlauge mehrmals gewaschen. Die Laugeschichten enthielten ein schwerlösliches Salz, das mit verdünnter Säure zerlegt wurde, worauf die abgeschiedene Säure in Äther-Chloroform-Gemisch aufgenommen wurde. Es wurden so 24 mg eines farblosen Produktes erhalten, das bei 235—237° unter Zersetzung schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 238° (unter Zersetzung); gemischt mit nor-Friedelen-disäure-anhydrid konnte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet werden. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

3,708 mg Subst. gaben 10,718 mg CO₂ und 3,301 mg H₂O
 C₂₅H₄₄O₃ Ber. C 79,04 H 10,07% Gef. C 78,88 H 9,96%
 $[\alpha]_D = -44^\circ$ (c = 1,17)

Nach Schmelzpunkt, Mischung und spez. Drehung liegt die Verbindung III vor.

Ozonisation des nor-Friedelen-disäure-anhydrids (III)
zum Keton C₂₅H₄₂O (VI).

1,12 g Substanz wurden in Ansätzen zu 200 mg in 40 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dann wurde durch die Lösung bei 20° während 35 Minuten ein mässiger Ozon-Sauerstoffstrom durchgeleitet. Anschliessend wurde die farblose Lösung im Vakuum bei 50° rasch eingedampft und der Rückstand zur Spaltung des Ozonides mit 5 cm³ Wasser 90 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in Äther-Chloroform aufgenommen und die wässrige Schicht zur Prüfung auf wasserlösliche Ozonisationsprodukte aufbewahrt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0,78 g neutrale Ozonisations-

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

²⁾ L. Ruzicka, O. Jeger und P. Ringnes, *Helv.* **27**, 972 (1944).

produkte, die in 40 cm³ Petroläther-Benzol-(1 : 1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 25 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Mit 110 cm³ dieses Lösungsmittels wurden 0,60 g Krystalle vom Smp. 200—207 eluiert, welche nach dreimaliger Krystallisation aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 208—209^o lieferten. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180^o Blocktemperatur sublimiert.

3,602 mg Subst. gaben 11,037 mg CO₂ und 3,761 mg H₂O
 C₂₅H₄₂O Ber. C 83,73 H 11,81% Gef. C 83,62 H 11,68%
 $[\alpha]_D = +38^{\circ}$ (c = 1,10)

Es liegt die Verbindung VI vor.

Die Ozonisation des Anhydrids wurde ferner mit gleichem Ergebnis in Essigester- und Dioxanlösung durchgeführt. Die Spaltung des Ozonides mit Wasserstoff in Anwesenheit eines Palladium-Bariumsulfat-Katalysators lieferte das Keton VI in schlechterer Ausbeute.

Der wässrige Auszug aus der Spaltung des Ozonides war sauer und besass ein p_H von ca. 2. Mit Silbernitrat-Salpetersäure und Bariumchlorid-Salzsäure entstanden jedoch keine Fällungen. Ferner reduzierte er ammoniakalische Silbernitratlösung nicht und gab mit Phenylhydrazin-Salzsäure keinen Niederschlag.

Die Verbindung VI wurde beim Versuch der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroformlösung und mit Chromsäure in Eisessiglösung bei 20^o unverändert und in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen. Bei sehr energischer Oxydation mit Chromsäure (10 Sauerstoffatome) in Siedehitze entstanden aus VI kristalline Säuren, über welche später berichtet wird.

Oxydation des nor-Friedelen-disäure-anhydrids (III)
 mit Osmiumtetroxyd zu V.

170 mg Substanz wurden in 7 cm³ Benzol gelöst, mit 101 mg Osmiumtetroxyd und 0,1 cm³ Pyridin versetzt und 45 Tage im Dunkeln belassen. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft, der Osmiumkomplex in 10 cm³ Methylenchlorid gelöst und 17 Stunden mit einer Lösung von 3,4 g Mannit und 0,5 g Kaliumhydroxyd in 34 cm³ Wasser bei 20^o kräftig geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wurde das Oxydationsprodukt mehrmals aus wenig Benzol umkrystallisiert, wonach es scharf bei 212^o schmolz. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 7 Tage bei 70^o getrocknet.

