

Ueber Sciadopiten, Ein Neues Kristallinisches Diterpen, Aus Dem Blatterund Zweigoel Von Sciadopitys Verticillata S. ET Z. GEWONNEN

Uota, Hidetaka
Forstchemisches Institut, Kaiserliche Kyushu-Universität

<https://doi.org/10.5109/22582>

出版情報：九州大学大学院農学研究院紀要. 5 (3), pp.117-193, 1937-01. Kyushu Imperial University
バージョン：
権利関係：



UEBER SCIADOPITEN, EIN NEUES KRISTALLINISCHES DITERPEN, AUS DEM BLAETTER- UND ZWEIFGOEL VON SCIADOPITYS VERTICILLATA S. ET Z. GEWONNEN^D

Hidetaka UOTA

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG

- I. KAPITEL. Isolierung des Sciadopitens.
Experimentelles.
- II. KAPITEL. Chemisches Verhalten des Sciadopitens.
Experimentelles.
- III. KAPITEL. Chemisches Verhalten des Isosciadopitens.
Experimentelles.
- IV. KAPITEL. Reduktion des Sciadopitens und Isosciadopitens.
Experimentelles.
 Reduktion mit Natrium und Alkohol.
 Reduktion des Sciadopitenmonohydrochlorids mit Natrium und Alkohol.
 Katalytische Reduktion.
 Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure.
- V. KAPITEL. Dehydrieren des Sciadopitens und Isosciadopitens.
Experimentelles.
- VI. KAPITEL. Konstitution des Scianthrens.
Experimentelles.
 Oxydation des Scianthrens mit Kaliumferricyanid.
 Oxydation des Scianthrenchinons mit Kaliumpermanganat.
- VII. KAPITEL. Oxydation des Sciadopitens und Isosciadopitens.
Experimentelles.
 Oxydation des Sciadopitens mit Salpetersäure.
 Oxydation des Sciadopitens mit Schwefelsäure und Braunstein.
 Oxydation des Sciadopitens mit Kaliumpermanganat.
 Oxydation des Isosciadopitens mit Kaliumpermanganat.

^D Ueber Diterpene VI.

VIII. KAPITEL. Ozonisation des Sciadopitens und Isosciadopitens.
Experimentelles.

IX. KAPITEL. Konstitution des Sciadopitens und Isosciadopitens.
Experimentelles.

LITERATUR

EINLEITUNG

Diterpene, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ besitzen, finden sich meistens in flüssigem Zustand in dem bei Luftdruck oberhalb 300° siedenden Anteil des ätherischen Oels.

Vorausgeschickt muss werden, dass man früher vielfach Verbindungen als Diterpene bezeichnet hat, unter denen wir heute grösstenteils Sesquiterpene verstehen. So sah man z.B. das Copaiven¹ (Caryophyllen) früher als ein Diterpen an, auch das Bisabolen² wurde eine Zeitlang als solches betrachtet, ebenso das Sesquiterpen aus dem Sandarakharz³. Aus diesem Grunde schmilzt die Zahl der eigentlichen Diterpene zusammen.

SEMMLER und ROSENBERG⁴ hatten in den hochsiedenden Campherölanteilen zwei flüssige Diterpene, das α - und β -Camphoren nachgewiesen, von denen das erstere von RUZICKA und STOLL⁵ eingehend untersucht und festgestellt wurde, dass es ein p-disubstituiertes Hydrobenzolderivat ist. Neuerdings fanden K. KAFUKU, T. OYAMADA und M. NISHI⁶ im Zitronengrasöl ein neues flüssiges Diterpen, das γ -Camphoren, vermischt mit α -Camphoren. E. SHINOZAKI⁷ isolierte ein solches, Densifloren genannt, aus dem Blätteröl von *Pinus densiflora* sowie *P. Thunbergii*. AITKEN⁸ fand ein flüssiges Diterpen, Totaren, im Oel aus *Podocarpus Totara*. Ausserdem kommen noch flüssige Diterpene im Hôshôöl⁹, im Blätteröl von *Chamaecyparis obtusa*¹⁰, *C. pisifera*¹¹ und *Tujopsis dolabrata*¹² vor.

Diterpene treten nur selten in festem Zustand in der Natur auf. S. UCHIDA isolierte ein Diterpen vom Smp. 61° , das α -Cryptomeren, aus dem Blätteröl von *Cryptomeria japonica*. Das Oel von *Dacrydium biforme*^{14, 15} sowie *D. colensoi*¹⁶ enthält das Dacren vom Smp. 96° , und im Destillationsrückstand des Oels von *Phyllocladus rhomboidalis* wurde das Phyllocladen¹⁷ vom Smp. 95° gefunden. McDALL und FINLAY¹⁸ isolierten aus *Dacrydium capressium* ein Diterpen vom Smp. $55,5^{\circ}$ und nannten es Rimunen, das später von G. B. BEATH¹⁹ aus dem Oel von *Podocarpus Totara* gewonnen wurde. Von Interesse ist seine Angabe, dass das Isodacren, welches

durch Isomerisieren des Dacrens erhalten wird, beim Vermischen mit dem durch Ameisensäure isomerisierten Rimunen keine Schmelzpunktsdepression ergab. Wir haben früher auch aus dem hochsiedenden Anteil des Oels von *Podocarpus macrophylla*²⁰, neben flüssigem Diterpen, β -Podocarpren, noch ein neues kristallinisches Diterpen vom Smp. 50-51° isoliert, das, α -Podocarpren genannt^{21, 22}, nach der Untersuchung von J. KAWAMURA²³ auch im Blätteröl von *Sciadopitys verticillata* in Vermischung mit noch zwei anderen neuen kristallinischen Diterpenen, dem γ -Podocarpren (Smp. 65°) und dem Diterpen-X (Smp. 111-112°), befindlich ist.

Während Diterpene, wie oben angegeben, sich nur selten in der Natur vorfinden, kommen Abkömmlinge der Diterpene, insbesondere Fichtenharzsäuren z.B. Abietinsäure^{24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34}, Dextro-^{32, 33, 35, 36, 37, 38} und Lävo-pimarsäure^{39, 40} sowie Pinabietinsäure⁴¹ usw.^{42, 43}, die als Diterpencarbonsäuren aufzufassen sind, als natürliche Pflanzenbestandteile in grossen Mengen vor. Unter den als Diterpenalkohol zu betrachtenden Substanzen gibt es Gurjuturboresinol¹² im Gurjunbalsam, Alkohol aus dem Oel von *Vitex trifolia* var. *ovata*⁴⁵, Hinokiol^{16, 48} aus dem Harz von *Chamaecyparis obtusa* und Manool⁴⁸, gewonnen aus *Dacrydium biforme*. Drei kristallinische Diterpenoxyde^{49, 50}, Manoyloxyd, Ketomanoyloxyd und Trioxy-Diterpenoxyd, wurden im Harz von *Dacrydium colensoi* gefunden.

Die Gruppe der Diterpene ist dadurch interessant, dass sie nicht nur Riechstoffe und Harze, sondern auch pflanzliche Farbstoffe enthält, denn der Safranfarbstoff Crocetin⁵¹ gehört hierher. Crocetin ist als eine Dicarbonsäure eines dehydrierten Diterpens $C_{20}H_{28}$ aufzufassen. Verwandt mit dem Crocetin ist das Vitamin-A $C_{20}H_{26}OH$ ⁵². Neben diesen stark ungesättigten Körpern wird auch der weitgehend gesättigte Alkohol Phytol $C_{20}H_{30}OH$ ⁵³, der in Esterform am Aufbau des Chlorophyllmoleküls teilnimmt, zu den Diterpenen gezählt.

Die Anzahl der synthetischen Diterpene, die durch Polymerisation aus Terpenen oder Terpenderivaten, meist mit starkwirkenden sauren Mitteln oder durch Hitze erhalten worden sind, ist auch eine ziemlich grosse. Sie sind unter den Namen Colophen⁵⁴, Dicinen⁵⁵ oder Paracajepiten⁵⁶, Dipinen⁵⁷, Diterpilen⁵⁸, Dimyrcen⁵⁹ (α -Camphoren), Diterpen aus Menthon⁶⁰ usw. in der Literatur verzeichnet.

Die Konstitution der synthetischen ist jedoch von der der natürlichen Diterpene verschieden, abgesehen von dem Dimyrcen, das mit α -Camphoren identisch ist⁵⁹. Während erstere, bei denen

nur an einer Stelle zwei Terpenmoleküle verbunden sind, als Substitutionsprodukte eines Terpens aufgefasst werden können, wird unter Berücksichtigung von verschiedenen Arbeiten an Diterpenabkömmlingen, besonders Fichtenharzsäuren und Diterpenoxyden sowie Agathen-disäure^{42, 43} vorgestellt, dass bei den natürlichen Diterpenen die Sechsringe an mindestens zwei benachbarten Atomen miteinander verschmelzen und sie somit zu den hydrierten Naphthalin^{43, 48, 50} oder Phenanthrenderivaten^{35, 26, 35, 26, 40, 41, 47} gehören dürften.

Die Schwierigkeiten, die höher molekulare Sesqui- und Diterpene einer näheren Untersuchung entgegensetzen, sind wegen ihres mehr komplizierten Baues bedeutend grösser als diejenigen, auf welche man auch beim Arbeiten mit den Terpenen selbst stossen kann. Sogar in bezug auf die Glieder der einfachsten Klasse der Sesquiterpenen wurden daher in der Aufklärung ihrer Konstitution seit dem Jahre 1887, wo WALLACH⁶⁵ auf seine ersten Versuche hin diese Körperklasse zu stellen begann, wenig Fortschritte gemacht, so dass sich auf diesem Gebiet lange Zeit nur Vermutungen aufstellen liessen.

Eine dankenswerte Bereicherung unserer Kenntnisse über die Konstitution der höher molekularen Sesquiterpene und Diterpenabkömmlinge haben uns später die wertvollen Arbeiten RUZICKAS und seiner Mitarbeiter gebracht, die in zahlreichen Abhandlungen, seit 1921 in der Zeitschrift *Helvetica Chimica Acta* erschienen sind.

RUZICKA stellt die Theorie auf, dass alle Terpene, Sesquiterpene und Diterpene bis zum Kautschuk durch Aneinanderlagerung von Isopren-(C₅H₈)-Molekülen gebildet werden^{62a}. Also bestehen die einzelnen Diterpene aus verschiedenartigen Zusammensetzungen von vier Isoprenresten.

Während heute die Untersuchung der Sesquiterpene analog den Terpenen insoweit als abgeschlossen zu betrachten ist, als es mit ihrer Konstitution meistens ins klare gekommen und zum Teil auch die Synthese⁶³ durchgeführt ist, liegen die Verhältnisse bei den höher molekularen eigentlichen natürlichen Diterpenen wegen ihres mehr komplizierten Baues weit ungünstiger. Es sind von ihnen nur ganz wenige Vertreter genauer untersucht worden, und das einfachste monocyclische α -Camphoren ist das einzige, dessen Konstitution festgestellt worden ist.

I. KAPITEL

ISOLIERUNG DES SCIADOPITENS⁶⁴

Ich habe früher aus dem Blätter- und Zweigöl von *Podocarpus macrophylla*, Don. in Gemeinschaft mit Prof. Dr. K. NISHIDA, meinem hochverehrten Lehrer, zwei bis heute unbekannte Diterpene isoliert, die α - und β -Podocarpen bezeichnet wurden²¹, und deren Strukturen untersucht²². Später gab. J. KAWAMURA²³ auf Grund seiner Untersuchung durch Mischprobe mit unseren Präparaten an, dass im Schirmtannenöl auch das α -Podocarpen, vermischt mit geringen Mengen von zwei neuen kristallinen Diterpenen, γ -Podocarpen und Diterpen-X, reichlich vorhanden ist. Um das α -Podocarpen weiter zu erforschen, haben wir diesmal daher die Schirmtanne in Gebrauch genommen, die in Japan weit verbreitet ist und etwas grössere Ausbeute gestattet.

Die Schirmtanne, *Sciadopitys verticillata* S. et Z., ist ein in SüdJapan, besonders in der östlichen Mittelstrasse von Kiso, auf Kôyasan (daher japanische Name: Kôya-Maki) und in der benachbarten Gegend, selten auf Shikoku und Kyûshû beheimateter, häufig vorkommender Waldbaum, der durch die schirmförmig abstehenden, grossen Doppelnadeln von allen übrigen Koniferen gut unterschieden wird. Wegen seines harten, sehr dauerhaften Holzes wird er als Bau- und Möbelholz, besonders als Fassholz hoch geschätzt, und auch als Zierbaum, besonders in Tempelhöfen, angepflanzt.

Die zur Verfügung gestellten Schirmtannen wurden vom Kôyasan-Forstamt gestiftet. Zwecks Gewinnung des ätherischen Oels wurden ihre zerkleinerten Blätter und Zweige der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch ein wohlriechendes, hellgelb gefärbtes Öl erhalten wurde, das 0,248% des Materials betrug. Die fraktionierte Destillation des Oels führte in annähernd 17%iger Ausbeute zu einer sehr zähen gelben Flüssigkeit, aus der sich durch Abkühlung eine grosse Menge Kristalle, ca. 5% des ursprünglichen ätherischen Oels ausmachend, abschied; nach zweimaligem Umkristallisieren lag deren Smp. bei 95-96°.

Um die Frage zu lösen, ob es sich hierbei um Mischkristalle handelt, unterzogen wir den Kristall der fraktionierten Kristallisation, wobei sich aber der Smp. jeder Fraktion als gleich erwies. Aus diesem Befunde geht hervor, dass dieser Kristall eine einheitliche Substanz ist und mit Sicherheit von α -Podocarpen²¹

(Smp. 50°) und zwei anderen kristallinen Diterpenen²³ (α -Podocarpren vom Smp. 65° und Diterpen-X vom Smp. 111-112°) unterschieden werden kann. Für diese Substanz wurde die Formel $C_{20}H_{32}$ festgestellt, also muss sie zu den Diterpenen gehören. Zur weiteren Arbeit gaben wir zweckmässig diesem neuen Diterpen vorläufig den Namen Sciadopiten.

Bei der Untersuchung des ätherischen Oels begegnet man öfters der Tatsache, dass es bei ein und derselben Pflanze aus ganz verschiedenen Bestandteilen besteht. Es ist jedoch schon bekannt, dass verschiedene Faktoren, wie Standort der Bäume, Alter derselben, Hybridization, Klima, Jahrzeit usw. auf die Bestandteile des ätherischen Oels mehr oder weniger deutlichen Einfluss ausüben können.

Die Ursache des Nichtübereinstimmens von unserem Untersuchungsergebnis mit dem KAWAMURAS²⁷ ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Standort der zur Verfügung gestellten Materialien verschieden war, weil KAWAMURA die Schirmtanne aus Kiso und wir die aus Kôyasan untersuchten. In der späteren Arbeit mit dem in Kiso beheimateten Material konnten wir nachweisen, dass es im Schirmtannenöl als Hauptprodukt α -Podocarpren gibt, wie KAWAMURA dies angegeben hatte, aber nicht Sciadopiten.

Bezüglich des Diterpens, welches diesem im Smp. nahestehend ist, werden nur einige Angaben herausgegriffen.

BACKER und SMITH¹⁷ fanden früher im Destillationsrückstand des Oels von *Phyllocladus rhomboidalis* ein Diterpen vom Smp. 95°, das gegen Brom und Permanganat beständig, also gesättigt ist und Phyllocladen benannt wurde. Aber auf sein chemisches Verhalten ist bisher nicht näher eingegangen worden.

W. J. BLAKIE⁶ erhielt bei der Untersuchung des ätherischen Oels von *Dacrydium colensoi* ein Diterpen vom Smp. 96°, das mit Dacren nach GOUDIE¹⁴, einem aus Oel von *D. biforme* isolierten Diterpen vom Smp. 91°, identisch war. Mit der Aufklärung der Konstitution des Dacrens hat BLAKIE⁶⁵ sich von da an zwar beschäftigt, doch ist seine Untersuchung zu keinem bemerkenswerten Resultate gekommen.

Obgleich, wie im nächsten Kapitel erwähnt, Sciadopiten sich in einigen Punkten anders als Dacren verhält, erinnert es doch im übrigen ganz an Dacren. Die Frage, ob die beiden identisch sind, bleibt also noch offen.

EXPERIMENTELLES

Zur Gewinnung des ätherischen Oels wurden Blätter und Zweige vom Ast befreit und zerkleinert, mit Wasserdampf abdestilliert, und dabei das verlaufende Oel mit Hilfe von drei geordneten Florentiner Flaschen gesammelt; nach dem Rektifizieren erhielt man aus 610,5 kg Material 1514 gr wohlriechendes, hellgelb gefärbtes Oel, also betrug die Ausbeute 0,248 %.

Zur Isolierung des Sciadopitens wurden 1500 gr Oel im Vakuum unter Einleitung von CO₂-Gas, wie folgende Tabelle zeigt, fraktioniert.

Fraktion	Druck (mm)	Temperatur	Ausbeute (gr)	Farbe
I	18	56-57°	180	farblos
II	"	60-63°	289	"
I'	19	60-62°	288	"
II'	20	62-72°	75	"
III	16	73-75°	70	hellgelb
IV	3	106-112°	87	"
V	2	112-114°	85	"
VI	"	115-122°	31,5	"
VII	"	125-139°	26,5	"
VIII	1	139-143°	61	"
IX	"	143-150°	22,2	"
X	"	151-158°	94,5	gelb
XI	"	159-161°	113,5	"
XII	"	161-163°	18,5	"
Rückstand			59	gelbliche Masse

Nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank waren die bei 1 mm über 143° übergegangenen Anteile der Fraktionen IX bis XII fest erstarrt; diese wurden auf dem Nutsche möglichst schnell abgesogen und wiederholt auf eine Tonplatte gestrichen, um das anhaftende Oel zu beseitigen; dabei erhielt man 74 gr des Kri-

stalls, der 4,98 % des ursprünglichen Oels ausmachte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol und Aether schmolz er bei 95-96°.

In der Absicht, diesen Kristall zu zersetzen, wurde er in Aether aufgelöst und durch Zusetzen von Alkohol fraktioniert; der nach jedem Zufügen ausgeschiedene Kristall wurde abfiltriert und dann der Smp. bestimmt; aber jede Fraktion besaß den gleichen Smp. von 95-96°. Diese Substanz haben wir Sciadopiten genannt.

3,959 mg Subst. gaben 12,930 mg CO₂ und 4,365 mg H₂O

3,153 mg Subst. gaben 10,124 mg CO₂ und 3,336 mg H₂O

C₂₀H₃₂ Ber. C 88,15 H 11,85 %

Gef. „ 88,18; 88,07 „ 12,21; 12,01 %

0,257 mg Subst. 1,925 mg Campher; Jt 18,0°

C₂₀H₃₂ Ber. Mol.-Gew. 272

Gef. „ 282

II. KAPITEL

CHEMISCHES VERHALTEN DES SCIADOPITENS⁶⁴

Sciadopiten bildet aus Methanol oder aus heissem Alkohol geruch- und farblose, glänzende Tafeln bzw. Schuppen vom Smp. 95-96° und $[\alpha]_D = +11,05^\circ$ (in Chloroform). In Alkohol und Eisessig ist es in der Kälte schwer löslich, aber in den verschiedenen organischen Solventien leicht. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es sofort hellgelb gefärbt, und die Färbung dauert unverändert lange Zeit. LIEBERMANNsche Reaktion: gelbbraun. SALKOWSKY-HESSESche Reaktion: opalescent → hellgelb → gelb. NASTJUKOWSche Reaktion fällt negativ, dagegen die Reaktion für Doppelbindung mit Tetranitromethan positiv aus. Von Kaliumpermanganat wird es kaum angegriffen, wohl aber in ätherischer oder chloroformischer Lösung vom Brom. Die Bestimmung der Jodzahl kommt genau einer Doppelbindung zu.

Aus diesen Tatsachen ist ersichtlich, dass das Sciadopiten mindestens mit einer doppelten Bindung gebunden ist.

Da nach BACKER und SMITH⁶⁵ das Phyllocladen gesättigt ist, so lässt sich die Identität des Sciadopitens mit ihm nicht in Rechnung ziehen. Es bleibt somit nur fraglich, ob es mit Dacren identisch ist.

Zur Aufklärung dieser Frage einerseits und anderseits zur Identifizierung dieses Diterpens versuchten wir nun dessen Additionsprodukte herzustellen, um sie mit denen des Dacrens zu vergleichen.

Wenn man konzentrierte Salzsäure auf das in Eisessiglösung gelöste Sciadopiten mit Zusatz von Amylnitrit unter Eiskühlung einwirken lässt, so wird das bei 127-128° unter Zersetzung schmelzende, farblose, sandartige Kriställchen von Sciadopitennitroschlorid, $C_{20}H_{32}NOCl$, aus grüner Lösung erhalten.

Sciadopiten, gleicherweise aufgelöst und mit der konzentrierten Salpetersäure behandelt, lieferte aus blau gefärbtem Reaktionsgemisch auch ein weisses kristallinisches Pulver von Nitrosat, $C_{20}H_{32}N_2O_4$, dessen Smp. bei 126-127° (unter Zersetzen) lag.

Fügt man zu einem gut gekühlten Gemisch von Sciadopiten, Petroläther und einer gesättigten Natriumnitritlösung vorsichtig Eisessig, so kristallisiert in der Kälte das Nitrosit, $C_{20}H_{32}N_2O_2$, vom Smp. 132-133° (unter Zersetzung) in weissen Kriställchen aus.

Beim Dacren kristallisiert weder Nitroschlorid noch Nitrosit¹⁾, beide, dargestellt nach üblicher Methode, bleiben nur in Lösungen flüssig. Dacrennitrosat ist bisher noch nicht dargestellt worden. In diesen Punkten unterscheidet sich Sciadopiten deutlich von Dacren.

Durch Einwirkung des Broms auf eine Sciadopitenlösung in Amylalkohol und Aether bildet sich ein weisses kristallinisches Dibromid von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}Br_2$, das bei 122-123° schmolz. $[\alpha]_D^{20} = +9,34^\circ$ (in Chloroform).

ARTKEN¹⁵⁾ erhielt durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Dacren ein Dibromid vom Smp. 139°.

Wurde das Sciadopiten in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, so wurde die Bildung eines kristallinischen Monohydrochlorids $C_{20}H_{32} \cdot HCl$ bewirkt, dessen Smp. bei 106° lag. $[\alpha]_D^{20} = +7,77^\circ$ (in Benzol). Da das Hydrochlorid z.B. beim wiederholten Umkristallisieren aus heissem Alkohol usw. leicht Salzsäure abspaltet, so ist ersichtlich, dass das Chloratom am Kohlenstoffatom steht, welches sekundärer oder wahrscheinlich tertiärer Natur ist. Würde es sich um ein primäres Chlorid handeln, so würde sich Salzsäure nur sehr schwer abspalten lassen.

