

SUMMARY

The hitherto unknown compounds inosine N(1)-oxide and inosine N(1)-oxide 5'-monophosphate have been synthesized by deamination of adenosine N(1)-oxide and its monophosphate with nitrosyl chloride in dimethylformamide. This method is also useful for deamination of adenosine, adenosine 5'-monophosphate and adenosine 5'-triphosphate.

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. W. SCHNEIDER, H. BRINTZINGER & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **47**, 992 (1964); H. SIGEL & H. BRINTZINGER, *Helv.* **47**, 1701 (1964).
- [2] S. F. MASON, in «Ciba Foundation Symposium: The Chemistry and Biology of Purines», I. & A. Churchill Ltd., London 1957, S. 60.
- [3] F. CRAMER & H. SEIDEL, *Biochim. biophysica Acta* **72**, 157 (1963).
- [4] E. C. TAYLOR, T. S. OSDENE, E. RICHTER & O. VOGL, in «Ciba Foundation Symposium: The Chemistry and Biology of Purines», I. & A. Churchill Ltd., London 1957, S. 20.
- [5] S. P. COLOWICK & N. O. KAPLAN, «Methods in Enzymology III», Academic Press Inc., New York 1957, S. 873 ff.
- [6] A. R. KATRITZKY, *J. chem. Soc.* **1957**, 191.
- [7] M. A. STEVENS, H. W. SMITH & G. B. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1734 (1959).
- [8] F. CRAMER, K. RANDEATH & E. A. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **18b**, 163 (1963); *Biochim. biophysica Acta* **72**, 150 (1963).
- [9] H. KLENOW & S. FREDERIKSEN, *Biochim. biophysica Acta* **52**, 384 (1961).
- [10] J. R. MORTON & H. W. WILCOX, *Inorg. Syntheses* **4**, 48 (1953); G. BRAUER, «Handbuch der präparativen anorganischen Chemie», Ferdinand Enke Verl., Stuttgart 1954, S. 387.
- [11] A. A. HIRATA & D. APPLEMAN, *Analyt. Chemistry* **31**, 2097 (1959).

49. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

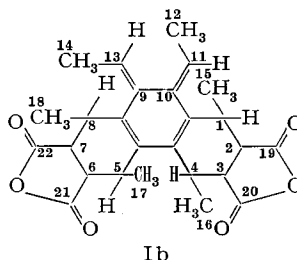
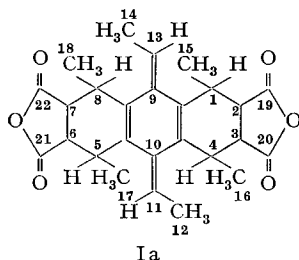
5. Mitteilung

Über die Struktur der Dienaddukte des Hexaäthylidencyclohexans

von H. Hopff und G. Kormany

(19. I. 65)

Hexaäthylidencyclohexan lagert trotz seinen 3 konjugierten Doppelbindungen überraschenderweise nur 2 Mol. von Philodienen an, wie in einer früheren Mitteilung [1] gezeigt wurde. Für die Struktur des Adduktes mit Maleinsäureanhydrid kommen die



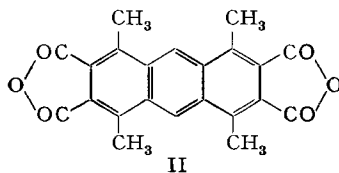
beiden Formeln Ia oder Ib in Frage. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturen war durch das Kernresonanzspektrum (Fig. 1) nicht möglich.