3,662 mg Subst. gaben 9,788 mg CO₂ und 3,120 mg H₂O
 C₂₉H₄₆O₅ Ber. C 73,38 H 9,77% Gef. C 72,94 H 9,53%
 $[\alpha]_D = -2^{\circ}$ (c = 1,27)

Es liegt nor-Friedelan-diol-disäure-anhydrid (V) vor.

Oxydation des nor-Friedelan-diol-disäure-anhydrids (V)
 mit Blei(IV)-acetat.

111 mg Substanz wurden in 5 cm³ absolutem Chloroform gelöst, mit einer frisch bereiteten Lösung von 129 mg Blei(IV)-acetat in 5 cm³ absolutem Chloroform versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Die farblose Lösung enthielt dann einen Niederschlag, und mit angefeuchtetem Kaliumjodid-Stärkepapier war kein Oxydationsmittel mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Der Niederschlag blieb dabei in beiden Schichten unlöslich, er wurde abfiltriert und getrocknet. Das schwere, farblose Pulver (38 mg) schmolz in offener Kapillare bei ca. 145^o zu einer trüben Schmelze. Auf einem Spatel geglüht verkohlte es zuerst und hinterliess einen gefärbten Rückstand. Zur Analyse wurde die Substanz während 64 Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

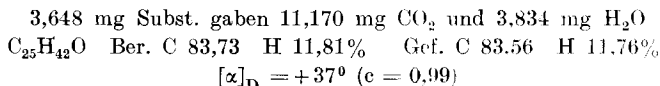
4,064 mg Subst. gaben 6,977 mg CO₂, 2,362 mg H₂O und 1,276 mg Rückstand, angenommen als PbO.

C₂₉H₄₆O₆Pb, H₂O Ber. C 48,66 H 6,76 Pb 28,95%
 C₂₉H₄₆O₆Pb, 2 H₂O „ „ 47,47 „ 6,87 „ 28,24%
 Gef. „ 46,85 „ 6,50 „ 29,15%

Es dürfte ein hydratisiertes Bleisalz der nor-Friedelan-diol-disäure vorliegen.

Die ätherlöslichen Produkte der Blei(IV)-acetat-Spaltung wurden in üblicher Weise aufgearbeitet und als 73 mg amorphe Substanz erhalten. Nach Zugabe von 4 cm³ Wasser wurde letztere während 1,5 Stunden am Rückfluss gekocht, die wässrige Lösung wurde nach Zugabe von Äther abgetrennt und auf wasserlösliche Oxydationsprodukte untersucht.

Die ätherische Schicht wurde wie üblich aufgearbeitet und lieferte ca. 50 mg krystalline neutrale Substanz, die in 5 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 1,5 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit 40 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 40 mg farblose Nadeln eluiert, die bei 199–202° schmolzen. Wiederholt aus Chloroform-Methanol umgelöst und im Hochvakuum bei 180° sublimiert, wurde die analysenreine Verbindung vom Smp. 209° erhalten. In der Mischprobe mit dem Keton VI trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.



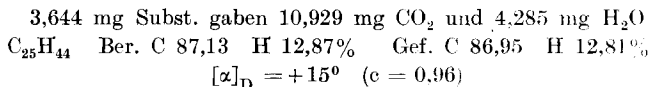
Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung liegt die Verbindung VI vor.

Reduktion des Ketons VI zum Kohlenwasserstoff C₂₅H₄₄ (VII).

Eine Lösung von 102 mg Substanz in 12 cm³ Eisessig wurde mit 1,0 g amalgamiertem Zinkstaub und 6 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 29 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei alle 2 Stunden einige Tropfen konz. Salzsäure zugegeben wurden. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 107 mg Rohprodukt, das in 15 cm³ Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde.

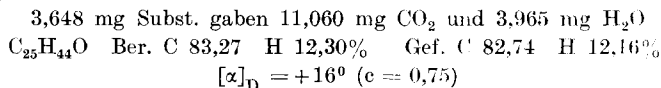
Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	25 cm ³ Petroläther	33 mg Krystalle, Smp. 157–160°
2–3	50 cm ³ Petroläther	52 mg Ausgangsmaterial,
4	25 cm ³ Petroläther-Benzol . .	Smp. 206–207°

Fraktion 1 wurde dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert, wonach sie konstant bei 165–166° schmolz. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 140–150° sublimiert.