Dacren bildet auch auf diese Weise Monohydrochlorid¹⁶ vom Smp. 108,5° und $[\alpha]_D + 10,7^\circ$.

Ein kristallinisches Monohydrobromid, $C_{20}H_{32}HBr$, vom Smp. 141-142° und $[\alpha]_D + 8,06^\circ$ (in Chloroform), wurde analog erhalten, wenn Sciadopiten in Eisessig aufgelöst und unter starker Kühlung mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wurde.

Alle diese Anlagerungsprodukte sind auf eine reaktionsfähige Doppelbindung zurückzuführen, die im Molekül des Sciadopitens vorliegt.

Durch Kochen mit Anilin oder Kaliumacetat wurde Sciadopitenhydrochlorid glatt von Chlorwasserstoff befreit und lieferte einen bei 110-111° schmelzenden isomerisierten Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, mit $[\alpha]_D + 22,13^\circ$ (in Chloroform); wir gaben ihm den Namen Isosciadopiten.

In der Terpenreihe sind Ameisensäure⁶³ und Schwefelsäure⁶⁷ besonders als geeignetes Isomerisierungsmittel verwendet worden. Das Sciadopiten geht auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Ameisensäure glatt ins Isosciadopiten über.

Versuche, Sciadopiten durch Essigsäure zu isomerisieren, blieben erfolglos, und zwar liess sich Sciadopiten unverändert regenerieren, während BLAKIE⁶⁵ angegeben hatte, dass Dacren durch Einwirkung von Essigsäure oder konzentrierter Salpetersäure ins Isodacren vom Smp. 107° übergeführt werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle stellte ich einige charakteristische Daten der Diterpene, die zum Sciadopiten in näherer Beziehung stehen, tabellarisch zusammen.

	Sciadopiten	α -Podocarpren	Dacren	Phyllocladen
Smp.	95-96°	50-51°	96°	95°
$[\alpha]_D$	+11,06°	-71,9°; -111,71°	+10,7°; +14,9°	+16,06°
Nitroschlorid Smp.	127-128°	136°	flüssig	
Nitrosat Smp.	126-127°	134° & 140°		
Nitrosit Smp.	132-133°		flüssig	
Dibromid Smp.	122-123°		110°; 139°	
$[\alpha]_D$	+9,34°			

Hydrochlorid Smp.	106°	114-115°	108,5°
$[\alpha]_D$	+7,77°	-27,4°	+10,9°
Hydrobromid Smp.	141-142°		
$[\alpha]_D$	+8,06°		
HCl-Spalt.-Prod. aus Hydrochlorid Smp.	110-111°	65° & 197-199°	107°
$[\alpha]_D$	+22,13°	-27,10°	+48,4°

EXPERIMENTELLES

Sciadopiten

Die Eigenschaften des Sciadopitens selbst habe ich schon am Anfang dieses Kapitels beschrieben.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0,34) \times 6,3}{0,5 \times 0,3875} = +11,06^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

Bestimmung der Jodzahl: 0,2917 gr Sciadopiten wurde nach HUEBLscher Methode mit alkoholischer Jod-Sublimatlösung über Nacht vor Licht geschützt stehen gelassen, dann der Ueberschuss des Jods mit N/10-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert; dabei verbrauchte man 21,78 ccm, während bei der Kontrolle 44,69 ccm der Thiosulfatlösung eingebracht wurden.

$$\text{J.Z.} = \frac{0,012693 \times 22,01}{0,2917} = 95,77$$

$$\text{Ber. für } C_{20}H_{32}O_2 = 93,24$$

Zur Gewinnung der Dijodverbindung wurde die abgetrennte Chloroformschicht zunächst mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung, dann mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Beim Abdunsten des Chloroforms blieb eine hellgelb gefärbte, zähe Flüssigkeit zurück, die sich nicht kristallisieren liess.

Sciadopitennitrosochlorid

0,5 gr Sciadopiten wurde mit 1 gr Amylnitrit und 2 gr Eisessig versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt, sodann 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure tropfenweise hinzugesetzt, wodurch die

Mischung grünliche Farbe auftrug. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde der ausgeschiedene Kristall abfiltriert und auf einer Tonplatte gesammelt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton erhielt man farblose sandartige Kriställchen vom Smp. 127-128° (unter Zersetzen).

3,506 mg Subst. gaben 0,133 ccm N₂ (23,4°, 764,2 mm)

3,402 mg Subst. gaben 0,121 ccm N₂ (24,6°, 766 mm)

6,148 mg Subst. gaben 2,649 mg AgCl

C₂₀H₃₂NOCl Ber. N 4,15 Cl 10,50 %

Gef. „ 4,34; 4,03 „ 10,66 %

Sciadopitennitrosat

Ein Gemenge von 0,5 gr Sciadopiten, 2 gr Amylnitrit und 1 gr Eisessig wurde durch Kältemischung gut abgekühlt und in dasselbe allmählich 1 gr konzentrierte Salpetersäure, in 3 gr Eisessig gemischt, eingetragen, wonach die Lösung einen Stich ins Grüne hatte, und woraus sich ein weisses Kriställchen abschied. Nach dem Abfiltrieren wurde der Kristall in Chloroform aufgelöst und durch Zusatz von Aceton gefällt. Auf diese Weise wurde fein weisses kristallinisches Pulver erhalten, dessen Smp. bei 126-127° (unter Zersetzen) lag.

5,260 mg Subst. gaben 0,351 ccm N₂ (23,9°, 765,7 mm)

C₂₀H₃₂N₂O₄ Ber. N 7,69 %

Gef. „ 7,57 %

Sciadopitennitrosit

Zu einer Mischung von 0,5 gr Sciadopiten, 5 ccm Petroläther und 1 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung setzte man unter guter Abkühlung vorsichtig 1 ccm Eisessig, worauf sich in der Kälte weisses kristallinisches Pulver abschied. Das ausgeschiedene Nitrosit wurde hierauf abfiltriert und aus Chloroform unter Zusatz von Methanol umkristallisiert. Es schmilzt bei 132-133° unter Zersetzung und besteht aus kleinen Kriställchen.

4,235 mg Subst. gaben 0,312 ccm N₂ (23°, 766 mm)

C₂₀H₃₂N₂O₂ Ber. N 8,43 %

Gef. „ 8,56 %

Sciadopitendibromid

In eine Mischung gleicher Gewichtsteile von Amylalkohol und Aether, in der 0,5 gr Sciadopiten aufgelöst wurde, liess man unter Abkühlung so lange eine ätherische Bromlösung eintröpfeln, bis nur noch ein geringer Ueberschuss an Brom vorhanden war. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der abgeschiedene Kristall einigemal aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Dibromid stellt sich als ein weisser bootartiger Kristall vom Smp. 122-123° dar.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{(+0,20) \times 6}{1 \times 0,1285} = +9,34^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

3,525 mg Subst. gaben 3,038 mg AgBr

$C_{20}H_{32}Br_2$	Ber.	Br 37,01 %
	Gef.	„ 36,68 %

Sciadopitenmonohydrochlorid

Eine Lösung von 2 gr Sciadopiten in 30 cem absol. Aether wurde im Kältegemisch gekühlt und trockner Chlorwasserstoff durch die Lösung hindurchgeleitet und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Nach dem Verjagen des Aethers und überschüssigen Chlorwasserstoffgases unter vermindertem Druck wurde der Rückstand auf einem porösen Tonteller abgepresst und wiederholt aus Aether unter Zusatz von eiskaltem Methanol und Wasser umgelöst, wobei sich das Hydrochlorid in schönen, farblosen, glänzenden Schuppen abschied. Es fing bei 101° an zu sintern und schmolz bei 106°. Hält man Hydrochlorid einige Minuten auf dessen Smp. oder darüber, so zersetzt es sich unter Schäumen. Durch wiederholtes Umlösen aus heissem Alkohol oder beim längeren Stehenlassen vermindert es sich im Gehalt an Chlorwasserstoff und wandelt sich zum Schluss in ein Isomer des Kohlenwasserstoffs zurück.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0,17) \times 6,3}{0,5 \times 0,2756} = +7,77^\circ \text{ (in Benzol)}$$

4,470 mg Subst. gaben 1,903 mg AgCl

6,681 mg Subst. gaben 2,907 mg AgCl

$C_{20}H_{32} \cdot HCl$	Ber.	Cl 11,49 %
	Gef.	„ 10,53 ; 10,79 %

Sciadopitenmonohydrobromid

0,5 gr Sciadopiten wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und unter starker Abkühlung mit 15 ccm gesättigter Eisessig-Bromwasserstoffsolution versetzt. Die klare Lösung wurde nach zweitägigem Stehenlassen im Eiszimmer auf Eis gegossen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umgelöst. Dabei schied das Hydrobromid sich in farblosen Nadeln aus, die bei 141-142° unter Schäumen schmolzen.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0,12) \times 6}{1 \times 0,0893} = +8,06^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

3,680 mg Subst. gaben 1,905 mg AgBr

$C_{23}H_{32} \cdot HBr$	Ber.	Br 22,63 %
Gef.	„	22,03 %

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Monohydrochlorid

Durch Kaliumacetat: 1,9 gr Sciadopitenhydrochlorid wurde mit 1,2 gr Kaliumacetat in 30 ccm Alkohol 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol mehrmals umgelöst, wonach farblose lange Nadeln von Smp. 110-111° erhalten wurden. Wir bezeichneten diesen isomeren Kohlenwasserstoff als Isosciadopiten.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0,44) \times 6}{1 \times 0,1193} = +22,13^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

3,931 mg Subst. gaben 12,661 mg CO_2 und 4,181 mg H_2O

4,232 mg Subst. gaben 13,658 mg CO_2 und 4,547 mg H_2O

$C_{26}H_{32}$	Ber.	C 88,15	H 11,85 %
Gef.	„	88,12 ; 88,02	„ 11,93 ; 12,02 %

0,413 mg Subst. 5,161 mg Campher ; Jt 11,0°

$C_{26}H_{32}$	Ber.	Mol.-Gew. 272
Gef.	„	276

Durch Anilin: 1 gr Sciadopitenhydrochlorid wurde mit 2 gr frisch destilliertem Anilin vermischt und 2 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, und dadurch abgeschiedene Kristalle wurden durch Auswaschen mit alkoholischer verdünnter Salzsäure von Anilin befreit.

Nach Umkristallisieren aus heissem Alkohol schied es sich in langen Nadeln vom Smp. 108-109° ab. Beim Vermischen mit Isosciadopiten ergab es keine Smp.-Depression.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Sciadopiten

1 gr Sciadopiten wurde mit 20 ccm Alkohol und 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, dann 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol umkristallisiert; dabei erhielt man farblose lange Nadeln vom Smp. 110-111°, die beim Vermengen mit Isosciadopiten keine Depression ergaben.

Einwirkung von Ameisensäure auf Sciadopiten

1 gr Sciadopiten wurde mit 10 ccm reiner Ameisensäure vermischt und 6 Stunden lang auf 120-125° gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Nach Entfernung des Aethers wurde der Rückstand aus heissem Alkohol umkristallisiert, wonach ein bei 108-109° schmelzender Kristall erhalten wurde, der beim Vermischen mit Isosciadopiten keine Depression ergab.

Einwirkung von Essigsäure auf Sciadopiten

1 gr Sciadopiten wurde mit 10 ccm Eisessig vermischt und 5 Stunden lang im Glycerinbad im Sieden gekocht. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 95-96° und zeigten beim Vermengen mit Sciadopiten keine Smp.-Depression.

III. KAPITEL

CHEMISCHES VERHALTEN DES ISOSCIADOPITENS⁶⁸

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass sowohl das Sciadopiten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Ameisensäure wie auch dessen Hydrochlorid durch Salzsäureabspaltung mittelst Kaliumacetat bzw. Anilin zu einem Isomer übergeht; wir gaben ihm den Namen Isosciadopiten.

Es stellt aus heissem Alkohol bei 110-111° schmelzende, lange, durchsichtige Nadeln mit $[\alpha]_D^{20} + 22,13^\circ$ (in Chloroform) dar. In der

Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien verhält es sich analog wie Sciadopiten, aber es ist in Alkohol weniger löslich als Sciadopiten. Farbenreaktionen verlaufen ganz analog wie bei Sciadopiten, ausgenommen von der Reaktion gegen Brom, von dem das Isosciadopiten nur äusserst langsam angegriffen wird.

Bei derartigem Isomerisieren pflegen viele Terpene oftmals eine Sprengung des Rings oder Bildung eines neuen im Gefolge zu haben. Es erhebt sich daher nun die Frage, in welchen Beziehungen denn das Isosciadopiten zum Sciadopiten steht. Um auf diese Frage einzugehen, hat man in erster Linie eine sichere Kenntnis über das Wesen der im Isosciadopiten vorhandenen Doppelbindung nötig. Zur Charakterisierung dieses Isomers versuchten wir zunächst die kristallinen Anlagerungsprodukte darzustellen.

Zur Gewinnung des Nitroschlorids, Nitrosats sowie Nitrosits wurde das Isosciadopiten analog wie beim Sciadopiten behandelt, wonach es aber nicht zur Bildung dementsprechender kristallinischer Produkte geführt wurde. Dabei blieb jedes Produkt nur in bläulich-grün bzw. blau gefärbter Lösung flüssig.

Wurde das Isosciadopiten, gelöst in einer Mischung von Amylalkohol und Aether, bei 0° mit ätherischer Bromlösung behandelt, so entstand ein bei 133-134° schmelzendes, farbloses Dibromid, $C_{26}H_{32}Br_2$, mit $[\alpha]_D^{20} + 10,57^\circ$ (in Chloroform), das beim Vermischen mit Sciadopitendibromid bei ca. 110° schmolz. Offenbar hat sich demnach 1 Mol des Broms an der Doppelbindung angelagert, deren Lage unzweifelhaft verschieden von der Lage der Doppelbindung im Sciadopiten ist.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in ätherische Lösung von Isosciadopiten unter starker Abkühlung entstand auch ein kristallinisches Monohydrochlorid, $C_{26}H_{32} \cdot HCl$, das bei 106-108° unter Schäumen schmolz und beim Vermischen mit Sciadopitenmonohydrochlorid keine Depression ergab.

Beim Kochen mit Kaliumacetat im Alkohol spaltete dieses Monohydrochlorid gleicherweise Salzsäure ab, und infolgedessen wurde es zur Regenerierung des Isosciadopitens geführt.

Wenn die ätherische Lösung von Isosciadopiten unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, ergab sich ein Hydrobromid von Smp. 140-141° (unter Zersetzen), das mit dem durch Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf Sciadopiten erhaltenen identisch war.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass aus dem Sciadopiten durch Anlagerung und darauffolgende Abspaltung von Salzsäure oder beim Isomerisieren mit Schwefelsäure sowie mit Ameisensäure weder Ringsprengung noch Bildung eines neuen, sondern nur eine Verschiebung der einen Doppelbindung stattgefunden hat.

Dabei ist natürlich sicher, dass sich Isosciadopiten vom Sciadopitenmonohydrochlorid durch Abspaltung des Chlorwasserstoffs nach verschiedener Richtung vom halogentragenden Kohlenstoffatom aus, welches vielleicht ein tertiäres ist, ableiten lässt und die Lage der dadurch entstandenen Doppelbindung vermutlich an stabilster Stelle des Moleküls, zum Beispiel zwischen einem tertiären und sekundären Kohlenstoffatom steht; dies wird ferner dadurch bestätigt, dass das Isosciadopiten bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Sciadopiten mit Leichtigkeit entsteht, wobei die Bildung des Isosciadopitens der gleichzeitigen Abspaltung des Wassers von dem labilen intermediären Hydrat zuzuschreiben ist⁶⁹, da es sich hierbei um die tertiäre Hydroxylgruppe handeln dürfte.

Der Uebersichtlichkeit wegen werden einige Daten der dem Isosciadopiten nahestehenden Diterpene in folgender Tabelle zusammengefasst.

	Isosciadopiten	Sciadopiten	Isodacren	Diterpen-X
Smp.	110-111°	95-95°	167°	111-112°
$[\alpha]_D$	+22,13°	+11,06°	+48,4°	-24,5°
Nitroschlorid Smp.	flüssig	127-128°		
Nitrosat Smp.	flüssig	126-127°		
Nitrosit Smp.	flüssig	132-133°		
Dibromid Smp.	133-134°	122-123°		
$[\alpha]_D$	+10,57°	+9,34°		
Monohydrochlorid Smp.	106-108°	106°	108,5°	105-107°
Monohydrobromid Smp.	140-141°	140-141°		

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, erinnert das Isosciadopiten sowohl als Kohlenwasserstoff selbst als auch in Monohydrochlorid und in Dihydrid (s. folgendes Kapitel) an Isodacren¹⁵

und steht wahrscheinlich dem optischen Isomer des Diterpen-X²³ nahe, da die beiden Diterpene im Smp. des Kohlenwasserstoffs und Monohydrochlorids sowie Dihydrids miteinander ganz übereinstimmend sind, während ihr spezifisches Drehungsvermögen im Gegensatz zueinander steht.

EXPERIMENTELLES

Isosciadopitennitrosochlorid

0,5 gr Isosciadopiten wurde mit 1 gr Amylnitrit und 2 gr Eisessig versetzt, dann unter Abkühlung 0,5 ccm konz. Salzsäure dazu tropfenweise hinzugefügt, wobei die Mischung einen Stich ins bläuliche Grüne hatte. Nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank schied sich kein Kristall ab.

Isosciadopitennitrosat

Zum Gemisch, das aus 0,5 gr Isosciadopiten, 2 gr Amylnitrit und 1 gr Eisessig bestand, wurde unter starker Kühlung 1 gr konz. Salpetersäure in 3 gr Eisessig gelöst, hinzugesetzt, wonach sich das Gemisch bläulich färbte, aus welchem man keine Kristalle abscheiden lassen konnte.

Isosciadopitennitrosit

Zur Mischung von 0,5 gr Isosciadopiten, 5 ccm Petroläther und 1 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung wurde unter guter Abkühlung 1 ccm Eisessig zugesetzt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Versuche, dieses bläuliche Reaktionsgemisch kristallisieren zu lassen, blieben aber erfolglos.

Isosciadopitendibromid

Eine Lösung von 0,5 gr Isosciadopiten in einer Mischung von Amylalkohol und Aether wurde mit Kältegemisch abgekühlt und in dieselbe soviel ätherische Bromlösung eingetragen, dass eine nur noch gelbe Färbung des Broms innerhalb einer Nacht nicht verschoss. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der abgeschiedene Kristall in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Al-

kohol einigemal umkristallisiert, bis der konstante Smp. von 133-134° (unter Zersetzen) erreicht wurde. Beim Vermischen mit Sciadopitendibromid von Smp. 122-123° schmolz es bei ca. 110°. Isosciadopitendibromid besteht aus farblosen Nadelchen.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{(+0,12 \times 6)}{1 \times 0,0681} = +10,57^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

5,425 mg subst. gaben 4,774 mg AgBr

$C_{20}H_{32}Br_2$	Ber.	Br 37,01 %
	Gef.	„ 37,45 %

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isosciadopiten

2 gr Isosciadopiten wurden in 30 ccm absol. Aether gelöst und mit Eis und Kochsalz gut abgekühlt, dann wurde trockner Chlorwasserstoff in diese Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Eisschrank wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, dabei wandelte sich der Inhalt des Kolbens in eine teigige kristallinische Masse um. Die Kristalle wurden auf einer Tonplatte abgepresst und aus Aether unter Zusatz von Methanol umkristallisiert. Auf diese Weise schied sich das Hydrochlorid daraus in schönen, farblosen, glänzenden Schuppen ab. Es fing gegen 100° an zu sintern und schmolz bei 106-108° unter Schäumen. Bei der Mischprobe mit Sciadopitenmonohydrochlorid änderte sich sein Verhalten des Schmelzens nicht.

5,566 mg Subst. gaben 2,760 mg AgCl

$C_{20}H_{32} \cdot HCl$	Ber.	Cl 11,49 %
	Gef.	„ 12,27 %

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Monohydrochlorid

1 gr des Monohydrochlorids, in 15 ccm Alkohol mit 1 gr Kaliumacetat gelöst, wurde 20 Minuten lang auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wurden abgeschiedene Kristalle abfiltriert und aus heissem Alkohol umkristallisiert, wobei lange Nadeln sich abschieden, die bei 108° schmolzen und beim Vermischen mit Isosciadopiten vom Smp. 110-111° keine Depression zeigten.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Isosciadopiten

Eine Lösung von 1 gr Isosciadopiten in 10 ccm trockenem Aether wurde unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Nach dem Befreien von Aether wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Methanol umkristallisiert, wonach sich farblose Kristallnadeln abschieden, die bei 140-141° unter Schäumen schmolzen und beim Vermengen mit Sciadopitenmonohydrobromid keine Smp.-Depression ergaben.

4,216 mg Subst.	gaben	2,210 mg AgBr
$C_{20}H_{32} \cdot HBr$	Ber.	Br 22,63 %
	Gef.	„ 22,31 %

IV. KAPITEL

REDUKTION DES SCIADOPITENS UND ISOSCIADOPITENS⁶⁸

Die verschiedenen Anlagerungsprodukte der beiden Isomere, wie schon erwähnt, entsprechen genau einer Doppelbindung, jedoch muss man bemerken, dass die Entstehung solcher Produkte nicht als ein Beweis gegen das Vorhandensein von einer Doppelbindung bei diesen Isomeren anerkannt werden kann, da die Resultate der Einwirkung stark saurer Reagenzien prinzipiell ungeeignet als Mass für die Zahl der Doppelbindungen sind, wie hauptsächlich zahlreiche Beispiele aus der Terpenchemie zeigen. Daher, um festzustellen, wieviel Doppelbindungen beim Sciadopiten sowie Isosciadopiten in ihrem Molekül wesentlich vorhanden sind, haben wir verschiedene Reduktionen versucht.

Durch Natrium und Alkohol oder Amylalkohol wurde weder Sciadopiten noch Isosciadopiten reduziert, woraus ersichtlich ist, dass es hier kein konjugiertes System gibt.

Auf Grund davon, dass Salzsäure leicht von Sciadopitenhydrochlorid abgespalten wird, habe ich vermutet, dass das Chloratom nicht am primären, sondern am sekundären oder vielleicht tertiären Kohlenstoffatom steht. Berücksichtigt man aber die Tatsache, dass das Isosciadopiten infolge der Einwirkung von Schwefelsäure oder Ameisensäure auf das Sciadopiten entsteht, so ist auch ersichtlich, dass es sich um tertiäres Chlorid handelt. Da in hydroaromatischen Verbindungen das Halogenatom tertiärer und sekundärer Natur

durch Natrium und Alkohol sich glatt gegen Wasserstoff austauschen lässt, während das primär stehende Halogenatom z.T. durch den Aethoxyrest ersetzt wird, so dürfte man annehmen, dass sich das Sciadopitenmonohydrochlorid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol glatt in das Dihydrid überführen lässt, und dass dieses Endprodukt frei von der störenden Diterpen-Aethoxyverbindung sein würde⁷⁰. Trotz dieser Annahme konnte man in der Tat bei der Behandlung des Sciadopitenmonohydrochlorids mit Natrium und Alkohol immer nur das Isosciadopiten gewinnen, was wahrscheinlich darauf beruht, dass Salzsäure durch das gleichzeitig gebildete Natriumäthylat abgespalten wurde⁷¹.