Fig. 1

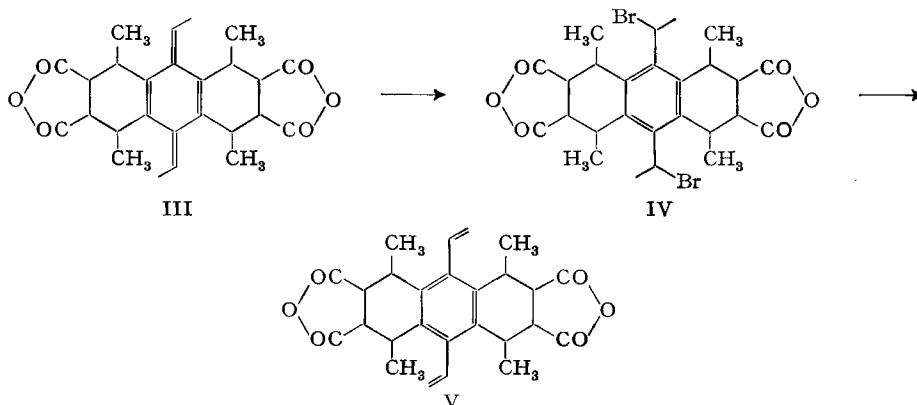
Bei der vorgeschlagenen Numerierung erscheinen im Kernresonanzspektrum die Methylprotonen CH_3 -12 und CH_3 -14 als Dublett bei 1,87 ppm, die Vinylprotonen CH-11 und CH-13 als Quadruplett bei 5,56 ppm und zeigen ein charakteristisches AX_3 -System mit der Spin-Spin-Kopplungskonstante von 7,5 Hz. Während die CH-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Protonen als Multipllett bei 3,24 ppm absorbieren, zeigen die Methylprotonen der 4 Methylgruppen CH_3 -15, 16, 17, 18 zwei Dublette bei 1,30 und 1,43 ppm, d. h., dass je zwei Methylgruppen die gleiche Konfiguration aufweisen. Das DREIDING-Strukturmodell des Adduktes Ia zeigt, dass die beiden am chinoiden Ring annellierten Ringe immer in der Wannens-Form vorliegen müssen. Die zwei Methylgruppen in jedem der beiden Ringe können axial-axial, axial-äquatorial oder äquatorial-äquatorial angeordnet sein. Das Vorhandensein einer chemischen Verschiebung von 0,13 ppm je zweier Methylgruppen schliesst eine Äquatorial-äquatorial-Stellung sowie die an sich wegen starker sterischer Hinderung instabile Axial-axial-Stellung aus. Dass die Methylgruppen CH_3 -15, 16 und CH_3 -17, 18 in jedem der beiden Ringe Axial-äquatorial-Lage haben müssen, steht in Übereinstimmung mit dem NMR.-Spektrum. Die beiden äquatorialen Methylgruppen kommen in die Ebene des chinoiden Ringsystems zu liegen und absorbieren bei tieferen Feldstärken – bei 1,43 ppm (Anti-Abschirmungs-Effekt) – während die axialen Methylprotonen praktisch senkrecht zum chinoiden Ringsystem stehen und deshalb bei höheren Feldstärken – bei 1,30 ppm – absorbieren (Abschirmungs-Effekt).

Die Konstitution des Hexaäthylidenmaleinsäureanhydrid-Diadduktes liess sich durch Dehydrierung mit Palladium-Aktivkohle bestimmen. Dabei wurde das Dianhy-



drid der 1,4,5,8-Tetramethylantracen-2,3,6,7-tetracarbonsäure der Formel II erhalten.

Die dehydrierende Decarboxylierung mit einem Gemisch von Chloranil und Natronkalk bei 300–500°C liefert ein Gemisch, aus dem Anthracen, Methylantracen, Dimethylantracen und 1,4,5,8-Tetramethylantracen isoliert werden konnten. Die Identität der Produkte wurde durch die UV.- und IR.-Spektren und bei Anthracen durch Oxydation zu Anthrachinon bestätigt. Damit ist die lineare Struktur des Maleinsäureanhydrid-Adduktes bewiesen.



Die Doppelbindungen in dem Diaddukt wurden durch Bromaddition nachgewiesen. Das entstandene Dibromid ist instabil und spaltet schon bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff ab. Der Bromgehalt geht von 26,8% nach 24 Std. auf 24,15% und nach 7 Tagen auf 13,23% zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Acetanhydrid ist das Produkt bromfrei. NMR.- und IR.-Spektren zeigen, dass eine Umwandlung in

