

Über Trametenolsäure.

(III. Mitteilung: Selendehydrierung.)

Von

W. Gruber und G. Proske.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

In den vorangegangenen Mitteilungen^{1, 2} berichteten wir über die Isolierung der Trametenolsäure $C_{30}H_{48}O_3$ aus dem Baumschwamm *Trametes odorata*, über die Funktionen der Sauerstoffatome und die Überführung dieser Oxycarbonsäure in den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ (Trameten). Unter den Reaktionen, die einen Einblick in die Konstitution komplizierter hydroaromatischer Systeme gewähren, nimmt die Dehydrierung mit Se einen hervorragenden Platz ein; wir hofften damit auch aus der Trametenolsäure Abbauprodukte zu erhalten, die Rückschlüsse auf das Ringskelett zuließen, worüber in dieser Arbeit kurz berichtet werden soll.

In diesem Stadium unserer Untersuchungen über Trametenolsäure waren wir interessiert, möglichst hochkondensierte Ringsysteme aus dem Reaktionsgemisch nach der Dehydrierung zu isolieren. Trotz sorgfältigster Aufarbeitung mittels fraktionierter Destillation im Vakuum und Kristallisation der Pikrate, Styphnate und Trinitrobenzolate gelang es nicht, ein höher annelliertes System als Phenanthren aufzufinden. Die niedrigeren Spaltstücke aus der Naphthalinfraktion wurden nur soweit untersucht, als sie noch gut kristallisierende Pikrate ergaben; die bei der im experimentellen Teil beschriebenen Anordnung noch entweichenden Anteile gaben keine Addukte mehr mit den genannten Nitroverbindungen und lagen außerdem in sehr geringen Mengen vor.

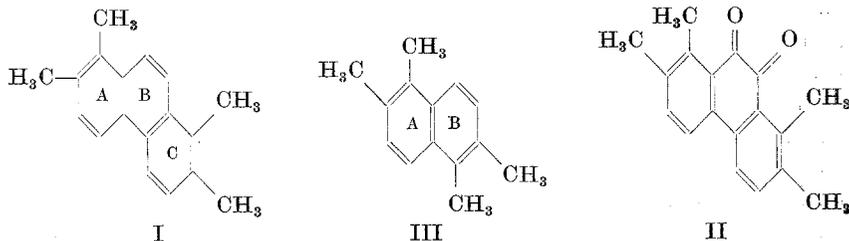
Aus der Fraktion, die im Kugelrohr unter 0,005 Torr zwischen 110 und 130° Luftbadtemperatur übergang, konnten wir eine Substanz ab-

¹ W. Gruber und G. Proske, Mh. Chem. 81, 837 (1950).

² W. Gruber und G. Proske, Mh. Chem. 81, 1024 (1950).

trennen, die in farblosen, glänzenden Schuppen kristallisierte und den Schmelzpunkt von 158 bis 159° zeigte; die Analysenwerte stimmten auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$. Schmelzpunkte, Analysenwerte und Aussehen des Pikrates und des Trinitrobenzolates ließen das Vorliegen von 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren³ (I) vermuten, was wir durch die Oxydation mit Chromsäure zum Chinon II und durch die Darstellung seines Chinoxalinderivates mit *o*-Phenylendiamin erhärten konnten. Die letztgenannten Verbindungen stimmten bezüglich Schmelzpunkt und Analysenwerten mit den Erwartungen vollkommen überein.

Aus der Fraktion von 80 bis 110° Luftbadtemperatur (0,005 Torr) erhielten wir ein rotorangefarbiges Pikrat vom Schmelzpunkt 148 bis 150°, dem ein Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, der in Nadeln vom Schmp. 107 bis 109° kristallisiert. Die uns zur Verfügung stehende Menge reichte leider für eine Analyse nicht aus, doch vermuten wir aus dem Schmelzpunkt des Pikrates und des ebenfalls dargestellten Trinitrobenzolates (167 bis 170°, goldgelbe Nadeln) hierin das Vorliegen von 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin (III). Auch die von *H. Schulze*⁴ für die genannte Verbindung als charakteristisch angesehene Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist positiv. Dieser an und für sich unsichere Befund verliert unseres Erachtens durch den exakten Nachweis des beschriebenen Tetramethylphenanthrens dadurch an Bedeutung, daß bei der Dehydrierung das hydroaromatische Ringsystem nicht nur bei Ring C, sondern schon teilweise bei Ring B (Formel I) aufgespalten worden sein kann.