Bei der katalytischen Hydrierung in Essigesterlösung unter Verwendung von Platinschwarz bzw. Palladium-Kohle absorbierten sowohl Sciadopiten als auch Isosciadopiten die Wasserstoff-Äquivalenz für eine Doppelbindung unter Bildung eines und desselben Dihydroderivates, das nach Umkristallisieren aus heissem Alkohol farblose lange Tafeln von Smp. 72-73° lieferte. $[\alpha]_D = +22,87^\circ$ (in Chloroform). Daraus folgt wieder, dass bei der Anlagerung und darauffolgenden Abspaltung von Salzsäure oder durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Ameisensäure weder Ringsprengung noch Bildung eines neuen Ringes, sondern höchstens Verlagerung der vorhandenen Doppelbindung stattfindet, deren verschiedene Lage dem Unterschied zwischen Sciadopiten und Isosciadopiten zugrunde liegt.

Bei der katalytischen Hydrierung des Dacrens sowie Isodacrens⁶⁵ entsteht gleichfalls ein Dihydrid von Smp. 73,5°, und Diterpen-X²³ stellt bei der katalytischen Reduktion auch ein Dihydrid von Smp. 71-72° dar. In dieser Beziehung beweist sich das Sciadopiten wieder als nahe verwandt mit dem Dacren und scheint in optisch-isomerischem Verhältnis mit dem Diterpen-X zu stehen.

Eisessig gilt ja allgemein als ein die Hydrierung beschleunigendes Lösungsmittel; zum Beispiel selbst Abietinsäure, die sich einfach mit Platinschwarz und Wasserstoff nicht vollständig reduzieren lässt, wandelt sich in der warmen Eisessiglösung glatt in reine Tetrahydroensäure²⁵.

Wir haben deshalb den Versuch vorgenommen, jedes Isomer in Eisessiglösung mit Platinschwarz bei 70° zu hydrieren, wobei gleichfalls unter Absorption von 1 Mol Wasserstoff das Dihydrid

gebildet wurde und durch weitere Aktivierung des Katalysators sowie Zusatz frischen Platins keine weitere Reduktion erfolgte. Das gewonnene Dihydrid, in Chloroform gelöst, zeigte auf Tetranitromethan keine Färbung an, bewies sich also als gesättigt.

Aus erwähnten Untersuchungsergebnissen gelangt man zum Schluss, dass sowohl Sciadopiten als auch Isosciadopiten in ihren Molekülen nur eine Doppelbindung, die an einer sehr reaktionsfähigen Stelle haftet, besitzen und in ihnen ein tetracyclisches Diterpen vorliegt, welches nur je nach der verschiedenen Lage der Doppelbindung voneinander unterschieden werden kann.

Trotzdem das Abieten, $C_{19}H_{30}$, in sich zwei Doppelbindungen besitzt, wandelt es sich bei der katalytischen Reduktion selbst in Eisessiglösung mit Platin bei 70° sowie in Essigesterlösung unter Anwendung von Pd-Kolloid unter 3 Atmosphären zwar in ein Dihydroabieten, lässt sich doch nicht weiter bis zur Tetrahydroverbindung reduzieren^{30,72}, wie RUZICKA darüber Bericht abstattete.

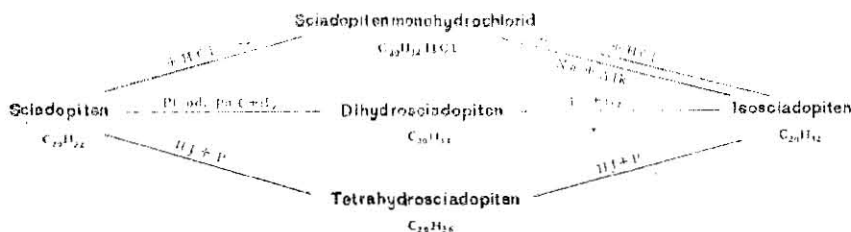
In solchem Fall^{3,74,73} lässt sich zur vollständigen Reduktion nur die Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor⁷⁴ in Betracht ziehen, und zwar muss die Reaktion in geschmolzenem Rohr bei höherer Temperatur^{46,75} ausgeführt werden. Während EASTERFIELD und BAGLEY⁷⁶ das Abieten auf diese Weise bei 240° nicht zu Tetrahydroabieten reduzieren konnten, gelang es S. KEIMATSU und T. ISHIKURO⁴⁷, aus dem Hinokiol durch Erhitzen auf $240-270^{\circ}$ mit den gleichen Reduktionsmitteln einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{19}H_{32}$ ⁷⁷ zu gewinnen, der beim nochmaligen Behandeln bei $280-290^{\circ}$ erst zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{34}$, überging. Derselbe wurde auch durch direktes Reduzieren des Hinokiols in dieser Weise bei $270-300^{\circ}$ erhalten. So kamen die Autoren schliesslich zu der Meinung, dass das Tetrahydroabieten auch erhalten worden wäre, wenn EASTERFIELD und BAGLEY bei höherer Temperatur die Reduktion des Abietens ausgeführt hätten, weil gerade die höhere Temperatur hier von grosser Bedeutung sein muss.

Das Sciadopiten dürfte sich wahrscheinlich unter keinen Umständen weiter über die Dihydroverbindung hin reduzieren lassen, soweit es als ein tetracyclisches Diterpen mit der einfachen Doppelbindung bestätigt wurde, trotzdem nahm ich vielfach Versuche vor, das Sciadopiten auf diese Weise zu reduzieren. Da durch Einwirkung dieser stark sauren Reagenzien prinzipiell Umlagerungen sowie

Abspaltung des Tri-, Tetra- und Pentamethylenrings in die Erscheinung treten kann⁷⁷, wie hauptsächlich zahlreiche Beispiele aus der Terpenchemie statuiert sind, so schien es nicht unmöglich zu sein, aus dem Sciadopiten eine weiter hydrierte Verbindung zu erhalten, wenn bei diesem solche abzuspaltende Ringe befindlich sind.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 150° sowie 250° stellte sowohl Sciadopiten als auch Isosciadopiten hauptsächlich eine bei 175-176° (6 mm) übergehende farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{26}H_{36}$ mit $[\alpha]_D +10,59^\circ$ (in Chloroform), $n_D^{20} 1,5278$ und $d_4^{15} 0,9751$, dar. Die Molekularrefraktion ($M_D = 87,72$) dieses Kohlenwasserstoffs stimmt daher genau mit der berechneten ($M_D = 87,96$) überein und er zeigt in chloroformischer Lösung keine Färbung mit Tetranitromethan. Daraus ist zu folgern, dass es sich bei diesem Kohlenwasserstoff um eine tricyclische Verbindung handeln muss, die sich durch Abspaltung eines ursprünglich im Molekül der beiden Diterpene vorhandenen etwas labilen Rings ableiten lässt, was für eine Umlagerung des Moleküls auch während dieser Operation in sich, gehen mag.

Die oben erwähnten Reaktionen sind tabellarisch wie folgt zusammenzustellen:



EXPERIMENTELLES

Reduktion des Sciadopitens mit Natrium und Alkohol

0,5 gr Sciadopiten wurde in 20 ccm absol. Alkohol gelöst; die Lösung wurde unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht und 2 gr Natrium in dieselbe durch den Rückflusskühler möglichst schnell eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol unter Anwendung eines Aufsatzes abdestilliert und all-

mählich mit Wasser versetzt, wodurch sich schuppenförmige Kristalle abschieden, die in heissem Alkohol von Tierkohle entfärbt und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert wurden. Smp. 95-96°. Beim Vermischen mit Sciadopiten ergab dieser Kristall keine Smp.-Depression.

Reduktion des Isosciadopitens mit Natrium und Alkohol

0,5 gr Isosciadopiten wurde analog wie beim Sciadopiten behandelt. Es schieden sich dabei nadelförmige farblose Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 108-109° zeigten und beim Vermengen mit Isosciadopiten keine Depression ergaben.

Reduktion des Sciadopitens mit Natrium und Amylalkohol

Eine Lösung von 0,2 gr Sciadopiten in 10 ccm Amylalkohol wurde unter Rückfluss im Glycerinbad erhitzt und mit 1 gr Natrium versetzt. Dem Reaktionsgemisch wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels Wasser zugesetzt; dabei abgeschiedene Kristalle schmolzen bei 95-96° und zeigten beim Vermischen mit Isosciadopiten keine Depression.

Reduktion des Isosciadopitens mit Natrium und Amylalkohol

Durch die analoge Behandlung von 0,2 gr Isosciadopiten wurden die bei 107-108° schmelzenden Kristalle gewonnen, die beim Vermengen mit Isosciadopiten keine Depression ergaben.

Reduktion des Sciadopitenmonohydrochlorids mit Natrium und Alkohol

Eine Lösung von 0,2 gr Sciadopitenmonohydrochlorid in 10 ccm absol. Alkohol liess man auf 0,5 gr erhitztes Natrium fließen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch vom Alkohol befreit und mit Wasser versetzt, dabei schieden sich farblose nadelförmige Kristalle ab, die nach Umlösen aus heissem Alkohol bei 107-108° schmolzen. Bei der Mischprobe mit Isosciadopiten vom Smp. 110-111° erfolgte keine Smp.-Depression.

Katalytische Reduktion des Sciadopitens in Essigesterlösung mit Platinschwarz

1,3746 gr Sciadopiten wurde in 30 ccm Essigester gelöst und bei Gegenwart von 0,1 gr Platinschwarz mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Im Verlauf von fünf Minuten war es mit der Absorption fast fertig. Der absorbierte Wasserstoff belief sich auf 166 ccm (bei 24°, 760,4 mm), fiel daher unter normalen Umständen auf

$$\frac{166 \times 760,4 \times 273}{760 \times 297} = 153 \text{ ccm ;}$$



Dies entspricht also 1,35 Mol Wasserstoff. Nach dem Abfiltrieren des Platinschwarz wurde das Lösungsmittel verjagt und die abgeschiedenen Kristalle wiederholt aus Alkohol umgelöst. Dihydrid stellte farblose, glänzende, lange Tafeln dar und schmolz bei 72-73°. In Methanol, Alkohol und Eisessig ist es in der Kälte ziemlich schwer löslich, aber wohl in verschiedenen organischen Solvenzien. In Chloroformlösung reagierte es auf Tetranitromethan mit keinerlei Färbung.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{(+0,34) \times 10}{1 \times 0,1487} = +22,87^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

3,356 mg Subst. gaben 10,745 mg CO₂ und 3,800 mg H₂O

3,025 mg Subst. gaben 9,694 mg CO₂ und 3,380 mg H₂O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	Ber.	C 87,50	H 12,50 %
	Gef.	„ 87,32; 87,40	„ 12,67; 12,50 %

Katalytische Reduktion des Isosciadopitens in Essigesterlösung mit Platinschwarz

20 ccm Essigester wurden unter Zusatz von 0,1 gr Platinschwarz vorübergehend in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach Sättigung des Wasserstoffs wurde 0,3557 gr Isosciadopiten hinzugesetzt und wieder in gleicher Weise hydriert. Die Absorption war im Verlauf einer halben Stunde beendet, die Menge des dazu gebrauchten Wasserstoffs betrug 34 ccm (bei 20°, 765 mm).

Absorbierter Wasserstoff unter normalen Umständen

$$= \frac{34 \times 765 \times 273}{760 \times 293} = 31,9 \text{ ccm}$$

$$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F} \quad \text{Ber. } 29,3 \text{ ccm}$$

Nach Entfernung von Platinschwarz und Essigester wurde ein bei 72-73° schmelzender Kristall geliefert, der beim Vermischen mit Dihydrosciadopiten keine Depression ergab.

Katalytische Reduktion des Sciadopitens in Essigesterlösung mit Palladium-Kohle

Beim Schütteln von 0,2305 gr Sciadopiten in 15 ccm Essigesterlösung mit etwas Palladium-Kohle wurden 24 ccm (bei 23°, 766 mm) Wasserstoff absorbiert.

Absorbierter Wasserstoff unter normalen Umständen

$$= \frac{24 \times 766 \times 273}{760 \times 296} = 22,3 \text{ ccm}$$

$$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F} \quad \text{Ber. } 19,0 \text{ ccm}$$

Bei der Entfernung von Palladium-Kohle und Lösungsmittel erhielt man Dihydrosciadopiten vom Smp. 72-73°.

Katalytische Reduktion des Sciadopitens in Eisessiglösung

Eine Lösung von 0,8066 gr Sciadopiten in 30 ccm Eisessig wurde mit 0,2 gr Platinschwarz versetzt und nach dem Füllen des Reaktionskolbens mit Wasserstoff auf 70° angewärmt, indem der ganze Inhalt unter ständigem Schütteln des Kolbens bei der gleichen Temperatur gehalten wurde. In etwa fünf Minuten waren 102 ccm Wasserstoff (bei 24°, 760,6 mm) aufgenommen, der unter normalen Umständen

$$\frac{102 \times 760,6 \times 273}{760 \times 297} = 93,8 \text{ ccm ausmachte, und zwar}$$

$$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{F} \quad \text{Ber. } 66,4 \text{ ccm,}$$

wozu, umgerechnet, 1,41 Mol Wasserstoff gebraucht wurde. Bei Aktivierung des Platins durch Schütteln mit Luft nach WILL-

STÄETTER und WALDSCHMIDT-LEIZ⁷⁸ wurde keine Verstärkung der Wasserstoffaufnahme herbeigeführt. Die Kristalle, die beim Abfiltrieren des Platinschwarz abgeschieden wurden, schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bei 72-73° und ergaben beim Vermengen mit dem Dihydrid keine Depression.

Katalytische Reduktion des Isosciadopitens in Eisessiglösung

0,2535 gr Isosciadopiten wurde mit 0,05 gr Platinschwarz in 15 ccm Eisessig bei etwa 70° reduziert. Nach etwa einer Viertelstunde hörte die Absorption von Wasserstoff ganz auf. Absorbierter Wasserstoff betrug 24 ccm (bei 18°, 770 mm), fiel daher unter normalen Umständen auf

$$\frac{24 \times 770 \times 273}{760 \times 292} = 22,7 \text{ ccm.}$$

$$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\overline{17} \quad \text{Ber.} \quad 20,9 \text{ ccm}$$

Bei der Aktivierung des Platins durch Schütteln mit Luft sowie erneuter Platinzugabe fand keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr statt. Durch Filtrieren und Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Dihydrid vom Smp. 72-73° erhalten.

Reduktion des Sciadopitens mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei ca. 250°

Ein Gemenge von 10 gr Sciadopiten, 6 gr rotem Phosphor und 30 gr Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 wurde in zugeschmolzenem Rohr 6 Stunden lang auf ca. 250° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad abgedampft, um den Rückstand mit Aether zu extrahieren, und dann wurde der ätherische Extrakt mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im Vakuum dreimal über Natrium destilliert. Dabei ging der Hauptanteil bei 175-176° (6 mm) über, indem eine farblose Flüssigkeit dargestellt wurde, und zeigte in Chloroformlösung mit Tetranitromethan keine Färbung.

$$d_{15}^{20} = \frac{1,0764}{1,1027} = 0,9761 \qquad d_4^{15} = 0,9751$$

$$n_D^{20} = 1,5278$$

$$M_D = 87,72 \text{ (nach der LORENZ-LORENTZschen Formel)}$$

$$M_D \quad \text{Ber. für } \text{C}_{20}\text{H}_{32}\overline{18} \quad 87,96$$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{(+0,69) \times 10}{1 \times 0,6513} = +10,59^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

4,165 mg Subst. gaben 13,227 mg CO₂ und 5,007 mg H₂O

3,254 mg Subst. gaben 10,327 mg CO₂ und 3,868 mg H₂O

C₂₀H₃₆ Ber. C 86,87 H 13,13 %

Gef. „ 86,61; 86,55 „ 13,45; 13,30 %

0,375 mg Subst. 5,338 mg Campher; α_D^{25} 9,4°

C₂₀H₃₆ Ber. Mol.-Gew. 276

Gef. „ 284

Reduktion des Sciadopitens mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei ca. 150°

5 gr Sciadopiten, vermischt mit 3 gr roten Phosphors und 17 gr Jodwasserstoffsäure (d = 1,7), wurden im Einschlussrohr 12 Stunden lang auf ca. 150° erhitzt, wonach noch etwas Phosphor unverändert geblieben war. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Aether entzogen und wie gewöhnlich im Vakuum über Natrium mehrmals destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit hauptsächlich bei 175-176° (6 mm) überging.

3,418 mg Subst. gaben 10,843 mg CO₂ und 4,088 mg H₂O

C₂₀H₃₆ Ber. C 86,87 H 13,13 %

Gef. „ 86,52 „ 13,38 %

Reduktion des Isosciadopitens mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei ca. 250°

5 gr Isosciadopiten wurden gleicherweise mit 3 gr rotem Phosphor und 15 gr Jodwasserstoffsäure auf ca. 250° 7 Stunden lang erhitzt. Nach der Reinigung erhielt man eine farblose zähe Flüssigkeit von Sdp. 170-171° (5 mm).

4,211 mg Subst. gaben 13,379 mg CO₂ und 5,070 mg H₂O

C₂₀H₃₆ Ber. C 86,87 H 13,13 %

Gef. „ 86,65 „ 13,47 %

V. KAPITEL

DEHYDRIEREN DES SCIADOPITENS UND ISOSCIADOPITENS

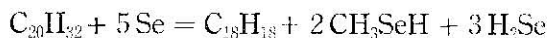
Zur Aufklärung über das Wesen des Kohlenstoffgerüsts, aus dem das Molekül aufgebaut ist, hat man sich in der neuesten Zeit

mit Erfolg der Dehydrierungsmethoden^{26, 35, 36, 40, 43, 59, 62b, 79} bedient. Vor allem hat sich bei höheren Terpenverbindungen die Anwendung von Selen nach DIELS⁸⁹ bewährt, das bei höherer Temperatur imstande ist, hydroaromatischen Systemen Wasserstoff zu entziehen und gleichzeitig eine am tertiären Ringkohlenstoffatom sitzende Alkylgruppe abzuspalten, wohl in Form von Alkylselenid, um sie öfters am Ende in aromatische Grundkörper zu überführen.

Bei der Uebertragung dieser Reaktion auf das Sciadopiten sowie Isosciadopiten erhielt ich nun neben einer kleinen Menge von farblosem, fluoreszierendem, flüssigem Vorlauf, gleichfalls einen weissen, blattförmigen, bei 86-87° schmelzenden Kohlenwasserstoff, dem auf Grund der Analysen desselben und seiner Derivate offenbar die Formel $C_{18}H_{18}$ zuzuerteilen ist. Die Untersuchung dieses aromatischen Grundkörpers ist daher für die Konstitutionsaufklärung des Sciadopitens und Isosciadopitens von grösster Bedeutung.

Unter den Kohlenwasserstoffen mit dieser Zusammensetzung ist das bei 98,5° schmelzende Reten das einzige, dessen Konstitution erkannt ist. Das Reten wird beim Dehydrieren des Kolophoniums^{81, 82} und Harzöls⁸³ sowie der Abietinsäure⁸¹ oder Lävo-pimarsäure⁴⁰ erhalten, und erweist sich auf Grund verschiedener Abbaureaktionen als 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren^{84, 85}. S. KEIMATSU und T. ISHIKURO⁴⁷ gewannen neuerdings bei der Dehydrierung des Reduktionsprodukts des Hinokiols auch einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ vom Smp. 95-98°, der nach vielfachen Untersuchungen und Vermutungen der Autoren als Reten zu betrachten ist, wenngleich dieser im Vergleich zum Reten einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. RUZICKA und seine Mitarbeiter⁸⁸ isolierten aus dem Dehydrierungsprodukt des Hederagenins, das der DIELSschen Selenmethode unterzogen wurde, einen bei 126-127° schmelzenden Phenanthrenkohlenwasserstoff mit der gleichen Zusammensetzung.

Beim Dehydrieren der Abietinsäure wurde von EASTERFIELD und BAGLEY⁷⁶ neben Reten noch ein bei 86-87° schmelzender Kohlenwasserstoff mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$ erhalten, dessen Pikrat bei 127° schmolz und dessen Schmelzpunkt beim Vermischen mit Retenpikrat gegen 13-15° sank; sie bezeichneten diesen Kohlenwasserstoff als Isoreten. Später gab G. B. BEATH¹⁹ an, dass Isoreten auch aus dem Dehydrierungsprodukt des Rimunens mit Schwefel gewonnen wurde, indem er durch Addition von Pikrinsäure aus einem flüssigen Dehydrierungsprodukt ein Pikrat vom Smp. 127°



Alle diese Derivate sind in ihren Schmelzpunkten, wie unterstehende Tabelle zeigt, deutlich verschieden von denen des Retens sowie der Homologe^{26, 32, 35, 36, 43, 87}.

Ich benannte diesen Kohlenwasserstoff zur weiteren Aufklärung einstweilig Scianthren.

	Scianthren $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	Homo- reten ^{26, 32} $\text{C}_{19}\text{H}_{12}$	Piman- thren ³⁵ $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$	Homo-piman- thren ^{32, 43} $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$
Kohlenwasserstoff	86-87°	98,5°	79°	86°	144°
Pikrat	123-124°	127°		131°	ca. 160°
Styphnat	138-139°	142°		159°	
Trinitrobenzoat	146-147°				
Chinon	185-186°	197°	147°	166°	194°
Chinoxalin	146°	164°	165°	194°	131-132°

EXPERIMENTELLES

Dehydrieren des Sciadopitens

20 gr Sciadopiten wurden mit 30 gr Selen 24 Stunden lang auf eine Badtemperatur von 280-300° und dann etwa 50 Stunden auf eine solche von 330-350° erhitzt, wobei sich neben Selenwasserstoff auch Methylselenid deutlich durch eigentümlichen Geruch erkennen liess. Nach dem Erkalten wurde die harte schwarze Schmelze in der Reibschale fein zerrieben und erschöpfend mit Aether extrahiert. Der ätherische Auszug des Dehydrierungsprodukts ist gelbbraun und zeigt eine starke Fluoreszenz. Die nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibenden 8,2 gr davon ergaben bei der Destillation im Hochvakuum 7 gr eines kristallisierten Destillats. Dasselbe wurde über Natrium bei 0,3 mm destilliert, wobei man 1,2 gr eines bei 160-180° siedenden, schwach fluoreszierenden, flüssigen Vorlaufs, der sich beim Abkühlen teilweise kristallisierte, und 5,5 gr eines vollständig erstarrenden Anteils vom Sdp. 180-200° ergab. Die ganze Masse wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol auf einem Ton-

teller von öligen Bestandteilen befreit und schliesslich durch mehrmaliges Umlösen aus heissem Alkohol gereinigt, wobei ein konstant bleibender Smp. von 86-87° erreicht wurde. Der reine Kohlenwasserstoff stellt sich als weisses glänzendes Blättchen dar. In Methanol, Alkohol und Eisessig löst er sich in der Kälte ziemlich schwer, wohl aber in verschiedenen organischen Solvenzien. Ich gab diesem Kohlenwasserstoff den Namen Scianthren.