Reduktion des Ketons VI zum Alkohol C₂₅H₄₄O (VIII).

102 mg Substanz wurden in 20 cm³ Äthanol heiss gelöst, zur siedenden Lösung innert 10 Minuten 2,0 g Natrium gegeben und nach Zugabe von weiteren 15 cm³ Äthanol 20 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 108 mg Rohprodukt, das in 6 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit 30 cm³ dieses Lösungsmittelgemisches wurden 30 mg unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. und Mischprobe 209°) eluiert. 180 cm³ Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch lösten aus der Säule 71 mg des Reduktionsproduktes, das bei 180–190° schmolz und aus Äther-Petroläther in Nadeln vom Smp. 193–194° krystallisierte. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 140° sublimiert.



Tribromacetat IX. 61 mg des Alkohols VIII vom Smp. 185–188° wurden in 2 cm³ absolutem Benzol und 2 cm³ Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,13 cm³ Tribromacetyl bromid in 2 cm³ Benzol tropfenweise versetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 107 mg Ester erhalten, der aus Chloroform-Methanol in Nadeln vom Smp. 237–238° (unter Zersetzung) kristallisierte. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 20 Stunden bei 90° getrocknet.

3,550 mg Subst. gaben 6,573 mg CO₂ und 2,198 mg H₂O

2,885 mg Subst. gaben 2,528 mg AgBr

C₂₆H₄₁O₂Br₃ Ber. C 49,93 H 6,61 Br 38,34%

C₂₇H₄₃O₂Br₃ „ „ 50,72 „ 6,78 „ 37,50%

Gef. „ 50,53 „ 6,93 „ 37,28%

Oxydation des nor-Friedelen-dions (II)¹⁾ mit Wasserstoffperoxyd-Kalilauge zur Säure C₂₆H₄₂O₂ (X).

200 mg Substanz vom Smp. 267–268° wurden in 20 cm³ Äthanol gelöst und die siedende Lösung während 5 Minuten tropfenweise mit 5 cm³ einer 2-proz. äthylalkoholischen Kalilauge versetzt. Nun gab man zur braunen Lösung in kleinen Portionen 2 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd, gelöst in 3,5 cm³ Äthanol, zu und kochte noch 1 Stunde am Rückfluss, wonach das Reaktionsgemisch farblos wurde. Die Lösung wurde nun auf 8 cm³ eingengt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 2-n. Sodalösung gut gewaschen. Der Sodaauszug lieferte nach üblicher Aufarbeitung 100 mg Substanz, die nach viermaligem wechselweisem Umkristallisieren aus Chloroform-Essigester und Chloroform-Methanol kleine Nadeln vom Smp. 249–250° (unter Zersetzung) lieferte. Es wurden zwei verschiedene, im Hochvakuum bei 95° 40 Stunden getrocknete Präparate analysiert. 3,698; 3,720 mg Subst. gaben 10,966; 10,992 mg CO₂ und 3,646; 3,662 mg H₂O. 6,840 mg Subst. in 5 cm³ Alkohol gelöst verbrauchten heiss 1,760 cm³ 0,01-n. KOH

C₂₆H₄₂O₂ Ber. C 80,77 H 10,95% Mol.-Gew. 386,59

Gef. „ 80,93 80,64 „ 11,04; 11,02% Äqu.-Gew. 388,6

[α]_D = -51° (c = 0,99)

Es liegt die Verbindung X vor.

Methylester XI. 500 mg Substanz wurden mit Diazomethan in üblicher Weise behandelt und der Ester, gelöst in 30 cm³ Petroläther-Benzol-(10:1)-Gemisch, durch eine Säule aus 20 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. 300 cm³ des gleichen Lösungsmittelgemisches eluierten 450 mg Substanz vom Smp. 163–164°, während Petroläther-Benzol-(6:1)-Gemisch weitere 40 mg vom Smp. 160–162° herauslöste. Nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol erhielt man lange, flache Nadeln, die scharf bei 166° schmolzen und mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gaben.