Damit erscheint der Nachweis erbracht, daß in der Trametenensäure zumindest 3 Ringe in derselben Annullierung wie im Phenanthren vorliegen.

Experimenteller Teil.

15 g Trametenensäure vom Schmp. 259 bis 260° wurden mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge roten Selen in einem Rundkolben mit angeschmolzenem 120 cm

³ *B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta* **32**, 1713 (1949).

⁴ Hoppe-Seyler's *Z. physiol. Chem.* **238**, 535 (1936).

langem Steigrohr, das in seinem letzten Teil zweimal umgebogen war, im Metallbad schließlich auf 320 bis 330° erhitzt. Der umgebogene Teil des Rohres ergab die Möglichkeit, die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch entsprechende Kühlung zu kondensieren. An flüchtigen Substanzen wurden neben viel Wasser 48 mg eines hellgelben Öles aufgefangen, das durch Extraktion mit Äther leicht abgetrennt werden konnte, jedoch kein Pikrat und Styphnat gab. Nach 30stünd. Erhitzen wurde die Masse im Kolben dickflüssig und die Reaktion abgebrochen; nach dem Erkalten wurde der Kuchen mit Äther und Benzol extrahiert, wobei wir 6 g eines dickflüssigen, dunkelbraunen Öles erhielten, das tiefgrün fluoreszierte. Zur rohen Trennung haben wir dieses Gemisch in Portionen von 0,5 g bei 0,005 Torr sehr langsam destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion bis 80° (Luftbadtemp.);
2. von 80 bis 110°;
3. von 110 bis 130°;
4. von 130 bis 160°;
5. über 160°.

Fraktion bis 80°. Daraus erhielten wir sehr geringe Mengen von zwei Pikraten des Schmp. 128 bis 129°, bzw. rotgelbe Nadeln vom Schmp. 168°. Die zitronengelben Nadeln vom Schmp. 128 bis 129° waren mit Sapotalin-pikrat nicht ident. In beiden Fällen reichten die Mengen nicht für eine Verbrennung aus.

Fraktion von 80 bis 110°. Trennung über die Pikrate und nach ihrer Zersetzung neuerliche Destillation im Vak. Hier fanden wir im Destillat farblose Nadeln, die sich aus Methanol gut umlösen ließen und den Schmp. 107 bis 109° zeigten. Auch das Pikrat (orangerote Nadeln vom Schmp. 148 bis 150°) und das Trinitrobenzolat (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 167 bis 170°) ließen das Vorliegen von 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin (III) vermuten. Der Kohlenwasserstoff zeigte nach dem Versetzen mit konz. Schwefelsäure nach *H. Schulze*⁴ zuerst Gelbfärbung, die beim Erwärmen am Wasserbad nach Braun umschlug und nach längerem Stehen in Blau übergang.

Fraktion von 110 bis 130°. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Methanol umgelöst, über ihr Pikrat gereinigt und daraus schließlich 30 mg Kohlenwasserstoff gewonnen, der in farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 158 bis 159° aus Methanol kristallisierte.

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,26, H 7,48.

Pikrat. Aus Äther rote Nadeln vom Schmp. 184 bis 185°.

$C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 9,07. Gef. N 9,30.

Styphnat. Aus Äther goldgelbe Nadeln vom Schmp. 190 bis 192°.

Trinitrobenzolat. Aus Äther gelbe Nadeln vom Schmp. 205 bis 206°.

$C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$. Ber. C 64,32, H 4,73. Gef. C 64,41, H 4,32.

Unsere hier angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit den in der Literatur für 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren (I) angegebenen überein.

Chinon (II). 17,5 mg I wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 38,8 mg CrO_3 in 1,5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig versetzt; nach 3 Stdn. Stehen am Wasserbad war die Chromsäure entfärbt. Nun wurde in der Hitze mit soviel Wasser verdünnt, daß eben eine Trübung

entstand; nach dem Abkühlen war das Chinon in rotbraunen Flittern auskristallisiert und wurde aus Äthanol bis zum konstanten Schmp. von 230 bis 231° ungelöst. Ausbeute 5 mg.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81,79, H 6,10. Gef. C 81,62, H 6,30.

Chinoxalinderivat. 2 mg Chinon wurden mit 4 mg o-Phenylendiamin in Eisessig versetzt und 10 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und aus Chloroform-Alkohol ungelöst; gelbe Nadeln mit einem Schmp. von 145 bis 146°, übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum³.

Die Mikroanalysen hat Herr Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.