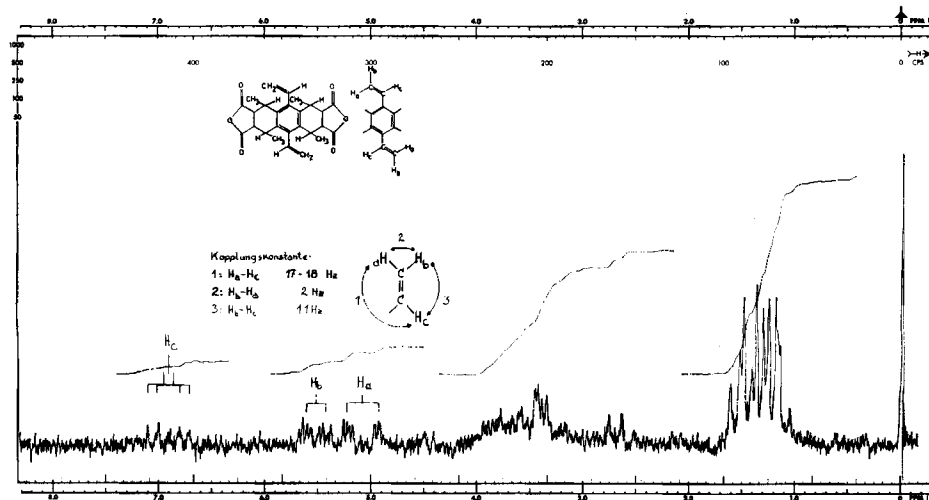
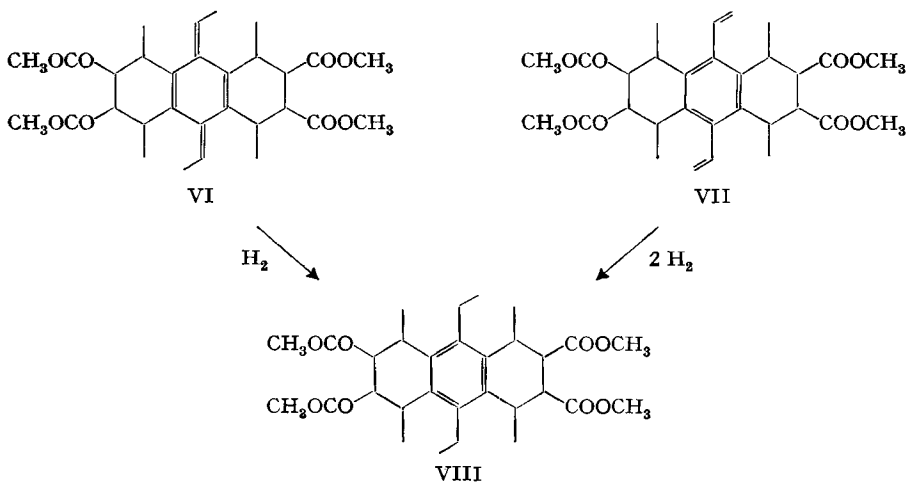


Fig. 2. NMR.-Spektrum der Verbindung $C_{26}H_{26}O_6$ (V), aufgenommen mit 50–60 mg in $AsCl_3$ bei 130°

1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-divinyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid nach den Formeln III, IV und V erfolgt ist.

Das Proton H_c zeigt zwei stark aufgesplitterte Dublette bei 6,90 ppm und eine Kopplungskonstante von 18 Hz (H_c-H_a), und das Proton H_a ein aufgesplittertes Dublett bei 5,08 ppm mit der gleichen Kopplungskonstanten von 18 Hz (H_a-H_c). Das Proton H_b zeigt ein aufgesplittertes Dublettsignal bei 5,51 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 11 Hz (H_b-H_c). Eine detaillierte Interpretation des NMR.-Spektrums konnte leider nicht erfolgen, weil das Spektrum der Substanz in $AsCl_3$ bei 130° aufgenommen werden musste und ziemlich schlechte Auflösung zeigte.



Die Verseifung der Divinylverbindung mit Natronlauge ergab die entsprechende Tetracarbonsäure und die Hydrierung ihres Methylesters VII das entsprechende Diäthylderivat VIII. Letzteres konnte auch durch Veresterung von III mit Methanol, Anlagerung von Brom und Abspaltung von HBr gemäss den Formeln VI, VII und VIII erhalten werden.

Experimenteller Teil

1. *Dehydrierung des Maleinsäureanhydrid-Diadduktes Ia.* 1,09 g zerriebenes Diaddukt Ia (2,5 mMol), 1,1 g Palladium-Aktivkohle (5% Pd-Gehalt) und 1,1 g Kupferchromit, gründlich gemischt, wurden 52 Std. auf 230° im Hochvakuum erhitzt. Im kälteren Teil des Sublimationsrohres kondensierten sich wenige im UV.-Licht grünblau fluoreszierende Kristalle. Gleichzeitig destillierte ein im UV.-Licht blau fluoreszierendes Öl über. Das Sublimat wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert und darauf im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Die Hauptmenge (etwa 10 mg) sublimierte bei 210°. Etwa 10–15 mg verkohlter Rückstand blieben zurück. Die schneeweissen Kristalle waren in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und zersetzten sich bei 326–329° korr., ohne zu schmelzen.