Zur Analyse wurden zwei verschiedene Präparate bereitet.

a) Über Nacht bei 100° im Hochvakuum getrocknet:

3,651 mg Subst. gaben 10,811 mg CO₂ und 3,601 mg H₂O

4,371 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 3,443 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₂₇H₄₄O₂ Ber. C 80,94 H 11,04 1 OCH₃ 7,74%

Gef. „ 80,81 „ 11,04 „ 8,14%

b) Im Hochvakuum bei 120° Blocktemperatur sublimiert:

3,750 mg Subst. gaben 11,099 mg CO₂ und 3,665 mg H₂O

15,676 mg Subst. verbrauchten bei 18-stündigem Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 0,361 cm³ 0,1-n. KOH

C₂₇H₄₄O₂ Ber. C 80,94 H 11,04% Mol.-Gew. 400,62

Gef. „ 80,76 „ 10,93% Äqu.-Gew. 434

[α]_D = -50° (c = 1,03)

¹⁾ Helv. **27**, 972 (1944).

Alkalische Verseifung zur Säure X. 100 mg des Esters wurden mit 10 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 95 mg Säure X, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 251—252° (unter Zersetzung) schmolz.

Äthylester XII. 73 mg Substanz wurden in 20 cm³ Alkohol und 1,3 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, während 2,5 Stunden am Rückfluss gekocht, in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser wurden 65 mg ölige Neutralkteile erhalten, die mit Methanol benetzt krystallisierten. In 25 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch gelöst, an einer Säule aus 2,0 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I/II) adsorbiert, wurden mit 60 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch und mit 30 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch insgesamt 28 mg Krystalle eluiert, die bei 96—98° schmolzen. Nach dreimaligem Umlösen aus Äthanol-Wasser wurden Nadeln vom Smp. 99—100° erhalten, die mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gaben. Das Analysenpräparat wurde während 89 Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet.

3,608 mg Subst. gaben 10,743 mg CO₂ und 3,632 mg H₂O
 C₂₈H₄₆O₂ Ber. C 81,10 H 11,18% Gef. C 81,23 H 11,26%
 $[\alpha]_D = -48^\circ$ (c = 0,79)

Die sauren Anteile der Umsetzung lieferten 19 mg Krystalle vom Smp. 247—248°. Einmal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und während 24 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet, lieferten sie die reine Säure X, die bei 249—250° (unter Zersetzung) schmolz und durch die Mischprobe als Ausgangsmaterial charakterisiert wurde.

Oxydation des ungesättigten Esters C₂₇H₄₄O₂ (XI) mit Osmiumtetroxyd zu einem Oxy-lacton XIII.

300 mg Substanz gelöst in 20 cm³ absolutem Äther wurden mit 200 mg Osmiumtetroxyd (0,98 Mol) versetzt und 14 Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Dann wurde der Äther abgedampft und der Rückstand mit 20 cm³ Benzol, 20 cm³ Alkohol, 1,5 g Mannit und 1,5 g Kaliumhydroxyd in 15 cm³ Wasser versetzt und das Gemisch 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 260 mg ölige Oxydationsprodukte, die in wenig Benzol gelöst und durch eine Säule aus 7 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert wurden. Mit Äther konnte aus der Säule eine in Nadeln krystallisierende Fraktion vom Smp. 236—237° herausgewaschen werden; das Analysenpräparat wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 210° sublimiert. Smp. 236—237°.

3,187 mg Subst. gaben 9,034 mg CO₂ und 3,006 mg H₂O
 C₂₆H₄₂O₃ Ber. C 77,56 H 10,52% Gef. C 77,36 H 10,55%

Es liegt die Verbindung XIII vor.

Decarboxylierung der ungesättigten Säure C₂₆H₄₂O₂ (X) zu einem Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen C₂₅H₄₂ (XIV).