4,827 mg Subst. gaben 16,304 mg CO₂ und 3,383 mg H₂O

3,830 mg Subst. gaben 12,930 mg CO₂ und 2,690 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₂	Ber.	C 92,25	H 7,75%
	Gef.	„ 92,12 ; 92,07	„ 7,84 ; 7,86%

0,365 mg Subst. 4,104 mg Campher ; Δt 14,2°

C ₁₅ H ₁₈	Ber.	Mol.-Gew.	234
	Gef.	„	238

Dehydrieren des Isosciadopitens

5 gr Isosciadopiten wurden mit gleichem Gewicht des Selens in der oben bei der Dehydrierung des Sciadopitens beschriebenen Weise behandelt. Bei der Aufarbeitung wurden analoge Beobachtungen gemacht. Man erhielt so 1,2 gr eines teilweise erstarrenden Destillats, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 86-87° schmolz und beim Vermischen mit Scianthren keine Smp.-Depression ergab.

Scianthrenpikrat

0,2 gr reinen Kohlenwasserstoffs wurde mit der molekularen Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten schied es pomeranzen gelbe Kristallnadeln ab, deren Smp. bei 116-117° lag. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus absol. Alkohol stieg der Smp. bis auf 123-124° und änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol zersetzt es sich aber in die einzelnen Komponenten.

4,267 mg Subst. gaben 9,680 mg CO₂ und 1,831 mg H₂O

3,331 mg Subst. gaben 7,553 mg CO₂ und 1,403 mg H₂O

3,177 mg Subst. gaben 0,260 ccm N₂ (21°, 769,5 mm)

C ₁₈ H ₁₈ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber.	C 62,18	H 4,57	N 9,07%
	Gef.	„ 61,87 ; 61,84	„ 4,80 ; 4,71	„ 9,42%

Scianthrenstyphnat

Wurde das Scianthren mit 1 Mol Trinitroresorcin in konzentrierter siedend-heisser alkoholischer Lösung zusammengebracht, so schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 138-139° schmolzen. Beim weiteren Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

3,837 mg Subst. gaben 8,410 mg CO₂ und 1,573 mg H₂O

4,023 mg Subst. gaben 8,824 mg CO₂ und 1,665 mg H₂O

2,055 mg Subst. gaben 0,159 ccm N₂ (19°, 766,2 mm)

$C_{12}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$	Ber.	C 60,10	H 4,42	N 8,77 %
	Gef.	„ 59,78 ; 59,82	„ 4,59 4,63	„ 8,94 %

Scianthrentrinitrobenzoat

Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs und der molekularen Menge Trinitrobenzol entstanden gelbe Nadeln, deren Smp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 146-147° lag und beim weiteren Umlösen nicht geändert wurde.

3,604 mg Subst. gaben 8,460 mg CO₂ und 1,572 mg H₂O

3,477 mg Subst. gaben 8,155 mg CO₂ und 1,480 mg H₂O

2,820 mg Subst. gaben 0,240 ccm N₂ (22°, 769,5 mm)

$C_{12}H_{18} \cdot C_6H_3O_6N_3$	Ber.	C 64,39	H 4,73	N 9,40 %
	Gef.	„ 64,02 ; 63,97	„ 4,88 ; 4,76	„ 9,77 %

Scianthrenchinon

2 gr reinen Kohlenwasserstoffs wurden in 6 ccm Eisessig durch Erwärmen am Wasserbad gelöst und bei ca. 50-60° allmählich eine Lösung von 4 gr Chromtrioxyd in 20 ccm Eisessig zugegeben. Dabei wurde die Reaktion durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 3 Stunden lang am kochenden Wasserbad erhitzt und der nach Verjagen des grössten Teils der Essigsäure durch Wasserzusatz ausgeschiedene Kristall nach eintägigem Stehenlassen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert, worin er nur wenig löslich war. Das so erhaltene Chinon zeigte den Smp. 183-184°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde dasselbe in Form pomeranzenroter Blättchen vom konstant bleibenden Smp. 185-186° (unter Zersetzen) erhalten. Beim Aufbewahren im Vakuum-exsiccator ändert es sich ins schmutzigbräunlich Schwarze.

3,053 mg Subst. gaben 9,134 mg CO₂ und 1,701 mg H₂O

3,078 mg Subst. gaben 9,213 mg CO₂ und 1,728 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₂ Ber. C 81,78 H 6,11 %

Gef. „ 81,61; 81,63 „ 6,23; 6,28 %

Scianthren-Chinoxalin

Eine konzentrierte Lösung von 0,3 gr reinen Chinons in Eisessig wurde unter Erwärmen am Wasserbad mit einer alkoholischen Lösung von 0,15 gr o-Phenylendiamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen begann die Abscheidung des Scianthren-Chinoxalins, und nach dem Erkalten war die ganze Lösung von gelben verfilzten Nadelchen durchsetzt. Das Rohprodukt schmolz bei 144°, und nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol wurde der konstant bleibende Smp. von 146° erreicht.

3,747 mg Subst. gaben 11,750 mg CO₂ und 2,094 mg H₂O

3,505 mg Subst. gaben 10,982 mg CO₂ und 1,937 mg H₂O

2,678 mg Subst. gaben 0,201 ccm N₂ (20°, 764,3 mm)

C₂₁H₂₀N₂ Ber. C 85,76 H 6,00 N 8,33 %

Gef. „ 85,52; 85,45 „ 6,25; 6,18; „ 8,62 %

VI. KAPITEL

KONSTITUTION DES SCIANTHRENS

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass bei der Dehydrierung des Sciadopitens und Isosciadopitens mit Selen ein Phenanthrenkohlenwasserstoff mit der Bruttoformel C₁₈H₁₃ entsteht, der Scianthren benannt wurde. Die Kenntnis von der Konstitution des Scianthrens kann daher im wesentlichen zur Konstitutionsaufklärung des Sciadopitens und Isosciadopitens beitragen. Auf Grund der früheren Arbeiten konnte bezüglich der vier Kohlenstoffatome, die im Scianthren als Seitenketten gebunden sein müssen, nur deren Abwesenheit an den Stellen 9 und 10 des Phenanthrenrings mit Sicherheit festgestellt werden, da sich beim Oxydieren des Scianthrens mit Chromsäure ein Orthochinon der Formel C₁₈H₁₆O₂ bildet. Es müssen also gleichend den Verhältnissen beim Reten und beim Pimanthren, die Substituenten des Scianthrens an den beiden äusseren Ringen des Phenanthrenskeletts sitzen.

Als Substituenten kommen nun folgende sieben Möglichkeiten

in Betracht; 1) zwei Aethyl-, 2) Aethyl- und zwei Methyl-, 3) Methyl- und Propyl-, 4) Butyl-, 5) vier Methyl-, 6) Isobutyl- und 7) Methyl- und Isopropylgruppen. Von diesen dürften aber die Möglichkeiten 1, 2, 3 und 4 wegfallen, da Aethyl-,³² Propyl- und Butylgruppen bisher bei Terpenverbindungen noch nicht angetroffen wurden, und wovon die zwei letzteren auch unter Berücksichtigung, dass alle Terpenverbindungen aus Isoprenresten zusammengesetzt sind³³, ausgeschlossen werden können. Weiter konnte nur mit einiger Wahrscheinlichkeit aus Analogiegründen³⁸ vermutet werden, dass die vier Kohlenstoffatome nicht als Isobutyl- oder vier Methyl-, sondern als Methyl- und Isopropylgruppen anwesend sein dürften, da die Isopropylgruppe in fast allen Terpenverbindungen nachgewiesen werden kann.

Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde die schon von Ruzicka und seinen Mitarbeitern^{32, 39} mit Erfolg beim Reten und Pimanthren durchgeführte Oxydation mit Kaliumferricyanid (in alkalischer Lösung), welche früher nur an homologen Naphtalinkohlenwasserstoffen erprobt worden war^{78, 90}, auf das Scianthren (I) übertragen. Das so entstehende Säuregemisch besteht aus einem grünlich gefärbten Pulver, das in Methanol, Aethanol, Aceton usw. fast unlöslich ist. Beim Verestern mit Diazomethan liefert es aber einen bei 150-151° schmelzenden Dimethylester von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_4$, der aus seidenartigen Nadelchen besteht.

Der Vermutung, dass bei diesem Dimethylester die Ringsprengung zwischen der Stellung 9 und 10 des Phenanthrenrings nicht hervorgerufen worden ist, sondern dass der Phenanthrenring bei dieser Oxydation intakt geblieben ist, gewährt das Entstehen des Chinons (VI), eines goldgelben Kristalls mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_6$ und dem Smp. 223-224°, bei der Oxydation dieses Dimethylesters mit Chromsäure eine wesentliche Unterstützung. Es ist also ersichtlich, dass dieser Dimethylester einer Phenanthrendicarbonsäure zukommt, welche durch Aboxydation der im Scianthren vorläufig vorhandenen zwei Seitenketten dargestellt wurde. Das stützt die Annahme, dass am Scianthren eine Methyl- und Isopropylgruppe als Substituenten gebunden sein dürften, da sonst vier Kohlenstoffatome als zwei Aethylgruppen vorhanden sein müssten, was jedoch schon auf Grund der Aufbauregel der Terpenverbindungen (s. IX. Kapitel), und auch aus oben angegebenen Gründen, ausgeschlossen wird.

Während dieser Dimethylester sowohl in der Kristallform als auch im Smp. daher mit der von RUZICKA und seinen Mitarbeitern dargestellten Phenanthren-1,7-dicarbonsäure⁸⁹ (V) genau übereinstimmt, unterscheiden sich doch die beiden voneinander, soweit es die Löslichkeit im Methanol betrifft, weil in demselben Phenanthren-1,7-dicarbonsäure in der Kälte angeblich leicht löslich und meine Phenanthrendicarbonsäure selbst in der Hitze fast unlöslich ist. Ich vermute daher, dass sich diese beiden Dicarbonsäuren durch Verschiedenheit der Lage zweier Carboxylgruppen voneinander unterscheiden.

Zur Ermittlung der Stellung der zwei Carboxylgruppen dieser Phenanthrendicarbonsäure schien mir die Oxydation des Scianthrenchinons (VII) mit Kaliumpermanganat in Pyridinlösung^{83, 89} eine geeignete Methode zu sein, da man aus Erfahrung durch die Entstehung verschiedener Abbauprodukte den Schlüssel für die Konstitution des zu prüfenden Chinons finden kann.

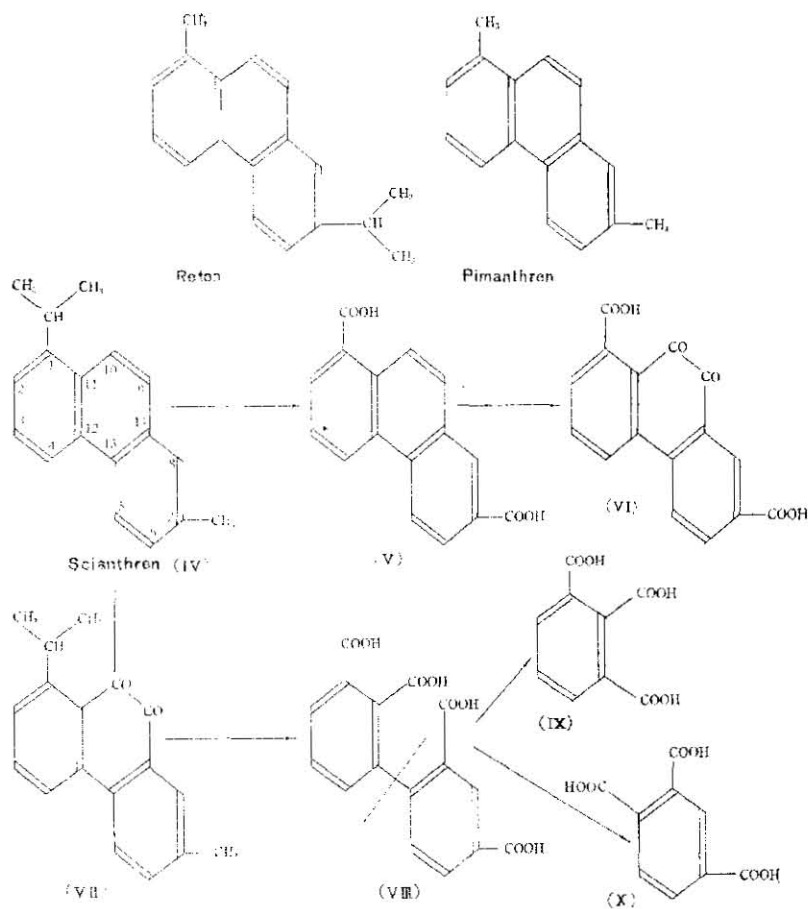
RUZICKA und seine Mitarbeiter erhielten beim Digerieren des auf diese Weise aus Reten und Pimanthren entstandenen Säuregemisches mit kaltem Aceton eine schwer lösliche Säure vom Smp. 188°, die durch weitere Oxydation mit Chromsäure und darauffolgendes Verestern mit Diazomethan in einen bei 153-154° schmelzenden Tetramethylester der Säure (VIII) überführt wurde. Sie erhielten ferner durch weitere Oxydation des in Aceton leichtlöslichen und grösstenteils amorphen Teils des Säuregemisches mit rauchender Salpetersäure neben Hemimellithsäure (IX), die Trimellithsäure (X).

Ich habe nun das bei der Oxydation des Scianthrenchinons (VII) mit Permanganat nach der BUCHERSchen Vorschrift^{83, 89} entstehende Säuregemisch auf der Stelle mit rauchender Salpetersäure noch weiter oxydiert und mit Diazomethan verestert. Das durch Destillation im Vakuum gereinigte Estergemisch wurde mit kaltem Methanol in eine schwer und eine leicht lösliche Fraktion zerlegt. Aus der ersteren entstand ein bei 151-152° schmelzender Tetramethylester mit der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_8$ und aus der leicht löslichen der Hemimellithsäuretrimethylester, $C_{22}H_{12}O_6$ (IX), vom Smp. 100-101°.

Aus der von den kristallisierten Anteilen möglichst befreiten methanolischen Mutterlauge des Estergemisches wurde auch nach Verseifung mit Salzsäure im Einschlussrohr eine bei 224-225° schmelzende Benzoltricarbonsäure $C_9H_6O_6$ geliefert, die sich durch

Mischprobe mit dem synthetisch dargestellten Präparat²¹ als Trimellithsäure (X) erwies.

Berücksichtigt man nun den Vorgang der Entstehung von diesen zwei Benzoltricarbonsäuren, so kann man ohne Zweifel zum Schluss gelangen, dass ein und derselbe Tetramethylester vom Smp. 151-152° mit dem aus der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure herbeigeführten (VIII) identisch ist, während der Smp. des letzteren nach der Angabe RUZICKAS²⁰ etwas höher liegt (153-154°). Es ist ersichtlich, dass dabei zwei Benzoltricarbonsäuren zur Entstehung gekommen sind, indem zwei Säuren an der punktierten Linie des vorliegenden Schemas gesprengt worden sind.



Aus diesen Ergebnissen ist klar, dass es sich beim Scianthren auch um ein 1,7-disubstituiertes Phenanthrenderivat handelt, woraus zu folgern ist, dass der durch Oxydation mit Kaliumferricyanid erhaltene Dimethylester der Phenanthrendicarbonsäure, der der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure (V) selbst sein muss, während die freie Säure an Löslichkeit gegen Methanol mit der Ruzickaschen Beschreibung nicht übereinstimmt.

Während die zwei Seitenketten des Scianthrens daher die gleiche Lage einnehmen wie die des Retens, unterscheidet sich das Scianthren im Smp. des Kohlenwasserstoffs sowie der Derivate gänzlich von Reten, und zwar ist der Unterschied zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen auf die Verschiedenheit der Lage ihrer zwei Seitenketten zurückzuführen. Da das Reten als 1-Methyl-7-isopropylphenanthren erkannt worden ist, so ist es nicht unbegründet, dem Scianthren als Konstitution 1-Isopropyl-7-methylphenanthren (IV) zuzuschreiben.

EXPERIMENTELLES

Oxydation des Scianthrens mit Kaliumferricyanid

In einem 3-Literkolben wurde ein Gemisch 1,5 l Wasser, 600 gr fein gepulvertem Kaliumferricyanid, 45 gr Kaliumhydroxyd und 3 gr Scianthren zusammen etwa 100 Stunden lang unter Rühren mit der Turbine auf 80-90° erwärmt. Nach den ersten 30 Stunden fügte man noch 240 gr Kaliumferricyanid und 42 gr Kaliumhydroxyd und nach weiteren 30 Stunden wieder 120 gr bzw. 21 gr jeder Substanz zu. Nach dem Erkalten filtrierte man von der abgeschiedenen Salzmasse ab, wusch gut mit Aether und schüttelte das Filtrat mehrmals mit Aether, dabei erhielt man 1,5 gr unverändertes Scianthren zurück. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparat erschöpfend mit Aether extrahiert. Der Extrakt bestand aus einem grünlich gefärbten weissen Pulver, nachdem er nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Digerieren mit kaltem Methanol von anhaftendem klebigem Anteil befreit worden war, und zwar wurde er nur in kleiner Menge gewonnen, so dass man auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz mangels Materials einstweilen verzichten musste. Der schwerlösliche Anteil betrug etwa 1 gr, bewies sich in der Hitze selbst als fast unlöslich in Methanol, Aethanol, Aceton usw.

Es wurde daraus direkt der Methylester hergestellt, indem man die so erhaltene Säure in 20 ccm absolutem Aether suspendierte und unter starker Abkühlung das aus 10 ccm Nitroso-methylurethan dargestellte Diazomethan durchleitete, wobei eine lebhaft Reaktion stattfand und nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur die anfangs unlöslich gebliebene Säure ganz in Lösung überging. Man filtrierte dann die Lösung ab und befreite im verminderten Druck von Aether, wonach ein weisser Kristall zurückblieb, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol in Form seidenartiger Nadelchen von konstant bleibendem Smp. 150-151° erhalten wurde.

3,104 mg Subst.	gaben	8,389 mg CO ₂	und	1,423 mg H ₂ O
2,807 mg Subst.	gaben	7,592 mg CO ₂	und	1,278 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Ber.	C 73,44		H 4,80 %
	Gef.	„ 73,71 ; 73,77		„ 5,13 ; 5,09 %

Es liegt also Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure vor.

Chinon des Phenanthren-1,7-dicarbonsäure-dimethylesters

0,1 gr Dimethylester wurde in wenig Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0,2 gr Chromtrioxyd in 5 ccm Eisessig versetzt und das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verjagen des grössten Teils des Eisessigs wurde der Rückstand unter Zusatz von Wasser über Nacht stehen gelassen, der ausgeschiedene Kristall abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, dann aus Alkohol umkristallisiert, worin er nur ein wenig löslich ist. Das so erhaltene Chinon zeigte den Smp. 220-221°. Nach zweimaligen Umkristallisieren aus Alkohol wurde dasselbe in goldgelben Blättchen vom Smp. 223-224° (unter Zersetzen) erhalten. Beim weiteren Umlösen änderte sich der Smp. nicht.

3,720 mg Subst.	gaben	9,040 mg CO ₂	und	1,281 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₆	Ber.	C 66,65		H 3,73 %
	Gef.	„ 66,28		„ 3,85 %

Oxydation des Scianthrenchinons mit Kaliumpermanganat

5 gr Scianthrenchinon wurden unter Erwärmen auf dem Was-

serbad in einem Gemisch von 25 ccm Pyridin und 12,5 ccm Wasser gelöst. Zu der in einem Halbliterkolben, der mit Rückflusskühler versehen war, enthaltenen Lösung wurden in drei Portionen 30 gr fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugefügt, wobei jedesmal heftige Reaktion unter Gasentwicklung und Aufschäumen stattfand. Um die Masse flüssig zu halten, wurde noch 50 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Wasser und Pyridin zugesetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbad wurde das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Die noch heisse Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert und letzterer gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden dann mit 5 gr Kaliumpermanganat am Wasserbad erwärmt. Falls die Farbe der Permanganatlösung nach einiger Zeit nicht verschwindet, so wird dieselbe durch Zusatz von Bisulfit entfärbt, vom Braunstein wieder abfiltriert, gut gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether im Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Das Säuregemisch stellte sich dabei als gelbliche zähe Flüssigkeit dar.

Da sich beim eintägigen Aufbewahren im Eisschrank kein Kristall abschied, so wurde das Säuregemisch in einer Porzellanschale mit 30 ccm rauchender Salpetersäure unter Zusatz eines Mangansulfatkristalls übergossen und weiter oxydiert. Nachdem die anfangs heftig ausgefallene Reaktion nachgelassen hatte, wurde es am kochenden Wasserbad bis zum Austrocknen eingedampft. Durch wiederholtes Eindampfen jeweilig nach Wasserzusatz verjagte man die zurückbleibende Salpetersäure vollkommen. Der Rückstand wurde dann in 50 ccm absolutem Aether gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach abermaliger gleicher Behandlung wurde der Methylester im Vakuum abdestilliert, wobei das Destillat teilweise kristallisierte. Das Destillat liess man hierauf in heissem Methanol auflösen und im Eisschrank stehen, dabei schieden sich in reichlichen Mengen farblose Kristalle ab. Um den Rest der Kristalle zu isolieren, wurde die von den Kristallen abfiltrierte Mutterlauge auf eine kleine Menge eingedunstet und noch längere Zeit im Eisschrank aufbewahrt. Die abgetrennten Kristalle wurden vereinigt und liessen sich durch Digerieren mit kaltem Methanol in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Teil trennen. Letzter schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 151-152° und besteht aus weissen Prismen.

3,432 mg Subst. gaben 7,801 mg CO₂ und 1,522 mg H₂O

3,295 mg Subst. gaben 7,484 mg CO₂ und 1,470 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₈	Ber.	C 62,15	H 4,70 %
	Gef.	„ 61,99; 61,94	„ 4,96; 4,99 %

Der Analyse nach liegt also der Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure vor, dessen Smp. nach Ruzicka bei 153-154° liegt.

Der in Methanol leicht lösliche Teil schied beim Konzentrieren aus weissen Nadelchen bestehende Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 100-101° schmolzen.