Der verkohlte Rückstand wurde mit Benzol im SOXHLET-Apparat extrahiert und die gelbe, im UV.-Licht blauviolett fluoreszierende Lösung im Vakuum eingedampft. Das zurückgebliebene braune Öl wurde in Dimethylformamid aufgelöst und die Lösung nach Behandlung mit Aktivkohle heiss durch ein Glasfilter (G3) mit wenig Alox (Akt. I, neutral) filtriert. Nach dem Einengen der hellgelben Lösung kristallisierten weisse Kristalle aus. Die Substanz wurde noch zweimal aus Dimethylformamid umkristallisiert und im Vakuum bei 30–40° getrocknet; Zersetzungspunkt 327–329° korr. Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich, in Dimethylformamid, Essigsäureanhydrid und 2N Natronlauge in der Wärme löslich. Tetranitro-

methan gab keine Gelbfärbung. Eine Essigsäureanhydridlösung der Verbindung nimmt kein Brom auf. Titration der alkalischen Lösung (Thymolphthalein als Indikator) mit Salzsäure ergab ein Molekulargewicht von 374,35; ber. für $C_{22}H_{14}O_6$ (II): 374.

Das IR.-Spektrum des aus dem Rückstand erhaltenen Produktes war identisch mit dem des durch Sublimation isolierten Körpers.

IR.-Spektrum in KBr: Charakteristische Banden bei: 1865 (*s*), 1850 (*s*), 1710 (*s*), 1325 (*w*), 1210 (*m*) cm^{-1} : cyclisches 5-Ring-Anhydrid; 3080 (*w*) cm^{-1} : aromatisches CH; 2960 (*s*), 2870 (*m*), 1465 (*m*), 1385 (*m*) cm^{-1} : CH_2 -Gruppen; 1635 (*w*) cm^{-1} : konjugiertes Doppelbindungssystem.

UV.-Spektrum in $CHCl_3$: Maxima bei 249 (4,83), 324 (4,03) und 395 (2,48) nm (*log* ϵ).

2. *Dehydrierung und Decarboxylierung von Ia.* 2,18 g Diadditionsprodukt Ia (5 mMol), 4,92 g Chloranil (20 mMol) und 20,0 g Natronkalk wurden gründlich zerrieben, mit Äthanol angefeuchtet und ohne Vakuum in einem leicht gebogenen Glührohr $\frac{1}{2}$ Std. auf 300–320° (Dehydrierung), dann 2 Std. auf 480–500° (Decarboxylierung) erhitzt. Das schwarze Zersetzungsprodukt wurde im SOXHLET-Apparat mit Benzol extrahiert. Die braune, im UV.-Licht lebhaft blau fluoreszierende Lösung wurde mit Aktivkohle entfärbt, durch Alox (Akt. I, neutral) filtriert und im Rotationsverdampfer eingedampft. Das Produkt wurde mit 5-proz. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Std. ausgekocht und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die gelbe Benzollösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedampft.

5 Ansätze dieser Art ergaben 3,52 g einer im UV.-Licht grün fluoreszierenden Mischung von braun-rottem Öl und Kristallen, die nach GLEMSER & RIEK [2] an Eisenoxid chromatographiert wurde: 3,52 g dehydriertes und decarboxyliertes Rohprodukt wurden in Benzol-Hexan 4:1 gelöst und auf eine mit Hexan gefüllte Eisen(III)-oxid-Säule von 25 cm Länge (4,5 cm Durchmesser, ca. 100fache Menge der aufgetragenen Substanzen) gegeben. Etwa 10 mm vom oberen Säulenrand entfernt trat eine 20 mm breite, im UV.-Licht blaugrün fluoreszierende Zone auf. Diese Zone war nach dem Entwickeln mit Hexan-Benzol 5:1, 1:1 und Benzol in drei fluoreszierende Schichten (blau, grünblau, hellblau) aufgespalten.