94 mg Substanz wurden im Hochvakuum in einem Rohr eingeschmolzen und 75 Minuten auf 270° erhitzt. Die erstarrte, farblose Schmelze wurde zur Entfernung der nicht decarboxylierten Produkte mit 10 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss gekocht und die Reaktionsprodukte in üblicher Weise in saure und neutrale Anteile aufgetrennt. Die letzteren — 82 mg Krystalle — wurden in 5 cm³ Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 3 g Aluminiumoxyd (Akt. I II) chromatographiert. Mit 20 cm³ Petroläther konnten 71 mg einer Substanz eluiert werden, die mit Methanol benetzt rasch krystallisierte und unscharf bei 120—140° schmolz. Auch nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol beobachtete man den gleichen unscharfen Schmelzpunkt. Das im Hochvakuum bei 120° Blocktemperatur sublimierte Analysenpräparat zeigte mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung.

3,404 mg Subst. gaben 10,927 mg CO₂ und 3,777 mg H₂O
 C₂₅H₄₂ Ber. C 87,64 H 12,36% Gef. C 87,60 H 12,41%
 $[\alpha]_D = +26^\circ$ (c = 0,78)

Isomerisierung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{42}$ (XIV) mit alkoholischer Schwefelsäure.

22 mg Substanz, $[\alpha]_D = +26^\circ$, wurden mit 15 cm³ Alkohol und 1 cm³ konz. Schwefelsäure 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man in quantitativer Ausbeute bei 136–147° schmelzende Krystalle, welche nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol Nadeln vom scharfen und konstanten Smp. 158–159° lieferten. Das gegen Tetranitromethan ungesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 135° Blocktemperatur sublimiert.

2,852 mg Subst. gaben 9,134 mg CO₂ und 3,130 mg H₂O
 $C_{25}H_{42}$ Ber. C 87,64 H 12,36% Gef. C 87,40 H 12,28%

$[\alpha]_D = -19^\circ$ (c = 0,89)

Es liegt die Verbindung XV vor.

Dehydrierung der Säure $C_{26}H_{42}O_2$ (X) mit Selen.

1,00 g Substanz wurde in zwei Ansätzen zu 0,5 g mit je 1,5 g Selen verrieben, in einem Bombenrohr bei 11 mm Druck eingeschmolzen und 6 Stunden in einem Ofen auf 260–270° erhitzt. Nach dem Abkühlen herrschte im Rohr kein merklicher Überdruck. Das Rohr wurde wieder geschlossen und weitere 15 Stunden auf 330° erhitzt. Der Inhalt der beiden Rohre wurde mit Äther herausgespült, die erstarrten Selenschmelzen pulverisiert und ebenfalls mit Äther ausgewaschen. Die gesamte Ätherlösung wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, wobei ein roter Niederschlag von Selen ausfiel. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in einem mit mehreren Kugeln versehenen Rohr mit vorgeschalteter Trockeneiskühlung aus einem Ölbad destilliert. Die folgenden Fraktionen wurden erhalten:

Fraktion	Badtemperatur	Druck	Menge
1	100–225°	11 mm	0,20 g Krystalle und Öl
2	145–180°	0,5 mm	0,25 g Öl
3	ca. 180–190°	0,05 mm	0,30 g Krystalle und Öl
Rückstand			0,01 g

Fraktion 1. Das Destillat (0,20 g) wurde in 15 cm³ Pentan gelöst und durch eine Säule aus 20 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Mit 90 cm³ Pentan wurden 40 mg farbloses Öl eluiert. Nachdem weitere 60 cm³ Pentan und 60 cm³ Hexan nur noch Spuren öligter Substanzen eluiert hatten, eluierten 120 cm³ Hexan-Benzol-(100:1)-Gemisch und 30 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch 65 mg farblose Nadeln, die bei ca. 100–110° schmolzen.

Das Pentan-Eluat konnte nicht kristallisiert werden und gab mit 1,3,5-Trinitrobenzol in alkoholischer Lösung kein Addukt.

Die kristallinen Eluate lieferten aus Chloroform-Methanol umgelöst 30 mg farblose Nadeln vom Smp. 110–113°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht wesentlich änderte. 13 mg der dreimal umkristallisierten Substanz wurden nun durch fraktionierte Sublimation in zwei Komponenten aufgetrennt. Im Hochvakuum bei 100–110° Blocktemperatur sublimierte der grösste Teil des Gemisches rasch herauf. Der Rückstand (ca. 1 mg) wurde danach für sich bei ca. 120° sublimiert und lieferte Nadeln vom Smp. 203–206°, die mit Tetranitromethan eine schwach gelbe Farbreaktion gaben.