4,180 mg Subst. gaben 8,718 mg CO₂ und 1,880 mg H₂O

3,808 mg Subst. gaben 7,960 mg CO₂ und 1,720 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₂ O ₆	Ber.	C 57,12	H 4,80 %
	Gef.	„ 56,88; 57,01	„ 5,03; 5,05 %

Betreffs des analytischen Befundes und des Schmelzpunktes stimmt also dieser Kristall zum Trimethylester der Hemimellithsäure.

Die von den kristallisierten Anteilen möglichst befreite, methanolische Mutterlauge des Estergemisches wurde verdampft; dabei blieb eine gelb gefärbte zähe Flüssigkeit zurück, die, nachdem sie zur Verseifung mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure in geschlossenem Rohr 10 Stunden lang auf 130-140° erhitzt worden war, beim Erkalten eine grosse Menge Kristall abschied. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf dem Wasserbad bis zum Austrocknen ganz verdampft und der Rückstand einigemal aus einem Gemisch von Aceton und Benzol umgelöst, wonach ein bei 223-224° schmelzender farbloser Kristall erhalten wurde, der beim Vermengen mit der aus Pseudocumol synthetisch dargestellten Trimellithsäure keine Depression ergab.

4,010 mg Subst. gaben 7,495 mg CO₂ und 1,161 mg H₂O

C ₉ H ₈ O ₆	Ber.	C 51,42	H 2,88 %
	Gef.	„ 50,91	„ 3,24 %

VII. KAPITEL

OXYDATION DES SCIADOPITENS UND ISOSCIADOPITENS

Durch die eingehende Untersuchung des Scianthrens wurde das Vorliegen des Hydro-1-isopropyl-7-methyl-phenanthrenskeletts

als Grundkörper im Sciadopiten sowie Isosciadopiten erkannt; bleiben jedoch zur Aufklärung über die Konstitution der beiden Diterpene noch zwei Aufgaben zu bewältigen: Erstens, die Bestimmung des Bindungsorts der beim Dehydrieren abgespaltenen zwei Kohlenstoffatome—die wahrscheinlichst als zwei Methylgruppen vorliegend sind—sowie des vierten Rings am Hydroscianthrenskelett und zweitens die Ermittlung der Lage der einen Doppelbindung.

Für die Lösung der ersten Aufgabe, die auch zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts des Sciadopitens und Isosciadopitens wichtig ist, scheint mir zweckmässig, die Abbaureaktion mit Salpetersäure^{29, 37, 41, 51, 92} sowie mit Braunstein und Schwefelsäure^{3, 37, 79} vorzunehmen.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Abietinsäure, die als einer der Abkömmlinge des Diterpens mit Hydroretenskelett aufzufassen ist, wurde von verschiedenen Forschern^{29, 41, 91, 92} Trimellithsäure erhalten, deren Entstehung im Zusammenhang mit der Retenformel für die Aufklärung des Wesens des Kohlenstoffgerüsts sowie für die Ermittlung des Bindungsorts des Carboxyls einen Anhalt gewährt. Hingegen erhielt J. DUBOURG²⁹ auf diese Weise Di-, Tri- und Polynitroverbindungen der Abietinsäure. RUZICKA und seine Mitarbeiter³⁷ erhielten bei der Oxydation der Dextropimarsäure mit Salpetersäure neben einer Hydrobenzoltricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ noch ein Homologes mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}H_3$, woraus sie über den Bindungsort eines der beim Dehydrieren abgespaltenen Kohlenstoffatome, das am quaternären Ringkohlenstoffatom gebunden war, eine gewisse Schlussfolgerung ziehen konnten.

Aber die Oxydation des Sciadopitens mit Salpetersäure erbrachte keine Kenntnis in Hinsicht auf diesen Punkt. Dabei schied sich aus klarer Reaktionslösung nach dem Erkalten eine gelb gefärbte weiche Fällung ab; alle Versuche, diese Fällung in Kristallisation zu überführen, blieben aber erfolglos. Der Bestimmung des Stickstoffs nach stimmt sie zur Dinitroverbindung $C_{20}H_{32}(NO_2)_2$; diese Methode führte nicht zur Aufklärung über die Konstitution dieser Substanz, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass infolge von Anwesenheit eines vierten Rings im Ring-III des Phenanthrenskeletts die Hydrobenzopolycarbonsäure nicht auf gleiche Art und Weise zu entstehen vermag.

W. SCHULZE⁹¹ sowie ASCHAN und VIRTANEN^{11, 92} erhielten durch sog. dehydrierenden Abbau mit Braunstein und Schwefelsäure aus Abietinsäure sowie Pinabietinsäure ebenfalls Trimellithsäure als einziges Produkt, dagegen RUZICKA und seine Mitarbeiter bei der Einwirkung desselben Mittels auf Abietinsäure und eine Reihe ihrer Umwandlungsprodukte sowie auf aromatische Verbindungen immer Gemische verschiedener Benzolpolycarbonsäuren^{5, 27}. Und sie bestätigten durch eingehende Untersuchungen, dass in so entstandenen Benzolpolycarbonsäuren neben solchen, die sich aus dem Skelett des Ausgangskörpers ableiten lassen, noch die Säuren, die ihre Entstehung einer sekundären Einwirkung verdanken müssen, vorliegen, während SCHULZE sowie ASCHAN und VIRTANEN der Meinung waren, dass bei dieser Oxydation nur gewissermassen die Seitenketten eines vorliegenden Benzolderivats zu Carboxylgruppen abgebaut werden. Aus den dehydrierenden Abbauprodukten könnte man somit einigermaßen Mutmassungen über das Wesen des ursprünglichen Skeletts und die Lage der Doppelbindungen aufstellen.

Zu diesem Zweck versuchte ich auf diese Weise das Sciadopiten mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure abzubauen. Während des Kochens ging aber das Sciadopiten, durch Schwefelsäure isomerisiert, ganz ins Isosciadopiten über, und da das letztere von dieser Oxydationsreagenz kaum angegriffen wurde, so setzte man weiter das Kochen nach Zugabe von Eisessig als Lösungsmittel für Kohlenwasserstoff fort. Nach Vergehen des an der Oberfläche schwimmenden Oels wurde der Eisessig durch Wasserdampfdestillation abgeblasen und die von Braunstein befreite Lösung im Extraktionsapparat mit Aether erschöpfend extrahiert, wodurch aber nichts erhalten werden konnte. Bei dieser Operation ist also das Molekül des Isosciadopitens wahrscheinlich vollständig zerstört worden.

Bezüglich der ersten Aufgabe konnte man also auf experimenteller Grundlage keine Lösung treffen.

Zur Inangriffnahme der zweiten Aufgabe ist vor allem der Weg des stufigen Abbaus des Sciadopiten und Isosciadopitens zu beschreiten, und zwar durch Reagenzien, die erfahrungsgemäss als Kohlenstoffdoppelbindungen angreifende zu betrachten sind. Ich bin daher zuerst mit der Einwirkung von Kaliumpermanganat^{28, 30, 31, 32, 93} auf diese Diterpene an die Arbeit gegangen.

Wird das Sciadopiten in Acetonlösung bei 0° mit einer 3 Sauerstoffatomen entsprechenden Menge Kaliumpermanganats oxydiert, so werden nur die neutralen Oxydationsprodukte erhalten und dabei keine Spur eines sauren Bestandteils herbeigeführt. Der neutrale Bestandteil lässt sich durch Digerieren mit Alkohol in einen schwer und einen leicht löslichen Anteil zerlegen.

Der erstere löst sich in den allgemeinen organischen Solvenzien schwer. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Benzol wird derselbe in Form von farblosen glänzenden Nadeln vom Smp. 172-173° erhalten.

Da er die Zusammensetzung des Sciadopitenglykols, $C_{20}H_{32}(OH)_2$ (XIII), besitzt, unterzog ich ihn der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei, in meinen Erwartungen nicht getäuscht, das Diacetat $C_{20}H_{32}(O \cdot COCH_3)_2$ entstand, dessen Smp. bei 134° liegt. Es ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in seidenartig glänzenden Nadelchen aus.

Aus dem in Alkohol leicht löslichen Anteil erhielt man nach mehrmaligem Umkristallisieren die bei 100-101° schmelzenden, farblosen glänzenden Kristallblätter mit der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O$ (XIV), die bei der Behandlung mit Semicarbazid ein bei 230-231° unter Zersetzung schmelzendes, farbloses Semicarbazon $C_{20}H_{33}ON_3$ ergaben. Da sie keine Reduzierbarkeit durch Aldehydreagenzien zeigen, so ist die Bildung des Semicarbazons auf ein Keton zurückzuführen, das seine Entstehung der Abspaltung einer Methylengruppe verdankt.

Es ist nun fraglich, ob das Carbonyl dieses Ketons im Kern steht, oder in einer Seitenkette. Handelt es sich hierbei um den letzteren Fall, so müsste es nur auf die Methylketongruppe $-CO-CH_3$ beschränkt sein, die sich von der Gruppe $-C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$ ableiten lässt, da sonst die Carbonylgruppe, wie aus dem Scianthrenskelett ersichtlich ist, nicht mehr in Seitenketten vorliegen könnte.

Zur Ermittlung der Lage des Carbonyls wurde das Keton mit Natriumhypobromit^{70, 96} behandelt, dabei wurde aber unverändertes Keton regeneriert, woraus zu folgern ist, dass die Carbonylgruppe dieses Ketons im Kern stehen muss⁹⁷, da sonst, wie bei der Keton-

säure, die durch gelinde Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Isosciadopiten geliefert wird (s. unten), auf diese Weise eine um ein C-Atom ärmere Säure entstehen müsste.

Die Entstehung eines solchen Ketons lässt sich nur dann erklären, wenn die eine Methylengruppe vorerst im Sciadopiten (XI) semicyclisch gebunden ist. So könnte man für den Bindungsort solch einer Methylengruppe nur die Stellung 7 des Scianthrenskeletts in Betracht ziehen, da man sonst im Sciadopiten keine semicyclische Methylengruppe mehr erwarten könnte.

Es ist nun vor allem von Interesse, die nächsten Einwirkungsprodukte, die unter Einwirkung von Permanganat auf das Sciadopiten zu entstehen vermögen, im wesentlichen kennen zu lernen. Zu diesem Zweck brachte ich noch eine 9 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge Kaliumpermanganats bei 45° auf Sciadopiten, dabei ging das Oxydationsprodukt, wie erwartet, ganz in saure Bestandteile über. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schied es sich in farblosen Nadelchen vom Smp. 202-203° (unter Schäumen) ab. Sowohl auf Grund der Analyse wie der Titration wurde anerkannt, dass hier Dicarbonsäure $C_{19}H_{33}O_4$ (XV) vorliegt, die sich durch weitere Oxydation der Carbonylgruppe von Keton (XIV) ableiten lässt.

Bei der gelinden Oxydation des Isosciadopitens mit Permanganat wurde kein neutraler Bestandteil, sondern nur eine Säure mit der Zusammensetzung $C_{22}H_{32}O_3$ (XVI) gewonnen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 166-167° schmolz. Sie besteht aus farblosen Mikrokristallnadeln und ist in den allgemeinen organischen Solvenzien leicht löslich.

Das Vorliegen der Ketonsäure wird durch Bildung eines farblosen kristallinen Semicarbazons $C_{22}H_{30}O_3N_2$ von Zersp. ca. 296° sowie durch Unreduzierbarkeit durch Aldehydreagenzien bewiesen.

Wurde diese Ketonsäure mit alkalischer Bromlauge behandelt, ergab sich neben Tetrabromkohlenstoff eine bei 201-202° schmelzende, um ein C-Atom ärmere Säure, die sich durch Mischprobe als identisch mit der Dicarbonsäure (XV) aus Sciadopiten bewies, woraus zu folgern ist, dass diese Ketonsäure in sich eine Methylketongruppe innehatte.

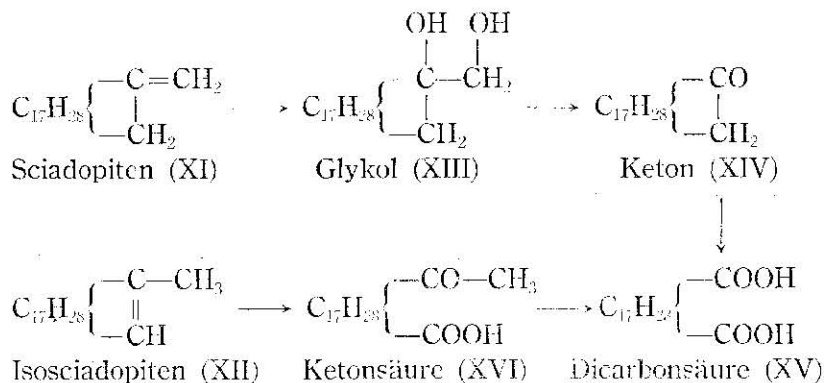
Die Entstehung einer solchen Ketonsäure aus Isosciadopiten ist nur unter der Vorstellung zu erklären, dass die Gruppierung

$\begin{Bmatrix} \text{—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{—CH} \end{Bmatrix}$ im Isosciadopiten (XII) durch Oxydation an der Stelle der Doppelbindung aufgesprengt wurde, aber auf keinerlei andere Weise.

In früheren Kapiteln habe ich wiederholt erörtert, dass dem Unterschied zwischen Sciadopiten und Isosciadopiten dem Wesen nach nur die verschiedene Lage der einen Doppelbindung zugrunde liegt. Für die Anwesenheit der $\begin{Bmatrix} \text{—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{—CH} \end{Bmatrix}$ im Isosciadopiten spricht es, dass beim Sciadopiten (XI) die semicyclische Doppelbindung der hydroaromatischen Verbindungen im Kern aus der Lage der Methylengruppe leicht verschiebbar ist⁶⁹, wie es jetzt auf Grund der experimentellen Untersuchung bestätigt wurde.

Auch bei der stärkeren Einwirkung von Permanganat auf das Isosciadopiten kam es zur Bildung der gleichen Dicarbonsäure (XV).

Der Oxydationsverlauf ist somit wie folgt zu schematisieren:



Wie aus den obigen Schemata ersichtlich ist, steht es ausser Zweifel, dass die semicyclisch gebundene Methylengruppe des Sciadopitens (XI) durch Isomerisieren in die Ringdoppelbindung des Isosciadopitens (XII) übergeht.

EXPERIMENTELLES

Oxydation des Sciadopitens mit Salpetersäure

5 gr Sciadopiten wurden mit 25 ccm Salpetersäure (d = 1,18)

20 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Das anfangs auf der Lösung geschmolzene Sciadopiten verwandelte sich allmählich in eine gelbe Harzmasse. War es mit der Entwicklung des roten Dampfes fertig, wurde die Lösung gekühlt, 25 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$) zugefügt und das Kochen weiter 20 Stunden lang fortgesetzt. Das gelbe Harz auf der Lösung verschwand allmählich und schliesslich entstand eine klare gelbe Lösung. Zuletzt setzte man nochmals in einigen Portionen 20 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1,52$) zu und hielt die Lösung während 40 Stunden im Sieden. Beim Erkalten schied sich aus dieser klaren Lösung eine grosse Menge gelb gefärbte, weiche, kristallinische Fällung ab. Alle Versuche, die abfiltrierte Fällung in Kristalle zu überführen, blieben aber erfolglos. Nachdem sie durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser ganz von der Salpetersäure befreit worden war, wurde der zähe Rückstand im Vakuumexsiccator getrocknet, pulverisiert und analysiert.

3,694 mg Subst. gaben 0,252 ccm N_2 ($31,6^\circ$, 757,3 mm)

3,230 mg Subst. gaben 0,223 ccm N_2 ($31,6^\circ$, 756 mm)

$C_{20}H_{32}(NO_2)_2$	Ber.	N 7,69 %
	Gef.	„ 7,47; 7,55 %

Der Gehalt dieser Substanz an Stickstoff stimmt also mit demjenigen des Dinitrosciadopitens überein. In den allgemeinen organischen Solvenzien löst sie sich leicht, aber in Wasser gar nicht.

Die von Fällung befreite Lösung spülte man mit Wasser in einer Porzellanschale und beseitigte die vermischte Salpetersäure vollständig auf die gleiche Weise. Der Rückstand wurde dann in Aceton gelöst und längere Zeit stehen gelassen, jedoch schied sich kein Kristall ab.

Oxydation des Sciadopitens mit Braunstein und Schwefelsäure

10 gr Sciadopiten wurden mit 200 gr gepulverten Braunstein und 550 ccm 57 % iger Schwefelsäure im flüssigen Paraffinbad unter Einleitung des Rückflusskühlers 3 Tage hindurch gekocht. Während des Kolbens wurde aber der Kühler immer mit farblosen langen Kristallen des durch Schwefelsäure isomerisierten Isoscia-

dopitens verstopft und der anfangs auf der Lösung geschmolzene Kohlenwasserstoff war kaum zum Verschwinden zu bringen. So setzte man das Kochen von neuem nach Zugabe von 200 gr Braunstein, 300 ccm Eisessig (zwecks besserer Auflösung des Kohlenwasserstoffs) und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure noch 2 Tage fort, wobei der ganze Kohlenwasserstoff umgesetzt war. Die Essigsäure wurde hierauf durch Wasserdampf abgeblasen und die schwefelsaure Oxydationslösung nach dem Abfiltrieren des Braunsteins im Extraktionsapparat mit Aether erschöpfend extrahiert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers blieb aber nur wenig ölige Substanz zurück, und man konnte kein festes Produkt isolieren.

Oxydation des Sciadopitens mit Kaliumpermanganat

A. Gelinde Oxydation

5 gr Sciadopiten wurden in 100 ccm reinen Aceton gelöst, 10 ccm Wasser zugesetzt und diesem Gemisch unter Rühren mit der Turbine 6 gr gepulverten Kaliumpermanganats (entsprechend etwa 3 Atomen wirksamen Sauerstoffs) im Laufe von 10 Stunden unter Eiskühlung versetzt. Die geringe Menge des danach nicht entfärbten Permanganats wurde durch Zusatz von etwas Methanol zerstört, die Lösung vom Braunstein abfiltriert, letzterer nacheinander mit Aceton und Wasser nachgewaschen. Das acetonische Filtrat wurde dann durch Evakuieren von Aceton möglichst vollständig befreit und mit wässrigem Filtrat zusammengesetzt; die vereinigte Lösung wurde hierauf mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, um die neutralen Bestandteile zu trennen. Zur Befreiung der sauren Bestandteile wurde die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei aber keine Trübung hervorgebracht wurde. Der ätherische Extrakt besteht nach dem Verdampfen des Aethers aus einem farblosen Kristall, der durch Digerieren mit Alkohol in einen schwer und einen leicht löslichen Anteil getrennt werden konnte.

Beim Umkristallisieren stellte der erstere aus heissem Benzol farblose glänzende Nadeln dar, deren Smp. bei 172-173° lag. In Aether, Aethanol, Methanol, Chloroform, Benzol usw. löst derselbe sich schwer.

3,191 mg Subst. gaben 9,191 mg CO₂ und 3,290 mg H₂O
 3,711 mg Subst. gaben 10,669 mg CO₂ und 3,732 mg H₂O
 $C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,36 H 11,18 %
 Gef. „ 78,55; 78,41 „ 11,27; 11,25 %

0,474 mg Subst. 3,642 mg Campher; Δt 16°
 $C_{20}H_{34}O_2$ Ber. Mol.-Gew. 306
 Gef. „ 309

Nach Befund der Analyse sowie Mol.-Gew.-Bestimmung stimmt diese Substanz also mit dem Dioxysciadopiten überein.

Um zu prüfen, ob hier ein Keton oder Aldehyd vorliegt, wurde 0,3 gr des Kristalls mit 0,3 gr Semicarbazidhydrochlorid, 0,4 gr Natriumacetat, 30 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser versetzt und am Rückfluss 5 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde Wasser dem Rückstand zugefügt und der abgeschiedene Niederschlag aus Chloroform umkristallisiert; der so erhaltene Kristall schmolz bei 170-171° und ergab beim Vermischen mit der Probe keine Depression. Daraus ist ersichtlich, dass darin keine Carbonylgruppe enthalten ist.

Diacetat: 0,5 gr Sciadopitenglykol wurde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und 0,8 gr geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden lang auf 120-130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Anhydrid mit 2 ccm absolutem Methanol versetzt und dann im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde hierauf mit etwas Wasser versetzt, wobei ein weisser Niederschlag entstand, der, nachdem er in Aether aufgenommen und der Aether nach dem wiederholten Waschen mit Wasser abgedampft worden war, einen weissen Kristall abschied. Dieser Kristall stellte sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol als farbloses glänzendes Nadelchen vom Smp. 134° dar. Es löste sich in den allgemeinen organischen Lösungsmitteln leicht.

3,335 mg Subst. gaben 9,007 mg CO₂ und 2,894 mg H₂O
 3,199 mg Subst. gaben 8,632 mg CO₂ und 2,811 mg H₂O
 $C_{20}H_{32}(O \cdot COCH_3)_2$ Ber. C 73,79 H 9,81 %
 Gef. „ 73,66; 73,59 „ 9,71; 9,83 %

CH₃CO-Bestimmung:

3,874 mg Subst. verbrauchten 1,79 ccm N/100-NaOH

$C_{20}H_{22}(O \cdot COCH_3)_2$	Ber.	CH_3CO	22,05 %
	Gef.	„	19,88 %

Beim Einengen des Lösungsmittels schieden sich aus dem leicht alkohollöslichen Teil farblose, glänzende, in den allgemeinen organischen Solvenzien leicht lösliche Kristallblätter ab, die schon in rohem Zustand bei 96-97° schmolzen. Der Smp. stieg nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bis auf 100-101°, ohne sich bei weiterem Umlösen mehr zu ändern. Durch fuchsin-schweflige Säure sowie FEHLINGSche Lösung liessen sie sich nie reduzieren.

4,256 mg Subst. gaben 12,934 mg CO_2 und 4,280 mg H_2O

4,832 mg Subst. gaben 14,694 mg CO_2 und 4,896 mg H_2O

$C_{19}H_{30}O$	Ber.	C 83,14	H 11,03 %
	Gef.	„ 82,88 ; 82,94	„ 11,25 ; 11,34 %

0,317 mg Subst. 3,071 mg Campher ; Jt 13,8°

Ber. Mol.-Gew. 274

Gef. „ 284

Semicarbazon : 0,5 gr Kristall wurde mit 0,5 gr Semicarbazidhydrochlorid und 0,6 gr Natriumacetat versetzt und in 50 ccm wässriger Alkohollösung 2 Stunden lang am Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich farblose Kristalle an der Wand des Kolbens in grosser Menge abschieden. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und zweimal, bis zum Erhalten des konstant bleibenden Smp. von 230-231° (unter Zersetzen), aus Chloroform umgelöst.