Hexan-Benzol-5:1-Fraktion (1. Hauptfraktion): Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Bei 85–90°/0,05 Torr sublimierten farblose, im UV.-Licht lebhaft blaviolett fluoreszierende Kristalle (Smp. 201–206°). Die bei 100–105°, 0,05 Torr sublimierten, im UV.-Licht grün fluoreszierenden Kristalle (Smp. 210–212°) waren gelb. Letztere Fraktion wurde mit der 2. Hauptfraktion des Säulenchromatogrammes vereinigt. Das erste Sublimat wurde noch zweimal durch das Eisenoxid-Säulenchromatogramm mit Hexan-Benzol-5:1-Mischung und fraktionierte Sublimation gereinigt. Schliesslich wurden 18 mg farblose, im UV.-Licht stark blau fluoreszierende und bei 85–90°, 0,05 Torr sublimierende Kristalle vom Smp. 216,7–217° erhalten; Misch-Smp. mit Anthracen ohne Depression. UV.-Spektrum in Cyclohexan: Maxima bei 253 (5,22), 294 (2,77), 309 (3,13), 323 (3,49), 339 (3,77), 356 (4,01), 374 (3,93) nm (*log* ϵ).

$C_{18}H_{14}$ (178,22) Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,40 H 5,61%

Hexan-Benzol-1:1 (2. Hauptfraktion) eluierte die im UV.-Licht grünblau fluoreszierende Schicht aus der Säule. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels verblieben 546 mg kristallines, gelbes Produkt. Es wurde aus Toluol umkristallisiert und fraktioniert bei 0,05 Torr sublimiert, wobei die Hauptmenge des Stoffes bei 100–125° erhalten wurde. Das Sublimat wurde nochmals an der 100fachen Menge Eisen(III)-oxid chromatographiert, wobei mit Hexan-Benzol 5:1 eine geringe Menge einer blau fluoreszierenden Substanz vom Smp. 214–215° (Anthracen) abgetrennt wurde.

Die Hauptmenge der stark grünblau fluoreszierenden, aus der Hexan-Benzol-1:1-Fraktion erhaltenen Substanz wurde noch mehrmal im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Sie ergab 102 mg grünblau fluoreszierende, gelbe Kristalle, die nach Umkristallisation aus Toluol und fraktionierter Sublimation konstant bei 227–228° schmolzen. Die Analyse stimmte mit der Formel $C_{16}H_{14}$ eines Dimethylanthracens überein.

$C_{16}H_{14}$ (206,3) Ber. C 93,16 H 6,24% Gef. C 92,99 H 6,66%

Charakteristische Banden des IR.-Spektrums, aufgenommen in KBr mit Metallgitter, bei: 1450 (*s*), 1385 (*s*) cm^{-1} : CH_2 -Deformationsschwingung; 1620 (*m*) cm^{-1} : aromatische konjugierte Doppelbindung; und weitere Banden bei: 3040 (*w*), 1780 (*w*), 1635 (*w*), 1535 (*w*), 1315 (*m*), 1273 (*m*), 1168 (*m*), 1148 (*m*), 998 (*m*), 978 (*w*), 960 (*s*), 905 (*w*), 888 (*s*), 745 (*m*), 735 (*s*), 725 (*s*) cm^{-1} .

UV.-Spektrum in Cyclohexan: Maxima bei 257 (5,28), 330 (3,47), 342 (3,63), 358 (3,73), 378 (3,64) nm ($\log \epsilon$).

Benzol-Fraktion (3. Hauptfraktion): Nach dem Eindampfen der hellblau fluoreszierenden Benzol-Fraktion wurden die hellgelben Rückstände (614 mg) im Hochvakuum (0,05 Torr) bei 100–105° und 125° sublimiert. Das bei 125° sublimierte Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert und dann noch zweimal an Eisen(III)-oxid chromatographiert und sublimiert: 38 mg schwach gelbliche, im UV.-Licht hellblau fluoreszierende Kristalle, Smp. 257–259°. Das UV.-Absorptionsspektrum war identisch mit demjenigen von authentischem 1,4,5,8-Tetramethylanthracen (Smp. 259–262°, Lit. Smp. 260–265°) [3] [4] [5].

$C_{18}H_{18}$ (234,3) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,27 H 7,74%

UV.-Spektrum in Cyclohexan: Maxima bei 257 (5,50), 311 (3,05), 327 (3,39), 342 (3,61), 358 (3,72), 378 (3,62) nm ($\log \epsilon$).