Der bei tieferer Temperatur sublimierende Anteil schmolz scharf bei 115–116° und ergab in der Mischung mit 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin (XVI) vom Smp. 116,5° keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan war stark braunrot.

3,640 mg Subst. gaben 12,139 mg CO₂ und 2,858 mg H₂O
 $C_{14}H_{16}$ Ber. C 91,25 H 8,75% Gef. C 91,00 H 8,79%

Trinitrobenzolat. 15 mg Substanz vom Smp. 113—114° wurden in alkoholischer Lösung mit 19 mg 1,3,5-Trinitrobenzol versetzt. Man erhielt so 30 mg des Trinitrobenzolates, das bei 181—182° schmolz und nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin-trinitrobenzolat identisch war. Das aus Alkohol umkrystallisierte Analysenpräparat wurde 94 Stunden im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bei 20° getrocknet.

3,644 mg Subst. gaben 8,064 mg CO₂ und 1,560 mg H₂O

C₂₀H₁₉O₆N₃ Ber. C 60,45 H 4,82% Gef. C 60,39 H 4,79%

Fraktion 2. Das Destillat (0,25 g) wurde in 30 cm³ Pentan gelöst und durch eine Säule aus 17 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Mit 60 cm³ Pentan erhielt man 90 mg Öl, während weitere 30 cm³ Pentan 50 mg einer teilweise krystallisierenden Substanz eluierten. Durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol erhielt man 10 mg bei 143—144° schmelzender Krystalle, welche nach Mischprobe mit dem weiter unten beschriebenen Dehydrierungsprodukt XVII identisch sind.

Weitere 120 cm³ Pentan eluierten 30 mg nichtkrystallisierendes Öl, während mit Hexan und mit Hexan-Benzol-(100:1)-Gemisch Spuren einer krystallinen Substanz vom Smp. 180—200° eluiert wurden, deren Menge aber zur Reinigung nicht ausreichte. Die späteren Eluate fluoreszierten violett und waren ölig.

Fraktion 3. Das höchst siedende Destillat und der Destillationsrückstand (0,31 g) wurden in 40 cm³ Pentan gelöst und durch eine Säule aus 20 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Mit Pentan wurden nacheinander zwei farblose krystalline Substanzen eluiert; weiteres Auswaschen mit Pentan und anschliessend mit stärker eluierenden Lösungsmitteln lieferte nur ölige Produkte.

Das erste, mit 70 cm³ Pentan gewonnene Eluat — 60 mg Krystalle — lieferte nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol-Wasser flache Nadeln vom Smp. 155—156°, die mit Tetranitromethan keine Farbreaktion gaben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 140° Blocktemperatur sublimiert.

3,690 mg Subst. gaben 11,774 mg CO₂ und 4,286 mg H₂O

C₂₅H₄₄ Ber. C 87,13 H 12,87% Gef. C 87,08 H 13,00%

$[\alpha]_D = +26^\circ$ (c = 0,25)

Es liegt der gesättigte Kohlenwasserstoff XVIII vor; die Mischprobe mit dem durch Reduktion des Ketons C₂₅H₄₂O (VI) gewonnenen Kohlenwasserstoff C₂₅H₄₄ (VII) vom Smp. 165—166° schmolz unscharf bei 140—145°.

Das zweite mit weiteren 30 cm³ Pentan gewonnene Eluat des Chromatogramms — 75 mg Krystalle, Smp. 110—115°, Tetranitromethanreaktion positiv — wurde aus Chloroform-Methanol dreimal umkrystallisiert, wonach das Präparat scharf bei 122° schmolz. Nach Sublimation im Hochvakuum, oder durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol, erhöhte sich der Smp. sprunghaft auf den nun konstanten Wert von 144 — 145°. Das im Hochvakuum bei 100° sublimierte Analysenpräparat gab eine gelb-orange Farbreaktion mit Tetranitromethan.

3,400 mg Subst. gaben 11,076 mg CO₂ und 3,382 mg H₂O

C₂₄H₃₆ Ber. C 88,82 H 11,18%

C₂₅H₃₈ Ber. „ 88,69 „ 11,31%

Gef. „ 88,90 „ 11,13%

$[\alpha]_D = +3^\circ$ (c = 1,05)

Es liegt die Verbindung XVII vor, die mit 1,3,5-Trinitrobenzol kein Addukt gab.