4,494 mg Subst. gaben 11,897 mg CO_2 und 4,157 mg H_2O

4,453 mg Subst. gaben 11,783 mg CO_2 und 4,080 mg H_2O

4,370 mg Subst. gaben 0,490 ccm N_2 (24,4°, 768 mm)

4,221 mg Subst. gaben 0,471 ccm N_2 (24,4°, 768 mm)

$C_{25}H_{33}ON_3$	Ber.	C 72,44	H 10,04	N 12,69 %
	Gef.	„ 72,20 ; 72,17	„ 10,35 ; 10,25	„ 12,74 ; 12,68 %

Negative Versuche zur Ueberführung des Ketons in Carbon-säure mit Natriumhypobromit : 1 gr Keton wurde mit einer alkali-

schen Bromlösung, bestehend aus 4 gr Brom und 3 gr Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser, über Nacht mit Hilfe der Schüttelmaschine geschüttelt und dann zur Entfernung des vielleicht gebildeten Bromoforms ausgeäthert. Nach dieser Massnahme wurde aber fast alles Keton unverändert regeneriert. Durch Einleiten von schwefliger Säure wurde dann das überschüssige Natriumhypobromit zerstört und die alkalische Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlendioxydgas bis auf eine kleine Menge eingedampft und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine Trübung, die ursprünglich bei der Befreiung von der entstandenen Säure aufgetreten ist, aber nicht zur Erscheinung kam.

(B) Starke Oxydation

Zur Lösung von 5 gr Sciadopiten in einem Gemisch von 100 ccm reinem Aceton und 10 ccm Wasser wurden unter Rühren 18 gr gepulverten Kaliumpermanganats (entsprechend 9 Atomen Sauerstoffs) im Laufe von 15 Stunden bei 45° hinzugefügt. Nach dem Zerlegen des danach nicht entfärbten Permanganats durch Zusatz von schwefliger Säure wurde die Lösung von Braunstein abfiltriert, letzterer nacheinander mit Aceton und heissem Wasser gut gewaschen und die Mutterlauge, die durch Evakuieren von Aceton möglichst befreit wurde, alkalisiert und dann mit Aether gründlich geschüttelt, um die neutralen Bestandteile zu isolieren. Es gab dabei aber keine Spur davon. Die wässrige Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden farblose Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadelchen darstellten, deren Smp. bei 202-203° lag.

3,900 mg Subst.	gaben	10,063 mg CO ₂	und	3,322 mg H ₂ O
3,522 mg Subst.	gaben	9,091 mg CO ₂	und	2,976 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₃₀ O ₄	Ber.	C 70,75		H 9,38 %
	Gef.	„ 70,37; 70,40		„ 9,53; 9,45 %

0,0428 gr Subst. wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit N/5-Natronlauge (F = 1,0172) titriert, wobei 1,25 ccm Natronlauge zur Neutralisation

verbraucht wurde. Ber. für $C_{19}H_{30}O_4$ als zweibasische Säure N/5-NaOH 1,33 ccm.

Es liegt also Dicarbonsäure vor.

Oxydation des Isosciadopiten mit Kaliumpermanganat

(A) Gelinde Oxydation

5 gr Isosciadopiten wurden ganz auf gleiche Art und Weise, wie beim Sciadopiten, in wasserhaltiger Acetonlösung mit 3 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechender Menge Kaliumpermanganats unter Kühlung oxydiert. Dabei erhielt man nicht neutralen, sondern nur sauren Bestandteil, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ein bei 166-167° schmelzendes, farbloses Mikrokristallnadelchen darstellte.

3,867 mg Subst. gaben 10,581 mg CO_2 und 3,567 mg H_2O

4,763 mg Subst. gaben 13,018 mg CO_2 und 4,372 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_3$	Ber.	C 74,94	H 10,07 %
	Gef.	„ 74,63; 74,54	„ 10,32; 10,27 %

0,2068 gr Subst. verbrauchte zur Neutralisation 3,01 ccm N/5-NaOH (F = 1,0172)

$C_{20}H_{32}O_3$	Ber.	Mol-Gew.	320
	Gef.	„	349

Auf Grund der Analyse sowie der Neutralisation wird hier das Vorliegen der Monocarbonsäure anerkannt.

Semicarbazon: 0,5 gr Monocarbonsäure wurde mit 0,5 gr Semicarbazidhydrochlorid und 0,6 gr Natriumacetat in 50 ccm wässrigem Alkohol am Rückfluss 2 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich farblose Kristalle an der Wand des Kolbens in grosser Menge abschieden, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Chloroform bei ca. 256° unter Zersetzung schmolzen.

3,625 mg Subst. gaben 0,351 ccm N_2 (18°, 764 mm)

$C_{21}H_{33}O_3N_3$	Ber.	N 11,14 %
	Gef.	„ 11,19 %

Da diese Carbonsäure keine Reduzierbarkeit durch Aldehyd-reagenzien besass, so muss man die Bildung des Semicarbazons dem Vorhandensein einer Carbonylgruppe zuschreiben.

Versuche zur Ueberführung der Ketoncarbonsäure in Dicarbonsäure mittels Natriumhypobromits: 1 gr Ketonsäure wurde in 20 ccm 15% iger Natronlauge gelöst und unter Zusatz von einer alkalischen Bromlösung, bestehend aus 4 gr Brom und 3 gr Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser, über Nacht geschüttelt, dann ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde ein gelbes, übelriechendes kristallinisches Pulver erhalten, das nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 92-93° schmolz.

3,120 mg Subst. gaben 7,063 mg AgBr

CBr ₄	Ber.	Br 96,38 %
	Gef.	„ 96,34 %

Es handelt sich also um Tetrabromkohlenstoff.

Nach dem Zerstören überschüssigen Natriumhypobromits durch Einleiten von schwefliger Säure wurde die wässrige Lösung unter Einleitung von Kohlendioxydgas bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, dann angesäuert, um die sauren Oxydationsprodukte der Flüssigkeit durch Ausäthern zu entziehen. Der Rückstand, der sich nach Entfernen des Aethers kristallisierte, wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Dabei erhielt man ein bei 201-202° schmelzendes, farbloses Nadelchen, das beim Vermischen mit der vorher durch stärkere Oxydation mit Permanganat aus Sciadopiten erhaltenen Dicarbonsäure (XV) keine Smp.-Depression ergab.

(B) Starke Oxydation

3 gr Isosciadopiten wurden in einem Gemisch von 60 ccm reinen Acetons und 6 ccm Wasser gelöst und zu diesem Gemisch unter Rühren mit der Turbine 10 gr gepulverten Kaliumpermanganats (entsprechend ca. 9 Atomen wirksamen Sauerstoffs) im Laufe von 15 Stunden bei 45° hinzugefügt. Das Umrühren setzte man nach Zugabe des Permanganats noch über Nacht fort, dann wurde das dadurch unverändert gebliebene Permanganat durch Zusatz von etwas Methanol zerstört, abfiltriert und der Braunstein nacheinander mit Aceton und heissem Wasser gut gewaschen. Hierauf wurde das Filtrat, in gleicher Weise wie bei der gelinden Oxydation, durch Evakuieren von Aceton befreit und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Beim Verjagen des Aethers wurde ein weisser Kristall erhalten, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei

202-203° schmolz. Beim Vermengen mit der Dicarbonsäure (XV) zeigte er keine Smp.-Depression.

VIII. KAPITEL

OZONISATION DES SCIADOPITENS UND ISOSCIADOPITENS

Für die Beleuchtung der Konstitution von Terpenverbindungen hat die Ozonmethode häufig einen Anhalt eingebracht. Es beruht auf dem Umstand, dass einerseits Ozon, wie HARRIES nachgewiesen hat⁵⁵, im allgemeinen fähig ist, sich an die doppelte Bindung unter Aufhebung derselben anzulagern, und andererseits das so gebildete Ozonid durch Wasser u. a. an der Ozonanlagerungsstelle, d.h. am ursprünglichen Ort der doppelten Bindung unter Bildung von Ketonen oder Aldehyden eventuell in ihnen entstammende Peroxyde oder Säuren aufgespalten wird.

Obgleich aus Ergebnissen der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Sciadopiten und Isosciadopiten die Lage jeder Doppelbindung bereits bestätigt wurde, so unternahm ich doch diesmal noch weiter das Ozonisieren der beiden Isomere, um die beiden Resultate miteinander vergleichend zu untersuchen.

Merkwürdig ist aber das Verhalten des Sciadopitens sowie Isosciadopitens bei der Ozonisation. Es wurde dazu gereinigtes, nach HARRIES⁵⁹ durch Natronlauge und Schwefelsäure vom Oxozon befreites Ozon in Gebrauch genommen, indem es unter Abkühlung durch die Tetrachlorkohlenstofflösung der beiden Diterpene geleitet wurde. Da die Ozonide jedenfalls aus diesem Lösungsmittel nicht kristallisierten, so wurden die beiden Lösungen mit Petroläther versetzt, wodurch die Ozonide in Form von weissen nicht explosiven Pulvern erhalten wurden, die sich beide teilweise nach einiger Zeit gelblich färbten. Der Analyse nach stimmt jedes Ozonid genau zum Diozonid.

Es bleibt im allgemeinen unerklärlich, warum diese einfach ungesättigten Diterpene nicht, wie im voraus zu erwarten⁶⁰, ein Monozonid, sondern ein Diozonid liefern können. Die Erscheinung, dass so um ein Mol Ozon mehr aufgenommen wird, als es dem Sättigungsgrad entspricht, ist bei der Ozonisation der Abietinsäure und ihrer Hydrierungsprodukte von RUZICKA und MEYER²⁵ beobachtet worden, und sie bestätigten durch eingehende Untersuchungen ihrer Spaltprodukte, dass das Ozon sich nicht nur an die Doppelbindung, sondern auch an die gesättigte Stelle der Molekel

anzulagern vermag. Es sei denn, dass das Ozon sich in diesem Falle mit der gesättigten Stelle verknüpft, so kann man sich hier vorstellen, dass das Ozon vielleicht bei diesen Ozoniden je um ein Mol nur lose verbunden oder sich an die infolge seiner eigenen dehydrierenden Wirkung neu gebildete Doppelbindung wieder anlagert, da die einfach ungesättigte Natur des Sciadopitens und Isosciadopitens von allen Seiten schon vielfach bestätigt wurde. Es wird wohl erst die genaue Untersuchung der Spaltprodukte des Ozonids nähere Auskunft darüber erteilen.

Wenn die beiden Ozonide zur Zerlegung mit Wasser gekocht wurden, gingen sie jedenfalls unter mehr oder weniger deutlicher Entwicklung von Gas, das die Indigolösung entfärben lässt, in eine braun gefärbte ölige Substanz über. Nach dem Erkalten liess man die wässerigen Lösungen von den öligen Anteilen trennen und untersuchte sie eingehend.

Es war ohne weiteres anzunehmen, dass die Gruppe $=C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ sowohl im Sciadopiten wie auch im Isosciadopiten abwesend ist, da in beiden wässerigen Lösungen mit Hilfe der Jodoformprobe keine Spur des Acetons nachgewiesen wurde.

Da beim Sciadopiten die wässrige Lösung gleichzeitig starke Säure- und Aldehydreaktion zeigte, so wurde sie nach dem Neutralisieren mit N/5-Natronlauge abdestilliert, um die beiden Bestandteile voneinander zu trennen. Aus dem Destillat erwies sich als einziges Produkt Formaldehyd. Die Anwesenheit von Ameisensäure als wasserlösliche Säure liess sich durch die Entstehung von weissem, nach einiger Zeit Silber ausscheidendem Silbersalz nachweisen und nach der Ausführung der DUCLAUXschen Methode¹⁰⁾ gelangte man zum Resultat, dass hier keine andere Säure als Ameisensäure vorliegt. Die reichliche Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd zeigt schon zweifellos, dass im Sciadopiten eine Methylengruppe anwesend sein muss, was auch in der Tat durch quantitative Bestimmung bestätigt wird.

Im wasserunlöslichen Spaltprodukt des Sciadopitenozonids liess sich kein saurer Bestandteil beobachten. Durch Behandlung mit Alkohol wurde das neutrale Produkt in einen schwer löslichen Kristall und einen leicht löslichen Anteil getrennt, wobei der letztere eine teilweise kristallisierte ölige Substanz darstellte.

Beim Behandeln dieser Substanz mit Semicarbazid entstand ein teilweise bei 230-231° schmelzendes, farbloses, kristallinisches Semicarbazon, aus dem sich beim Kochen mit Oxalsäurelösung das farblose kristallinische Keton vom Smp. 100-101° abschied. Dass hier dasselbe Keton $C_{19}H_{39}O$ (XIV), welches ich früher bei der gelinden Einwirkung von Permanganat auf Sciadopiten erhalten hatte, vorliegt, wurde durch Mischprobe mit dem Semicarbazon und regenerierten Keton mit Sicherheit festgestellt.

Die in Alkohol schwer löslichen Kristalle bildeten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 186-187° unter Zersetzen schmelzende, farblose Nadeln, denen auf Grund der Analyse die Formel $C_{17}H_{28}O_2$ zuzuschreiben ist.

Da es mir nicht gelang, dieselbe durch Behandlung mit Semicarbazid sowie Hydroxylamin in ein stickstoffhaltiges Umsetzungsprodukt zu überführen, so ist damit immer auszuschliessen, dass zwei Sauerstoffatome dieser Substanz von Keton- oder Aldehydnatur sind. Es dürfte daher diese Substanz mit grosser Wahrscheinlichkeit als das Peroxyd des oben erwähnten Ketons (XIV) aufgefasst werden, da in der Regel die Entstehung des Peroxyds beim Zerlegen des Ozonids kein seltener Vorgang ist³⁶.

Alle diese Resultate aus der Ozonisierung des Sciadopitens lassen sich auf Grund der Formel $C_{17}H_{28} \begin{Bmatrix} -C=CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{Bmatrix}$ (XI), die schon von den Ergebnissen der Oxydation des Sciadopitens mit Kaliumpermanganat abgeleitet wurde, im wesentlich erklären.

Beim Zerlegen des Isosciadopitenoazonids erwies sich als einziges wasserlösliches Produkt nur wenig Ameisensäure, deren Menge allzu gering gebildet wurde, um für die Konstitutionsaufklärung des Isosciadopitens von Belang zu sein.

Das wasserunlösliche Spaltprodukt des Isosciadopitenoazonids besteht bloss aus sauren Bestandteilen, die durch Digerieren mit Methanol in einen schwer und einen leicht löslichen Teil getrennt werden.

Da der letztere ein teilweise kristallisiertes, braun gefärbtes, zähes Oel darstellte, so versuchte ich ihn durch Behandeln mit Semicarbazid direkt ins Semicarbazon überzuführen und erhielt dabei ein teilweise bei ca. 293° unter Zersetzung schmelzendes, farbloses

Semicarbazon $C_{21}H_{33}O_3N_3$. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde das Semicarbazon in Ketonensäure $C_{20}H_{33}O_3$ (XVI) vom Smp. 167-168° zerlegt, welche ich vorher bei der gelinden Oxydation des Isosciadopitens mit Permanganat gewonnen hatte.

Der in Methanol schwer lösliche Teil besteht aus farblosen Kristallnadelchen, die nach einigemaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Aufschwellen bei 186-190° schmelzen. Nach der Analyse sowie Neutralisation stimmen sie mit der Monocarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{33}O_3$ überein, sind also an Sauerstoff um ein Atom reicher als die oben angegebene Ketonensäure. Da die betreffende Säure beim Behandeln mit Semicarbazid kein stickstoffhaltiges Produkt ergibt, so könnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier das Peroxyd der obigen Ketonensäure (XVI) vorliegt.

Der Entstehungsprozess von allen diesen Spaltprodukten aus dem Isosciadopitenozonid lässt sich, wie die Resultate der Einwirkung von Permanganat auf das Isosciadopiten, auf Grund seiner

Formel $C_{17}H_{28} \left\{ \begin{array}{l} -C-CH_3 \\ || \\ -CH \end{array} \right.$ erklären.

So entstehen die Diozonide aus dem Sciadopiten sowie Isosciadopiten und die Bildung der Spaltprodukte aus den beiden Diterpenozoniden steht mit den Resultaten, die beim Zerlegen der Monozonide erwartet werden, gänzlich in Einklang.

Es sei nun hier auf Grund dieser Ergebnisse über das Verhalten des Ozons, das um ein Mol mehr aufgenommen wird, als es seinem Sättigungsgrad entspricht, erwogen.

Aus den oben erwähnten Untersuchungsergebnissen ist schon ersichtlich, dass das Ozon sich weder mit der gesättigten Stelle^{25,29} verknüpfend, noch an die infolge seiner dehydrierenden Wirkung auf die beiden Diterpene neu gebildete Doppelbindung angelagert ist, da sonst beim Zerlegen dieser Diozonide nicht derartige Resultate erfolgen könnten. Die Vermutung liegt nun also nahe, dass das Ozon bei diesen Ozoniden je um ein Mol nur lose gebunden ist, woraus zu folgern ist, dass das beim Spalten der Ozonide entwickelte, Indigolösung entfärbende Gas in der Hauptsache aus dem mit nur wenigem Wasserstoffsuperoxyd vermischten Ozon besteht.

EXPERIMENTELLES

Ozonisation des Sciadopitens

Durch eine Lösung von 3 gr Sciadopiten in 90 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Eiskühlung ein durch Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure von Oxozon befreiter Ozonstrom 10 Stunden lang durchgeleitet, wonach die Lösung nicht mehr imstande war, das Brom zu entfärben. Es schied sich dabei kein Kristall ab. Bei der Befreiung des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum wurde ein gelatinöser Rückstand erhalten. Dieser Rückstand liess sich nicht kristallisieren, aber als man ihn wieder in etwas Tetrachlorkohlenstoff löste und mit Petroläther versetzte, stellte er eine weisse Fällung dar. Diese Fällung wurde filtriert, dann mit Petroläther nachgewaschen, um das Ozonid zu bekommen. Das so erhaltene Ozonid stellte nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator ein weisses, in allgemeinen organischen Lösungsmitteln leicht lösliches, aber in Petroläther unlösliches Pulver dar, das sich beim längeren Aufbewahren gelblich färbte.

4,133 mg Subst. gaben 9,914 mg CO_2 und 3,296 mg H_2O

4,079 mg Subst. gaben 9,765 mg CO_2 und 3,189 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$	Ber.	C 65,17	H 8,76 %
	Gef.	„ 65,42 ; 65,29	„ 8,92 ; 8,75 %

Die Analysenwerte stimmen also zu denjenigen des Diozonids.

Zerlegung des Sciadopitenozonids

2,6 gr Ozonid wurden nach Zusatz von Wasser am Rückfluss einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wodurch sich das Ozonid unter Gasentwicklung zerlegte. Beim Einleiten des so entwickelten Gas in Indigolösung liess sich die blaue Farbe entfärben. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung von der bräunlichen Harzmasse abgetrennt.

Die wässrige Lösung ist stark sauer reagierend und reduziert fuchsin-schweflige Säure sowie ammoniakalische Silbernitratlösung. LIEBENSche Jodoformprobe, die Prüfung auf Aceton und Acetaldehyd, ist negativ ausgefallen. Um die Säure- und Aldehydbestandteile voneinander zu trennen, wurde die Lösung nach dem Neutralisieren mit einer N/5-Natronlauge abdestilliert.

Nachweis von Formaldehyd :

1) Ein Tropfen des Destillats wurde mit Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen der fuchsinschwefligen Säure versetzt, wobei eine starke rötlichviolette Färbung eintrat, die durch Zusatz von Säuren verstärkt wurde und zwar im Gegensatz zu den meisten anderen Aldehyden, bei denen solche Färbung dadurch verhindert wird oder sogar ganz verschwindet.

2) Ein Tropfen des Destillats wurde mit einigen Kubikzentimetern Milch vermischt und mit konzentrierter Schwefelsäure, die eine minimale Menge verdünnter Eisenchloridlösung in sich enthält, unterschichtet, wobei an der Berührungsfläche eine blauviolette Zone entstand (HEINER).

3) Versetzte man einige Kubikzentimeter des Destillats mit etwas Resorzin und einem gleichen Raumteil 50 % iger Natronlauge, so entstand beim Auskochen eine schön rote Färbung (LEBBIN).

Negative Versuche zum Nachweis von anderen Aldehyden und Ketonen:

1) 10 ccm Destillat wurden mit etwas Phenylhydrazin und Eisessig versetzt und nach dem Erhitzen während 10 Minuten auf dem Wasserbad, mehrere Tage im Zimmer stehen gelassen. Es schied sich aber kein Kristall des Phenylhydrazons ab.

2) 10 ccm des Destillats wurden nach dem Zusatz von Semicarbazidhydrochlorid und Eisessig auf dem Wasserbad kurze Zeit erhitzt und mehrere Tage stehen gelassen, wodurch sich aber kein Kristall abschied.

Zur Befreiung der wasserlöslichen Säuren wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Weinsäure abdestilliert.

Nachweis von Ameisensäure:

1) Einige Kubikzentimeter des Destillats wurden mit Ammoniak neutralisiert und nach dem Beseitigen überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen mit einigen Tropfen der Silbernitratlösung versetzt, wobei ein weisser Niederschlag entstand, aus dem sich beim Stehenlassen metallisches Silber abschied. Die letzte Reaktion verlief in der Kälte langsam, aber rasch in der Wärme.

2) Man säuerte etwa 10 ccm Destillat mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und setzte Magnesiumspäne hinzu. Nach

Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde das Filtrat in der angegebenen Weise mit Milch und eisenchloridhaltiger Schwefelsäure auf Formaldehyd geprüft. Dabei fiel die Formaldehydreaktion positiv aus, indem eine deutlich violette Zone gebildet wurde.

Negative Versuche zum Nachweis anderer wasserlöslicher Säuren:

Der Rückstand wurde dann in 110 ccm Wasser aufgenommen, durch Zusatz von einigen Körnchen Weinsäurekristall angesäuert und schliesslich nach DUCLAUX abdestilliert, indem man verlaufendes Destillat zehnmal genau in je 10 ccm fraktionierte und jede Fraktion mit Kalkwasser titrierte. Wenn man die Gesamtmenge des zur Neutralisation verbrauchten Kalkwassers als 100 abschätzt und in jede Fraktion umrechnet, so erhält man folgende Resultate:

Fraktion	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Gef.	5,7	12,2	18,9	26,1	34,3	43,2	52,7	64,8	79,4
bei reiner Ameisensäure	5,5	11,9	18,5	25,7	34,0	43,1	53,1	65,2	79,8
bei reiner Essigsäure	7,5	15,4	23,0	32,1	41,2	50,8	61,9	72,5	84,9

Dieses Ergebniss stimmt ganz mit der reinen Ameisensäure überein. Es liegt also neben Ameisensäure kein anderes höheres Homologes vor.