IR.-Spektrum in KBr (aufgenommen mit Metallgitter): Charakteristische Banden bei: 3000 (m) cm^{-1} : CH (aromatisch); 2900 (m) cm^{-1} : CH (aliphatisch); 2960 (m), 1460 (m), 1380 (m) cm^{-1} : CH_3 -Gruppe; 1460 (m) cm^{-1} : aromatische, konjugierte Doppelbindung; und weitere Banden bei: 2840 (m), 1535 (w), 1310 (w), 1295 (w), 1275 (w), 1175 (w), 1120 (w), 1035 (w), 1028 (w), 960 (m), 940 (w), 910 (m), 903 (s), 895 (s), 836 (w), 790 (s), 765 (w), 745 (s) cm^{-1} .

3. 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-di(α -bromäthyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid (IV). Die Lösung von 2,18 g (5 mMol) Diaddukt III (Smp. 238,5°) in 40 ml warmem Essigsäureanhydrid wurde auf -10° abgekühlt und innert 30 Min. unter Rühren tropfenweise mit 1,04 g Brom (6,5 mMol) in 20 ml Essigsäureanhydrid zwischen -5 und -10° versetzt. Die Bromverbindung IV kristallisierte aus der hellgelben Lösung nach kurzer Zeit aus. Es wurde abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet: 2,23 g (75%) hellgelbe Kristalle. HBr spaltet sich schon bei Zimmertemperatur ab, unter Bildung der stabilen Verbindung V.

$C_{26}H_{28}O_6Br_2$ (596,35) Ber. C 52,36 H 4,73 Br 26,80% Gef. C 52,15 H 4,67 Br 25,87%

IR.-Spektrum in KBr: Charakteristische Banden bei: 2970 (m), 1450 (w), 1468 (w), 1390 (s) cm^{-1} : CH_3 -Gruppe; 1855 (s), 1785 (s), 1325 (w), 1225 (s) cm^{-1} : cyclisches 5-Ring-Anhydrid.

4. 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-divinyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid (V). 2,0 g Bromverbindung IV wurden in 80 ml Essigsäureanhydrid kochend gelöst, die heisse Lösung filtriert und langsam abgekühlt. Die ausgefallenen schneeweißen Kristalle wurden abgenutzt, mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet: 1,35 g (92,5%) V, Smp. 298–298,5°. In den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert.

$C_{26}H_{26}O_6$ (434,50) Ber. C 71,87 H 6,03 O 22,10% Gef. C 71,81 H 5,92 O 22,30%

IR. Spektrum in KBr: Charakteristische Banden bei: 2920 (m), 2870 (m) cm^{-1} : aliphatische CH-Gruppe; 1465 (m), 1385 (m) cm^{-1} : CH_3 -Gruppe; 3050 (w), 1815 (s), 1435 (w), 1005 (w), 930 (s), 920 (s) cm^{-1} : $CH=CH_2$ -Gruppe; 1625 (w) cm^{-1} : konjugierte Doppelbindung; 1850 (s), 1775 (s), 1325 (m), 1215 (s) cm^{-1} : cyclisches 5-Ring-Anhydrid.

UV.-Spektrum in $CHCl_3$: Maxima bei 249 (3,56), 277 (2,26) nm ($\log \epsilon$).

5. 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-divinyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,3,6,7-tetracarbonsäure. 4,35 g 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-divinyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid (V) (10 mMol) wurden in 15-proz. Natronlauge heiss gelöst, die Lösung filtriert und die Säure mit verdünnter Salzsäure gefällt: 4,4 g (93,5%) weisse amorphe Substanz. Die Tetracarbonsäure ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, in Dimethylformamid und verdünnter Natronlauge gut löslich. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe zeigt den Smp. 309–310° korr.

Die Titration der alkalischen Lösung (Thymolphthalein-Indikator) ergibt ein M.-Gew. von 476 (ber. für $C_{26}H_{30}O_8$: 470,5).

Der Tetramethylester VII (mit Borfluorid hergestellt) schmilzt bei 255,3–255,8°. UV.-Spektrum in Feinsprit: Maxima bei 215 (4,55), 272 (2,84) nm ($\log \epsilon$).

Das gleiche Produkt wurde aus III nach Veresterung mit Methanol zu VI durch Bromaddition und HBr-Abspaltung bei der Umkristallisation aus Methanol erhalten. Smp. 255,2–255,6°.