Wiederholung der Dehydrierung. Die Dehydrierungsprodukte von oben mit Ausnahme der gereinigten Präparate wurden vereinigt (0,49 g) und nochmals mit 1,5 g Selen in einem im Wasserstrahlvakuum zugeschmolzenen Rohr auf 330° 114 Stunden erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Destillation wurden 2 Fraktionen abgetrennt: Fraktion a: 0,09 g farblose Flüssigkeit, Kp. 125—170° (11 mm), Fraktion b: 0,13 g Öl und Krystalle, Kp. 120—220° (0,1 mm).

Fraktion a wurde mit 1,3,5-Trinitrobenzol versetzt und lieferte ein bei 130—145° unscharf schmelzendes Addukt, dessen Schmelzpunkt durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol auf 172—177° erhöht werden konnte. In der Mischprobe mit dem 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin-trinitrobenzolat beobachtete man keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,652 mg Subst. gaben 8,071 mg CO₂ und 1,520 mg H₂O

C₂₀H₁₀O₆N₃ Ber. C 60,45 H 4,82% Gef. C 60,31 H 4,66%

Fraktion b wurde in 25 cm³ Pentan gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. Nachdem mit Pentan, Hexan und mit Hexan-Benzol-(100:1)-Gemisch nur ölige Fraktionen gewonnen wurden, eluierten 150 cm³ Petroläther-Benzol-(100:1)-Gemisch 70 mg einer blau fluoreszierenden Substanz, die mit Methanol benetzt teilweise krystallisierte. Durch dreimaliges Umlösen aus Alkohol-Wasser und Sublimation im Hochvakuum bei 140° wurde ein bei 153—155° schmelzendes Analysenpräparat erhalten, das mit Tetranitromethan eine starke braunrote Farbreaktion gab.

3,847 mg Subst. gaben 13,162 mg CO₂ und 2,206 mg H₂O

C₂₁H₁₈ Ber. C 93,29 H 6,71%

C₂₀H₁₆ „ „ 93,71 „ 6,29%

Gef. „ 93,37 „ 6,42%

Es liegt ein Di- oder Trimethyl-chrysen (XIX) vor.

Umsetzung von nor-Friedelen-disäure-anhydrid (III) mit Wasserstoffperoxyd in alkoholischer Kalilauge.

100 mg Substanz wurden in 20 cm³ Äthylalkohol warm gelöst und mit äthylalkoholischer Kalilauge und Wasserstoffperoxyd gleich behandelt wie oben für nor-Friedelendion (II) angegeben. Nach der Aufarbeitung erhielt man 95 mg Substanz, die aus Chloroform-Methanol Krystalle vom Smp. 235—236° lieferten. Nach der Mischprobe wurden sie als Ausgangsmaterial identifiziert.

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

Zusammenfassung.

1. Das aus Friedelin C₃₀H₅₀O (I) zugängliche nor-Friedelendion C₂₉H₄₄O₂ (II) liefert bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat oder Wasserstoffperoxyd in Eisessiglösung das nor-Friedelen-disäure-anhydrid C₂₉H₄₄O₃ (III), welches zu einem gesättigten, tetracyclischen Keton C₂₅H₄₂O (VI) abgebaut wurde.

2. Bei der Oxydation des nor-Friedelendions (II) mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge entsteht eine ungesättigte Säure C₂₆H₄₂O₂ (X), die leicht decarboxyliert wird und in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₂₅H₄₂ (XIV) mit verschiedener Lage der Doppelbindung übergeht.

3. Die Säure X wurde mit Selen bei 330° dehydriert. Aus dem Dehydrierungsprodukt konnten 4 Verbindungen isoliert werden: 1. 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin; 2. ein Benzolderivat C₂₄H₃₆ oder C₂₅H₃₈ (XVII); 3. ein gesättigter Kohlenwasserstoff C₂₅H₄₄ (XVIII); 4. ein alkyliertes Chrysen C₂₀H₁₆ oder C₂₁H₁₈ (XIX).

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