Die in Wasser unlösliche zähe Masse wurde, um die sauren Bestandteile von ihnen zu trennen, in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge und Wasser geschüttelt. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung trat aber keine Trübung ein, woraus zu folgern ist, dass hier kein saurer Bestandteil vorliegt. Nach dem Verjagen des Aethers erhielt man einen teilweise kristallisierten, zähen Rückstand, der sich durch Digerieren mit Alkohol in einen schwer (0,3 gr) und einen leicht löslichen Teil (1,6 gr) trennen liess.

Da der letztere auch teilweise kristallisierte, zähe Masse darstellte und sich nur schlecht reinigen liess, so wurde er in üblicher Weise ins Semicarbazon verwandelt. Der nach mehrtägi-

gem Stehenlassen abgeschiedene Kristall wurde durch Auskochen mit Aether von einer geringen Menge löslicher Teile befreit und einigemal aus Chloroform und Methanol umgelöst, bis schliesslich ein farbloser Kristall vom Smp. 230-231° erhalten wurde. Beim Vermischen mit Ketosemicarbazon $C_{20}H_{30}ON_3$, das vorher bei der gelinden Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Sciadopiten erhalten worden war, ergab er keine Smp.-Depression.

2,667 mg Subst. gaben 0,310 ccm N_2 (30°, 756,4 mm)

1,990 mg Subst. gaben 0,230 ccm N_2 (29°, 755,7 mm)

$C_{20}H_{30}ON_3$	Ber.	N 12,69 %
	Gef.	„ 12,82 ; 12,73 %

Regenerieren des Ketons: Eine Lösung von 0,3 gr Semicarbazon in Alkohol wurde mit Oxalsäure am Rückfluss mehrere Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, wobei farblose Kristallblätter vom Smp. 100-101° erhalten wurden, welche beim Vermengen mit dem früher erhaltenen Keton $C_{19}H_{30}O$ (XIV) keine Depression des Schmelzpunkts zeigten.

Der in Alkohol schwer lösliche Teil stellte farblose Nadelchen dar; sie schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 186-187° unter Zersetzung und lösten sich schwer in allgemeinen Lösungsmitteln.

3,876 mg Subst. gaben 11,128 mg CO_2 und 3,686 mg H_2O

5,083 mg Subst. gaben 14,602 mg CO_2 und 4,802 mg H_2O

$C_{19}H_{30}O_2$	Ber.	C 78,56	H 10,42 %
	Gef.	„ 78,30 ; 78,35	„ 10,64 ; 10,57 %

Negative Versuche zum Nachweis der Carbonylgruppe: 0,2 gr Kristall wurde in üblicher Weise mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wasserhaltiger Alkohollösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Die nach dem Erkalten unter Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus Benzol unter Zersetzen bei 186-187° und enthielten keinen Stickstoff.

Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat wurde gleichfalls stickstoffhaltige Substanz nicht erhalten.

Bestimmung von Ameisensäure und Formaldehyd bei der Ozonisierung des Sciadopitens

1,0120 gr Sciadopiten wurde in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 5 Stunden lang ozonisiert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 30 ccm Eiswasser versetzt, einige Zeit sich selbst überlassen und dann ganz allmählich auf dem Wasserbad am Rückfluss 2 Stunden erhitzt. Der unlösliche Teil wurde nach dem Erkalten von wässriger Lösung befreit, gut nachgewaschen, dann die vereinigte Lösung mit N/5-Natronlauge ($F = 1.0172$) titriert, wozu 12,05 ccm Natronlauge verbraucht wurden.

$$\text{Ameisensäure} = 0,0092 \text{ gr} \times 12,05 \times 1,0172 = 0,1128 \text{ gr}$$

Hierauf fügte man zu dieser Lösung 30 ccm N-Natronlauge und 50 ccm N/10-Jodlösung hinzu und bestimmte Formaldehyd nach ROMIJNScher Methode. Zum Zurücktitrieren des überschüssigen Jods verbrauchte man 24,42 ccm N/10-Natriumthiosulfatlösung, dagegen bei der Kontrolle 47,64 ccm.

$$\text{Formaldehyd} = 0,0015 \text{ gr} \times 23,22 = 0,0348 \text{ gr}$$

entspricht also 0,0534 gr Ameisensäure.

Rechnet man so die Gesamtmenge von Ameisensäure und Formaldehyd aus 1,0120 gr Sciadopiten in Ameisensäure um, so folgt:

$$\text{Ameisensäure } 0,1128 + 0,0534 = 0,1662 \text{ gr}$$

$$\text{C}_{20}\text{H}_{32} \text{ Ber. als 1 Mol Ameisensäure } 0,1709 \text{ gr}$$

Ozonisation des Isosciadopitens

2 gr Isosciadopiten, gelöst in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden in der beim Sciadopiten beschriebenen Weise ozonisiert bis zum Verlust der Fähigkeit, Brom zu entfärben. Die klare Lösung wurde hierauf mit soviel tiefsiedendem Petroläther versetzt, bis keine Trübung mehr entstand. Der abgeschiedene weisse pulvrige Niederschlag wurde abfiltriert und nach dem Trocknen im Vakuum analysiert. Beim längeren Aufbewahren färbt sich dieses Ozonid ebenso wie Sciadopitenozonid gelblich. Sein ganzes Verhalten steht also ganz in Uebereinkunft mit dem des Sciadopitenozonids.

4,062 mg Subst. gaben 9,759 mg CO_2 und 3,305 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$	Ber.	C 65,17	H 8,76 %
	Gef.	„ 65,53	„ 9,10 %

Zerlegung des Isosciadopitenoazonids

1,5 gr Ozonid wurde unter Zusatz von 30 ccm Wasser am Rückfluss während einiger Stunden auf dem Wasserbad gekocht, und zwar bis zur Entwicklung von Gas, das die blaue Farbe der Indigolösung entfärbte, wenn es in dieselbe eingeleitet wurde. Die nach dem Erkalten von gelblicher zäher Harzmasse abgetrennte wässrige Lösung war schwach sauer reagierend und nahm beim Vermengen mit fuchsinschweflicher Säure keine rote Färbung an. Die LIEBENSche Jodoformprobe fiel negativ aus. Durch Zusatz von Phenylhydrazin und Eisessig schied jedoch kein Kristall ab. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung bildete beim Behandeln mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag, aber schied nach längerer Zeit Silber aus, woraus zu folgern ist, dass hier auch wenige Ameisensäure vorliegt.

Beim Neutralisieren des Rests der Lösung (45 ccm = ca. 9/10 der Gesamtmenge) wurden 6,8 ccm der N/5-Natronlauge verbraucht, also entspricht die aus 1,5 gr Isosciadopiten entstandene Ameisensäure ca. $0,0092 \times 6,8 \times 10,9 = 0,0694$ gr, d.h. 0,27 Mol.

Das in Wasser unlösliche zähe Spaltprodukt wurde in Aether aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung und Wasser wiederholt geschüttelt. Beim Verdampfen der so von den sauren Bestandteilen befreiten ätherischen Lösung blieb aber kaum etwas zurück. Nach dem Ansäuern wurde die Sodalösung ausgeäthert und der Aether abgedampft, wobei gelb gefärbte, zähe saure Bestandteile erhalten wurden, die sich durch Kochen mit Methanol in einen schwer und einen leicht löslichen Anteil abtrennen liessen.

Der letztere stellte eine teilweise kristallisierte Harzmasse dar; daraus liess sich der beigemengte Kristall nur schlecht isolieren, so dass derselbe in üblicher Weise ins Semicarbazon verwandelt wurde. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Kristall wurde abfiltriert, durch Nachwaschen mit Aether vom anhaftenden löslichen Teil befreit und aus Chloroform und Methanol umgelöst, wonach ein bei ca. 293° unter Zersetzen schmelzender, farbloser Kristall (0,15 gr) erhalten wurde.

2,575 mg Subst. gaben 0,248 ccm N_2 (15°, 762,5 mm)

$C_{21}H_{35}O_3N_2$	Ber.	N 11,14 %
	Gef.	„ 11,23 %

Regenerieren der Ketonsäure: Eine alkoholische Lösung von 0,2 gr Semicarbazon wurde mit verdünnter Salzsäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand unter Zusatz von Wasser mit Aether geschüttelt. Der beim Verjagen des Aethers zurückgebliebene Kristall schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 167-168° und ergab beim Vermischen mit Ketonsäure $C_{20}H_{32}O_3$ (XVI), die vorher bei der gelinden Oxydation des Isosciadopitens mit Permanganat erhalten worden war, keine Smp.-Depression.

Aus dem in Methanol schwer löslichen Anteil erhielt man nach einigemaligem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, bei ca. 186-190° unter Aufschäumen schmelzende Nadelchen, die nach der Analyse eine Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_4$ besitzen müssen.

3,670 mg Subst. gaben 9,575 mg CO_2 und 3,238 mg H_2O

4,252 mg Subst. gaben 11,082 mg CO_2 und 3,694 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber.	C 71,37	H 9,59 %
	Gef.	„ 71,15; 71,08	„ 9,87; 9,72 %

0,0410 gr Subst. verbrauchte 0,57 ccm N/5-Natronlauge
(F = 1,0172)

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber.	N.W. als einbasische Säure 336
	Gef.	„ „ 354

Negative Versuche zum Nachweis der Carbonylgruppe: Um die Natur der zwei Sauerstoffatome festzustellen, wurde 0,1 gr reinen Kristalls in wässriger Alkohollösung mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat 7 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Der nach längerem Stehenlassen ausgeschiedene Kristall wurde durch Umlösen aus Chloroform und Alkohol gereinigt. Er schmolz bei 185-188° unter Anschwellen und erwies sich nicht als stickstoffhaltig.

Durch Behandlung dieses Kristalls mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat konnte auch kein stickstoffhaltiges Produkt erhalten werden.

IX. KAPITEL

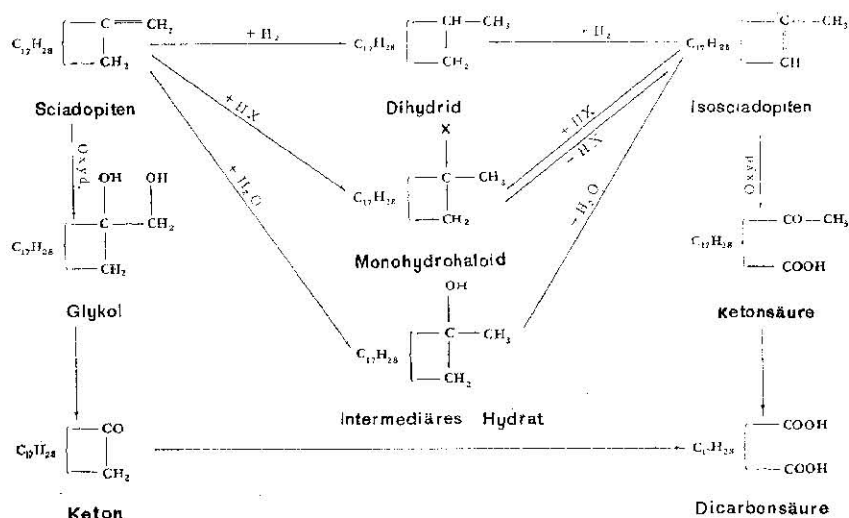
KONSTITUTION DES SCIADOPITENS UND ISOSCIADOPITENS

Es wurde schon gezeigt, dass sowohl Sciadopiten als auch Isosciadopiten zu einem einfach ungesättigten tetrazyklischen Diterpen gehören, und dass beim Dehydrieren nach **DIELS**⁸⁰ mit Selen aus den beiden Isomeren als alleiniges farbloses Dehydrierungsprodukt gleichfalls Scianthren $C_{18}H_{18}$ erhalten wird, dem auf Grund von vielfachen Untersuchungen über seine verschiedenen Abbauprodukte 1-Isopropyl-7-methyl-phenanthren zuzuerteilen ist.

Nimmt man vorläufig an, dass die beiden Diterpene durch Dehydrieren mit Selen, ähnlich wie bei anderen Polyterpenen, keine Umlagerung erleiden, so müssten sie nach den obigen Tatsachen ein tetrazyklisches Dodekahydroscianthrenderivat darstellen.

Auf Grund der Formel des Scianthrens sowie aller Untersuchungen über die beiden Diterpene und unter Berücksichtigung der Annahme, dass das Kohlenstoffgerüst des Sciadopitens und Isosciadopitens in Isoprenreste zerlegbar sein muss^{31, 32 37, 62a, 88}, kann jetzt schon die Konstitution der beiden Diterpene bis auf den Bindungsort des neunzehnten und zwanzigsten Kohlenstoffatoms angegeben werden, die bei ihrem Uebergang ins Scianthren durch Selen abgespalten werden.

Ich habe schon vorher gezeigt, dass das Sciadopiten beim Behandeln mit getrockneten Halogenwasserstoffsäuren Monohydrohaloide liefert, welche durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren ins Isosciadopiten übergehen, und dass Isosciadopiten auch beim Kochen des Sciadopitens mit verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Ameisensäure zu entstehen im Stande ist. Die Annahme, dass bei dieser Isomerisierung keine Aenderung der Ringe, sondern nur eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden hat, wird geschützt durch die Beweisgründe, dass das Isosciadopiten beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäure sowie beim Hydrieren auch Monohydrohaloid und Dihydrid liefert, wie es beim Sciadopiten der Fall ist, und dass durch Abbau mit Kaliumpermanganat, dessen Verlauf aus nachstehenden Schemata ohne weiteres ersichtlich ist, schliesslich aus den beiden Diterpenen die gleiche Dicarbonsäure $C_{19}H_{32}O_4$ vom Smp. 202-203° entsteht.



Die semizyklisch gebundene Methylengruppe des Sciadopitens geht also über das Monohydrochlorid oder das labile intermediäre Hydrat in die Ringdoppelbindung des Isosciadopitens über⁶⁹, was sich auch auf Grund der Resultate der Ozonisierung erklären lässt, wobei, neben entsprechenden wasserunlöslichen Spaltprodukten, zwar aus dem Sciadopiten reichlich Formaldehyd und Ameisensäure entstehen, doch das Isosciadopitenozonid als wasserlösliches Produkt nur wenige Ameisensäure ergibt.

Überträgt man nun diese Resultate auf das Scianthrenskelett, so wäre es bezüglich der semizyklischen Methylengruppe des Sciadopitens vorerst unbestimmt, ob sie beim Dehydrieren das Methyl dem Scianthren geliefert hat, denn es ist auch denkbar, dass durch Selen auch die Methylengruppe abgesprengt werden könnte, womit das Sciadopiten unter Abspaltung von Kohlenstoffatomen ins Scianthren übergehen mag. Ich habe aber schon früher gefunden, dass auch das Isosciadopiten wie das Sciadopiten mit der annähernd gleichen Ausbeute in Scianthren übergeht. Und da die Methylgruppe des Isosciadopitens wie die eine des Cadinens¹⁰² gleicherweise mit der zyklischen Doppelbindung gebunden ist, die beim Dehydrieren mit Selen nicht abgespalten wird^{80, 103}, so ist der Rückschluss erlaubt, dass die Methylengruppe des Sciadopitens der Methylgruppe des Scianthrens entspricht. Ruzicka und seine Mitarbeiter hatten bereits bestätigt, dass auch beim Dehydrieren des β -Selinens die semizyklische Methylengruppe

durch Schwefel nicht abgespalten wird¹⁰⁴. Es ist also klar, dass sich im Sciadopiten die semizyklisch gebundene Methylengruppe an der Stellung 7 des Scianthrenskeletts finden muss.

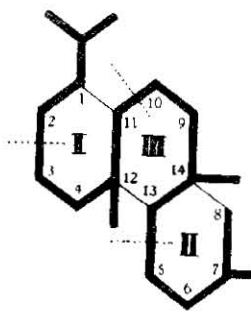
Es erhebt sich nun die Frage nach dem Bindungsort des neunzehnten und zwanzigsten Kohlenstoffatoms im Sciadopiten, das bei seinem Uebergang ins Scianthren durch Selen abgespalten werden.

Aus allen Erfahrungen müssen diese Kohlenstoffatome, wie Ruzicka und seine Mitarbeiter betont hatten, im hydrierten System ihre Stellung einnehmen, die ihnen im aromatischen Zustand nie zukommt^{35, 35, 35, 43, 103, 104, 105}. Solche Stellung betrifft die semizyklisch gebundene Alkylgruppe und die an einem tertiären Ringkohlenstoff sitzende Alkylgruppe. Da aber schon festgestellt wurde, dass beim Sciadopiten die einzige semizyklische Methylengruppe durch Selen nicht abgespalten wird, so müssen diese zwei Kohlenstoffatome im Sciadopiten quaternär gebunden sein und dürften, wie aus Analogiegründen sowie auf Grund der Aufbauregel der Terpene^{52a, 58} zu folgern ist, nicht als Aethyl^{52, 37}, sondern als zwei Methylgruppen an verschiedenen tertiären Ringkohlenstoffatomen sitzen. Es müssen daher dieselben den Stellungen 1, 7, 11, 12, 13 und 14 im Scianthrenskelett zukommen. Von diesen fällt aber die Stellung 1 weg, da sich sonst erwarten lässt, dass beim Dehydrieren des Sciadopitens neben Scianthren auch das Fimanthren⁵⁹ (1,7-Dimethylphenanthren) gebildet wird, was bisher jedoch tatsächlich nicht beobachtet wurde. Die Stellung 7 lässt sich auch hierbei ausschliessen, da sonst beim Sciadopiten das Vorhandensein der semizyklischen Methylengruppe an Stellung 7 nicht mehr möglich ist.

Es bleiben daher als Bindungsort der betreffenden Kohlenstoffatome nur die Stellungen 11, 12, 13 und 14 bei der Frage bestehen. Zur Beleuchtung des Sciadopitengerüsts müssen demnach sechs verschiedene Anordnungen in Betracht kommen, die sich durch Zusammenfügung von je zweien, der an diesen vier Stellungen sitzenden Methylgruppen ableiten lassen; so konnte man jedoch unter diesen sechs Anordnungen vorläufig auf experimenteller Grundlage keine Entscheidung für das Sciadopiten treffen.

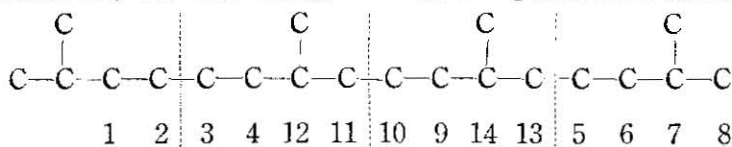
Ueber den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts der Terpenverbindungen schlug Ruzicka früher eine Regel^{62a} vor, dass alle Terpenverbindungen aus Isoprenresten zusammengesetzt sind. Wenn diese bisher ausnahmslos anerkannte Regel auch beim Sciadopiten zur Geltung kommt, so muss das Sciadopiten auch in vier Isoprenreste

zerlegbar sein und sein Kohlenstoffgerüst kann unter den soeben erwähnten sechs Möglichkeiten nur das nachstehende Schema (XVII) zeigen, in dem zwei bei der Dehydrierung abgespaltenen Methylgruppen an der Stellung 12 und 14 sitzen.



(XVII)

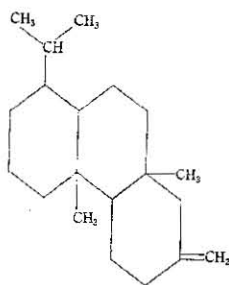
Dieses Schema lässt sich, wie aus dem folgenden Schema (XVIII) ersichtlich ist, von vier unregelmässigen Isoprenketten ableiten.



(XVIII)

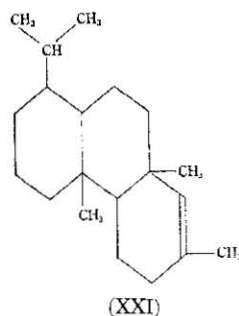
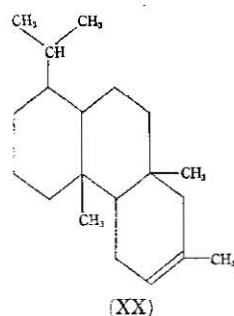
Wenn die Annahme, dass die beiden beim Dehydrieren abgespaltenen Kohlenstoffatome nicht als Äthylgruppe an einem tertiären Ringkohlenstoff sitzen, nicht gerechtfertigt ist, so könnten die Kohlenstoffgerüste jedenfalls in Isoprenreste nicht zerlegbar sein, was aber der Tatsache widerspricht.

Zwanzig Kohlenstoffatome des Sciadopitens, mit Ausnahme vom vierten Ring, können daher folgendes Bindungsverhältnis (XIX) schaffen.



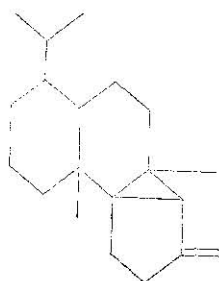
(XIX)

Daraus folgt klar, dass beim Isosciadopiten die Doppelbindung in der Lage 6-7 (XX) oder 7-8 (XXI) anwesend sein muss.

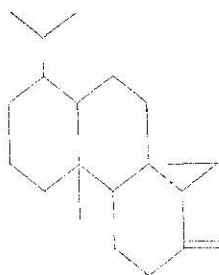


Es erhebt sich noch schliesslich die Frage nach der Lage des vierten Rings im Sciadopiten, der stabil ist und nur dann abgesprengt wird, wenn man ihn im Einschlussrohr mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduziert oder durch Erhitzen mit Selen ins Scianthren überführt. Aber gerade von dem Umstand, dass beim Kochen des Sciadopiten mit verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Ameisensäure sowie beim Behandeln des Monohydrochlorids mit Anilin, Kaliumacetat oder Natrium und Alkohol immer nur als einziges Produkt Isosciadopiten erhalten wird, ist mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass im Sciadopiten das der Methylengruppe benachbarte Kohlenstoffatom, nämlich das Kohlenstoffatom 6 bzw. 8 einseitig einen besonderen Zustand einnehmen müsste, da sonst dabei unter Abspaltung von Wasser oder Chlorwasserstoffsäure nach zwei verschiedenen Richtungen mit der Entstehung des Isosciadopitens gleichzeitig noch die Bildung eines zweiten Produkts zu erwarten wäre, was bisher tatsächlich jedoch nicht bestätigt ist. Solche Zustände lassen sich nur dann erklären, wenn der vierte Ring im Ring-II obigen Schemas vorliegt, an dessen Bildung das Kohlenstoffatom 6 oder 8 beteiligt ist.