6. 1, 4, 5, 8-Tetramethyl-9, 10-diäthyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 octahydroanthracen-2, 3, 6, 7-tetracarbonsäure-tetramethylester (VIII). – a) 528,6 mg (1 mMol) 1, 4, 5, 8-Tetramethyl-9, 10-diäthyliden-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroanthracen-2, 3, 6, 7-tetracarbonsäure-tetramethylester (VI) wurden in 400 ml Methanol mit 0,5 g RANEY-Nickel [6] unter Rühren bis zu beendeter Wasserstoffaufnahme (38 Std., 24,6 ml H₂, 719,6 Torr, 21,8°) bei 50–52° hydriert. Der Katalysator wurde unter Rühren vorhydriert und anschliessend die Substanz in einem Schiffchen ohne Unterbruch der Operation mittels einer Kippvorrichtung zugegeben. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das kristalline Rohprodukt (490 mg, Smp. 190–218°) zweimal aus Methanol umkristallisiert: 283 mg (53%) VIII in schneeweissen Nadeln vom Smp. 233,6–234,6° korr. Auf ein Mol Verbindung VI berechnet, ergab sich die Doppelbindungszahl 1,1.

Bei analogen Hydrierungen von je 1 mMol mit Platin auf Aktivkohle (5% Pt) als Katalysator errechneten sich aus dem Wasserstoffverbrauch die Doppelbindungszahlen 1,05 und 1,03.

b) 526,6 mg (1 mMol) 1, 4, 5, 8-Tetramethyl-9, 10-divinyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroanthracen-2, 3, 6, 7-tetracarbonsäure-tetramethylester (VII) wurden in 500 ml Methanol in Gegenwart von 0,5 g Platin auf Aktivkohle (5% Pt) bei 50–52° hydriert, wobei anfänglich eine sehr rasche Wasserstoffaufnahme erfolgte. Wasserstoffverbrauch: 55,3 ml (10,5 Std., 722 Torr, 22,0°), was 2,17 Mol pro Mol VII entspricht. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingedampft und das ölige Produkt dreimal aus Methanol umkristallisiert: 169 mg (32%) weisse Nadeln von VIII vom Smp. 234,0–234,6° korr.; Misch-Smp. mit dem aus Verbindung VI hergestellten Produkt ohne Depression.

IR.-Spektrum in KBr: Charakteristische Banden bei: 2940 (*m*), 2860 (*m*) cm⁻¹: CH (aliphatisch); 1462 (*m*), 1390 (*m*) cm⁻¹: CH₃-Gruppe; 1735 (*s*), 1210 (*s*), 1175 (*m*) cm⁻¹: COOCH₃-Gruppe.

UV.-Spektrum in Feinsprit: Maxima bei 215 (3,61), 285 (2,76) nm (log ϵ).

SUMMARY

The diadduct of hexaethylidencyclohexane with maleic acid anhydride is shown to have a linear structure, giving anthracene and anthracene derivatives by dehydrogenation and decarboxylation.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. HOFFF & G. KORMANY, *Helv.* 46, 2533 (1963).
- [2] O. GLESNER & G. RIEK, *Angew. Chem.* 69, 91 (1957).
- [3] H. ELLISON & H. HEY, *J. chem. Soc.* 1938, 1847.
- [4] E. W. CVADALL, C. H. SCHMIDT & R. C. HORN, *J. org. Chemistry* 25, 329 (1960).
- [5] J. H. BINKS, J. GRESSER & H. SWARZ, *J. chem. Soc.* 1960, 3944.
- [6] H. R. BILICA & H. ADKINS, *Org. Synth.* 29, 24 (1949).

50. Absolute Konfiguration von Alkaloiden der Aspidospermin-Gruppe

von W. Klyne und R. J. Swan [1],
und B. W. Bycroft, D. Schumann und H. Schmid [2]

(27. I. 65)

In einer vorangegangenen Mitteilung wurde auf Grund von Molekularrotationen die sterische Korrelation einiger Alkaloide der Aspidospermin-Gruppe mit solchen der Strychnin-Gruppe [3] diskutiert [4]. In der vorliegenden Arbeit werden die aus «monochromatischen» Molekularrotations-Vergleichen gezogenen Schlüsse durch das Studium der optischen Rotationsdispersionskurven (O. R. D.-Kurven) bestätigt und