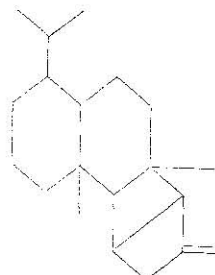
Nimmt man nun vorläufig an, dass beim Isosciadopiten die Doppelbindung in der Lage 6-7 anwesend wäre, so kann man für die Konstitution des Sciadopitens drei nachstehende Möglichkeiten aufstellen :



(XXII)

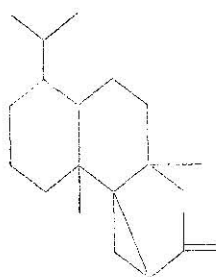


(XXIII)

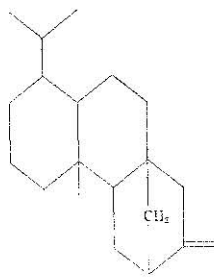


(XXIV)

Wenn man aber dagegen annimmt, dass sie sich im Iso-sciadopiten zwischen dem Kohlenstoff 7 und 8 befinden, so ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Konstitution des Sciadopitens:



(XXV)



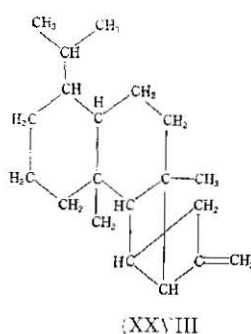
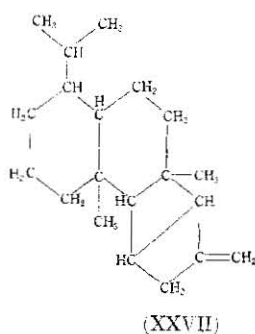
(XXVI)

Handelt es sich nun beim vierten Ring des Sciadopitens um den Carantypus (XXIII) oder Tujantypus (XXII und XXV), so dürfte er beim Behandeln mit sauren Reagenzien abgesprengt werden, wie es schon beim *J*³-Caren¹⁰⁵, *J*⁴-Caran¹⁰⁷, Sabinen¹⁰⁸ und Copaen¹⁰⁹ beobachtet wurde. Da das Sciadopiten dagegen weder beim Hydrieren oder Bromieren in Eisessiglösung noch bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure,—obwohl diese Massnahme auch in befeuchtem Zustand ausgeführt wird,—Ringsprengung erleidet, so kann man mit Sicherheit die Schemata XXII, XXIII und XXV für das Sciadopiten von obigen Möglichkeiten ausschliessen.

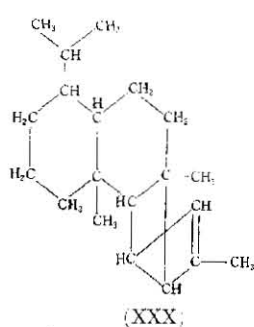
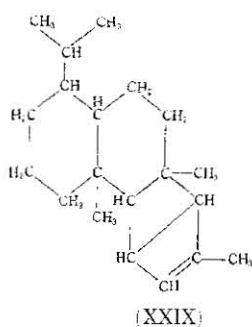
Obwohl sich die Beständigkeit des vierten Rings des Sciadopitens gegen saure Reagenzien mit dem Schema XXVI erklären lässt, kann man doch dasselbe nicht für die Konstitutionsformel des Sciadopitens halten, da sonst ein solcher hydroaromatischer

Körper, der einen Hexa-pentaring vom Isocamphantypus in sich enthält, durch Selen oder Schwefel, wie z.B. beim β -Santal¹¹⁰ bestätigt wurde, nicht in eine aromatische Verbindung überführt werden könnte.

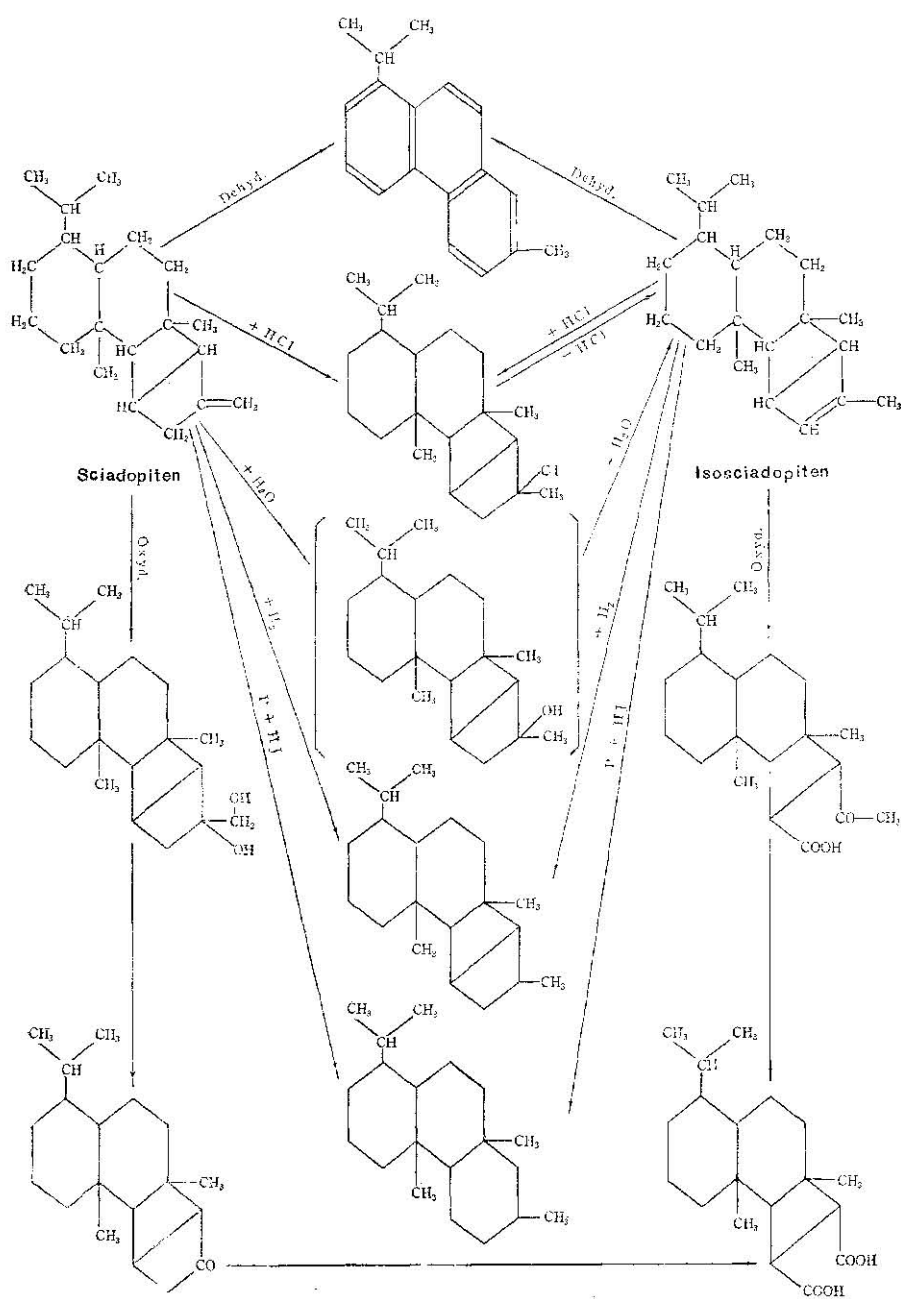
Es bleibt hier schliesslich unter obigen Möglichkeiten nur das Schema XXIV übrig; ich möchte für das Sciadopiten dieses Schema als Konstitutionsformel (XXVII) vorschlagen, die man auch mit dem Formelschema XXVIII beschreiben kann.



Das Isosciadopiten muss daher die Doppelbindung in der Lage 6-7 des Sciadopitenskeletts besitzen, kann also nach dem folgenden Schema XXIX bzw. XXX gezeigt werden:



Mit diesen Formeln lassen sich alle beschriebenen Reaktionen beiden Diterpene zwanglos erklären; zur Uebersichtlichkeit habe ich hier einige stellvertretende Umsetzungen schematisch zusammenstellt:



EXPERIMENTELLES

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Sciadopiten im befeuchten Zustand

Eine Lösung von 0,5 gr Sciadopiten in 20 ccm Aether im Handel wurde unter Eiskühlung mit befeuchteter Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Eisschrank wurde die Lösung mit eiskaltem Methanol übergossen, die abgeschiedenen Kristalle wurden dann abfiltriert, auf einem Tonteller abgepresst und wiederholt aus Chloroform unter Zusatz von Methanol umgelöst. Das Hydrochlorid schmolz bei 106-107°.

5,163 mg Subst. gaben 2,261 mg AgCl

$C_{20}H_{32} \cdot HCl$	Ber.	Cl 11,19 %
	Gef.	„ 10,84 %

Es liegt also Sciadopitenmonohydrochlorid vor.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. NISHIDA, an dieser Stelle meinen ergebensten und herzlichsten Dank auszusprechen für seine Anregung und stetige Leitung bei dieser Arbeit. Auch schulde ich dem Kôyasan-Forstamt für das liebenswürdige Zurverfügungstellen der Versuchsmaterialien meinen Dank. Ebenso bin ich der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, die zu dieser Arbeit gütigst die Mittel bereitgestellt hat, zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

(Forstchemisches Institut, Kaiserliche Kyûshû-Universität)

LITERATUR

- 1 E. G. SPAUDES, Ann. **148**, 148 (1868);
R. BAIR, Monatsh. f. Chem. **2**, 507 (1881);
S. LEVY u. P. ENGLENDER, Ann. **242**, 189 (1887); Ber. **18**, 3206, 3209 (1885).
- 2 W. TUCHOLEK, Arch. d. Pharm. **235**, 289 (1897).
- 3 T. H. HENRY, Journ. Chem. Soc. **79**, 1149 (1901).
- 4 F. W. SCHMIDLER u. I. ROSENBERG, Ber. **46**, 768 (1913).
- 5 L. RZICKA u. M. SOLL, Helv. Chim. Acta **7**, 271 (1913).
- 6 K. KAFUKU, T. OYAMADA u. M. NISHI, Journ. Chem. Soc. Japan **54**, 364 (1933).
- 7 E. SHINZAKI, Bull. Imp. Ind. Exp. Sta. Tokyo, Japan **16**, 625, 638, 663, 671 (1921); Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **25**, 770 (1922).
- 8 P. W. AITKEN, Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, 344 T (1929).
- 9 T. IKEDA u. S. TAKEDA, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **51**, 177 (1930).
- 10 K. KAFUKU u. T. NAKAJI, Bull. Chem. Soc. Japan **6**, 40, 111 (1931).
- 11 S. UCHIDA, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **29**, 57 A (1926); **31**, 642 (1928).
- 12 —, ibid. **31**, 491 (1928).
- 13 —, ibid. **19**, 610 (1916); Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 867 (1916).
- 14 B. W. GORDIE, Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, 357 T (1923).
- 15 P. W. AITKEN, ibid. **47**, 223 T (1928).
- 16 W. J. BLAKIE, ibid. **48**, 357 (1929).
- 17 R. T. BAKER u. H. G. SMITH, A Research on the Pine of Australia Sydney, **1913**, 416.
- 18 F. H. McDOWALL u. H. J. FINLAY, Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 42 T (1925).
- 19 G. B. BLATH, ibid. **52**, 338 T (1933).
- 20 K. NISHIDA u. H. UOTA, Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, **6**, 1078 (1930).
- 21 —, ibid. **7**, 157 (1931).
- 22 —, ibid. **7**, 957 ().
- 23 J. KAWAMURA, Bull. Imp. Forest. Exp. Sta. Japan, Nr. **31**, 77 (1931).
- 24 H. MACH, Monatsh. f. Chem. **13**, 186 (1893); **15**, 627 (1894);
A. TSCHIRCH u. B. STÜDER, Arch. d. Pharm. **1903**, 495;
P. LEVY, Z. ang. Chem. **18**, 1740 (1905); Ber. **39**, 3043 (1906), **42**, 4305 (1909);
L. RZICKA u. H. SCHINZ, Helv. Chim. Acta **6**, 1077 (1923).
- 25 L. RZICKA u. J. MEYER, Helv. Chim. Acta **5**, 315 (1922).
- 26 —, ibid. **5**, 581 (1922).
- 27 —, H. SCHINZ u. J. MEYER, ibid. **6**, 1077 (1923).
- 28 — u. M. PFEIFFER, ibid. **8**, 632 (1925).
- 29 —, J. MEYER, u. M. PFEIFFER, ibid. **6**, 1097 (1923).
- 30 —, ibid. **8**, 637 (1925).
- 31 —, M. W. GOLDBERG, F. W. HUYSEN u. C. F. SEIDEL, ibid. **14**, 545 (1931).
- 32 —, G. B. R. de GRAAFF u. H. J. MÜLLER, ibid. **15**, 1300 (1932).
- 33 — u. P. J. ANKERSMIT, ibid. **15**, 1289 ().
- 34 —, H. WALDMANN, P. J. MAIER u. H. HÜSLI, ibid. **16**, 169 (1933).
- 35 — u. FR. BALAS, ibid. **6**, 677 (1923).
- 36 —, ibid. **7**, 875 (1924).
- 37 —, G. B. R. de GRAAFF, M. W. GOLDBERG u. B. FRANK, ibid. **15**, 915 (1932).
- 38 A. VESTERBERG, Ber. **18**, 3331 (1885); **19**, 2167 (1886); **20**, 3248 (1887); **38**, 4125 (1905); **40**, 120 (1907).

- 39 G. DUPONT, Bull. Soc. Chim. (4) **29**, 718, 727 (1921).
- 40 L. RUZICKA, FR. BALAS u. FR. VILIM, Helv. Chim. Acta **7**, 458 (1924).
- 41 O. ASCHAN u. A. VIRTANEN, Ann. **424**, 117 (1921);
A. VIRTANEN, Ber. **53**, 1882 (1920).
- 42 L. RUZICKA, R. STEIGER u. H. SCHINZ, Helv. Chim. Acta **9**, 962 (1926);
— u. J. R. HOSKING, ibid. **13**, 1402 (1930).
- 43 ———, ibid. **14**, 203 (1931).
- 44 R. BRAY, Monatsh. d. Chem. **2**, 516 (1881); Beilstein, 4 Aufl. Bd. VI S. 974.
- 45 E. SHINOZAKI, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **24**, 19 (1921).
- 46 Y. YOSHIKI u. T. ISHIKURO, Journ. Pharm. Soc. Japan **53**, 11 (1933).
- 47 S. KEMATSU u. T. ISHIKURO, ibid. **55**, 99 (1935).
- 48 J. R. HOSKING u. G. W. BRANDT, Ber. **68**, 1311 (1935).
- 49 ———, ibid. **67**, 1173 (1934).
- 50 ———, ibid. **68**, 37, 286 (1935);
- 51 P. KARRER u. H. SOLLIDON, Helv. Chim. Acta **11**, 513, 711 (1928);
——, A. HELFENSTEIN u. A. WILSONER, ibid. **11**, 1201 („);
P. KUHN, A. WINTERSTEIN u. W. WIEGAND, ibid. **11**, 716 („);
——, ——— u. L. KARLOVITZ, ibid. **12**, 64 (1929);
—— u. F. L'ORSA, Ber. **64**, 1732 (1931);
P. KARRER, F. BENZ, R. MORE, H. RAUBENITZ, M. STALL u. T. TAKAHASHI, Helv. Chim.
Acta **15**, 1218, 1399 (1932);
—— u. F. BENZ, ibid. **16**, 297 (1933).
- 52 ——— u. R. MORE, ibid. **16**, 625 („).
- 53 R. WILSTÄTTER u. F. HOCHBERG, Ann. **343**, 235, 244, 251, 255 (1907);
—— u. E. W. MEYER, Ber. **41**, 1479 (1908);
——, F. HOCHBERG u. E. HUG, Ann. **371**, 1 (1909).
- 54 H. ST. C. DEVILLE, Ann. Chem. Pharm. **37**, 192 (1841); **71**, 350 (1849);
I. L. KONDAKOV u. S. SAPRZHIN, Bull. Soc. Chim. (4) **37**, 1045 (1925).
- 55 C. HELL u. H. STÖCKE, Ber. **17**, 1973 (1884).
- 56 M. SCHMIDT, Jahresber. **1890**, 481.
- 57 G. B. FANKPORTER, Americ. Journ. Pharm. **85**, 53 (1913).
- 58 J. LAURENT, Ann. Chim. Phys. (6) **13**, 174 (1888).
- 59 C. D. HARNES, Ber. **35**, 3264 (1902);
F. W. SEMMLER u. K. G. JONAS, ibid. **46**, 1566 (1913).
- 60 A. BERKENHEIM, ibid. **25**, 686 (1892).
- 61 O. WALLACH, Ann. **49**, 228 (1887).
- 62a L. RUZICKA, Ueber Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe
S. 46, 1923 Berlin.
b ———, ibid. S. 7.
- 63 J. DUPONT u. L. LARANGE, Berichte die Firma Roure-Bertrand Fils, **1911**, April, 8;
V. FARNASER, Helv. Chim. Acta **2**, 182 (1919);
L. RUZICKA, ibid. **6**, 492 (1923);
—— u. E. CADAYE, ibid. **8**, 259 (1925);
—— u. M. LIGUORI, ibid. **15**, 3 (1932);
—— u. W. FISCHER, ibid. **17**, 533 (1934).
- 64 K. NISHIDA u. H. UETA, Bull. Agric. Chem. Soc. Japan **11**, 489 (1935).
- 65 W. J. BLAKIE, Jour. Soc. Chem. Ind. **49**, 26 T (1930).
- 66 O. WALLACH, Ann. **275**, 106 (1893); **291**, 361 (1896); **356**, 243 (1907).

- 67 O. WALLACH, *ibid.* **239**, 33 (1887); **286**, 130 (1895); **360**, 29 (1908).
68 K. NISHIDA u. H. UOTA, *Bull. Agric. Chem. Soc. Japan* **12**, 308 (1936).
69 O. WALLACH, *Ann.* **360**, 102 (1908).
70 F. W. SEMMLER u. F. RISSE, *Ber.* **45**, 3301 (1912).
71 A. KLAGES, *ibid.* **38**, 1969 (1905).
72 L. RUZICKA u. H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta* **6**, 833 (1923).
73 J. THIELE, *Ann.* **306**, 96, 97, 176, 201 (1899); **308**, 333 (1899); **314**, 296 (1901); **342**, 205 (1905);
— u. P. JEDL, *Ber.* **35**, 2320 (1902).
74 C. CRAEDE u. C. GLASER, *Ann.* **163**, 353 (1872).
75 L. LUCUS, *Ber.* **21**, 2510 (1888);
C. LIEBERMANN u. L. SPIEGEL, *ibid.* **22**, 135 (1889); **23**, 1143 (1890).
76 T. H. EASTERFIELD u. G. BAGLEY, *Journ. Chem. Soc.* **85**, 1238 (1904).
77 W. MARKOWNIKOFF, *Journ. prak. Chem.* (2) **46**, 104 (1892); **49**, 409 (1894); *Ber.* **30**, 1214, 1225 (1897);
P. SADATIER, *ibid.* **44**, 1986 (1911);
H. MEYER, *Lehrbuch d. org.-chem. Methodik* 4 Aufl. Bd. I S. 530, 1108. Berlin 1922.
78 R. WILLSTÄTTER u. E. WALDSCHMIDT-LEIZ, *Ber.* **54**, 113 (1921).
79 L. RUZICKA u. E. A. RUDOLPH, *Helv. Chim. Acta* **10**, 915 (1927).
80 O. DIELS, W. GÄDKE u. P. KÖRNING, *Ann.* **459**, 1 (1922);
— u. A. KARSTENS, *Ber.* **60**, 2323 (1927).
81 A. VESTERBURG, *Ber.* **36**, 4200 (1903).
82 P. CURIE, *Chem. News* **30**, 189 (1874);
Aktiengesellschaft f. Chemische Industrie in Rheinau, D. R. P. 43802 (1887).
83 W. KELDE, *Ber.* **11**, 2174 (1878).
84 E. BAMEBERGER u. S. C. HILKER, *Ann.* **229**, 102 (1885);
P. FORTNER, *Monatsh f. Chem.* **25**, 452 (1904);
P. LUX, *ibid.* **29**, 763 (1908).
85 J. E. BUCHER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32**, 374 (1910).
86 L. RUZICKA, H. HÜSLI u. L. EDMANN, *Helv. Chim. Acta* **17**, 442 (1934).
87 R. D. HAWORTH u. C. R. MAVIN, *Journ. Chem. Soc.* **1932**, 2717.
88 T. W. BAKER, *Natural Terpenes* 1930, London;
J. L. SIMONSEN, *The Terpens* Bd. I, 1931; Bd. II, 1932, Cambridge.
89 L. RUZICKA, G. B. R. de GRAAFF u. J. R. HOSKING, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 233 (1931).
90 A. EKSTRAND, *Journ. prak. Chem.* (2) **43**, 428 (1891);
R. WEISSGERBER u. O. KRUBER, *Ber.* **52**, 346 (1919).
91 J. SCHREIBER, *Ann.* **172**, 98 (1874).
92 O. ASCHAN, *Ber.* **55**, 2945 (1922).
93 J. DEBOURG, *Chem. Zentr.* (I) **1928**, 341.
94 W. SCHULZE, *Ann.* **359**, 132 (1908).
95 L. RUZICKA u. FR. BALAS, *Ann.* **460**, 202 (1932).
96 F. W. SEMMLER, *Ber.* **25**, 3349 (1892); **33**, 276 (1900);
— u. F. LIAO, *ibid.* **50**, 1286 (1917).
97 O. DIELS u. E. ABDERHALDEN, *Ber.* **36**, 3177 (1903);
A. WINDAUS, *Arch. d. Pharm.* **246**, 143 (1908).
98 HOOBEN-WEYL, *Die Methoden der organischen Chemie* 2 Aufl. Bd. III. S. 271.
99 C. HARRIES, *Ber.* **45**, 936 (1912); *Ann.* **390**, 235 (1912).

- 100 E. MOLINARI, Ber. **41**, 2782 (1908);
 — u. P. FENAROLI, ibid. **41**, 2785 („).
- 101 DUCLAUX, Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 289 (1874).
- 102 L. RUZICKA u. M. STOLL, Helv. Chim. Acta **7**, 84 (1924).
- 103 — u. J. MEYER, ibid. **4**, 505 (1921).
- 104 —, — u. MINGAZZINI, ibid. **5**, 345 (1922).
- 105 — u. E. A. RUDOLPH, Diss. Zürich **1925**, 77.
- 106 J. L. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. **117**, 570 (1920);
 — u. M. G. RAU, ibid. **123**, 549 (1923); **1928**, 259; **1929**, 305.
- 107 —, ibid. **119**, 1644 (1920); **121**, 2292 (1922);
 L. RUZICKA, Helv. Chim. Acta **15**, 957 (1932).
- 108 F. W. SEMMLER, Ber. **33**, 1464 (1900);
 O. WALLACH, Ann. **350**, 168 (1906); **356**, 206 (1907); Ber. **40**, 596 (1907).
- 109 F. W. SEMMLER u. H. STENZEL, Ber. **47**, 2555 (1914).
- 110 G. G. HENDERSON, W. McNAB u. J. M. ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. **1926**, 3077;
 L. RUZICKA u. M. STOLL, Helv. Chim. Acta **6**, 846 (1923);
 — u. G. THOMAN, ibid. **18**, 355 (1935).