



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis des Friedelins und des Fichtelits

Author(s):

Perold, Guido

Publication Date:

1949

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096557> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Beitrag zur Kenntnis des Friedelins und des Fichtelits

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

GUIDO PEROLD

(D.Sc.)

von Pretoria, Südafrika

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

1949

Buchdruckerei Emil Rüegg & Co., Konradstraße 20, Zürich 5

ständigen Ring ist, so ist das Keton (XXI) gleichfalls eine tetracyclische gesättigte Verbindung mit der Ketogruppe in dem jetzt neu vorliegenden endständigen Ring. Es war sodann von Interesse, zu untersuchen, ob diese Verbindung abgebaut werden könnte.

Obwohl Chromsäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur das Keton (XXI) praktisch nicht angreift, führt dieses Reagenz in siedender Eisessiglösung in geringer Ausbeute zu einer Disäure der Zusammensetzung $C_{22}H_{36}O_4$ (XXXIII), die sich Tetranitromethan gegenüber gesättigt verhält und im Hochvakuum bei 236° unter Gasentwicklung eine farblose Schmelze ergibt, die nach dem Abkühlen erstarrt und dann bei $160\text{--}164^{\circ}$ schmilzt.

Zusammenfassung

Das Friedelin wurde zum tetracyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{42}$ abgebaut und dieser dehydriert. Aus den Dehydrierungsprodukten wurden folgende Verbindungen isoliert: ein völlig gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{44}$, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{36}$, das 1, 2, 5, 6-Tetramethyl-naphthalin und ein Chrysenderivat $C_{21}H_{18}$.

Das Friedelin wurde über das nor-Friedelen-disäure-anhydrid zu einem tetracyclischen Keton $C_{25}H_{42}O$ abgebaut und dieses zu einer tricyclischen Disäure oxydiert.

Verschiedene neue Abbauprodukte des Friedelins wurden hergestellt und untersucht.

Experimenteller Teil²⁸⁾

Oxydation von Friedelin mit Selendioxyd

5,0 g Friedelin²⁹⁾, 8,0 g Selendioxyd und 70 cm³ Dioxan wurden in einem Bombenrohr unter 20 mm Druck eingeschmolzen und während 16 Stunden im Bombenofen bei $170\text{--}175^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen herrschte im Rohr nur schwacher Ueberdruck. Das Rohr wurde geöffnet und die rote Lösung vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, mit Dioxan

²⁸⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden, wenn nicht anders angegeben, in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt.

Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Die U. V. Spektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²⁹⁾ Das Friedelin wurde nach den Vorschriften von Drake und Mitarbeiter (Am. Soc. 57, 1570 [1935]) sowie nach Ringnes (Dissertation ETH Zürich [1945]) gewonnen.

Wie zu erwarten war, enthielt dieses Produkt ein Gemisch von stereoisomeren Kohlenwasserstoffen. Wenn die Annahme erlaubt ist, daß bei den beschriebenen Umsetzungen die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 12 unverändert bleibt, so sind in dem synthetischen Produkt vier stereoisomere Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{28}$ (XII), durch die verschiedenen Konfigurationen der beiden Kohlenstoffatome C_1 und C_{11} bedingt, zu erwarten.

Bei der Auftrennung des erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches von spezifischer Drehung $[\alpha]_D = +21^\circ$ durch wiederholte Adsorption an viel Aluminiumoxyd wurden neben geringer Menge eines vollständig hydrierten, flüssigen Kohlenwasserstoffes $C_{19}H_{34}$, $[\alpha]_D = -5^\circ$ ²⁸⁾ drei Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{28}$ erhalten, die sich durch ihre Elutionsmaxima und spezifische Drehungen voneinander unterscheiden. Es waren dies ein flüssiger Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$, $[\alpha]_D = +50^\circ$, ein kristallisierter und optisch praktisch inaktiver Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$, $[\alpha]_D = +0,5^\circ$ vom Schmelzpunkt $80,5^\circ$ und ein flüssiger Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$, $[\alpha]_D = +11^\circ$. Es ist somit anscheinend gelungen, durch Chromatographie eine Trennung der stereoisomeren Kohlenwasserstoffe zu erreichen.

Der spezifischen Drehung zufolge dürfte der synthetische Kohlenwasserstoff (XII), $[\alpha]_D = +50^\circ$, mit dem aus dem Fichtelit erhaltenen Benzolderivat $C_{19}H_{28}$ (V), $[\alpha]_D = +53^\circ$, identisch sein. Da jedoch aus dem synthetischen Produkt ein kristallisiertes Dinitroderivat nicht erhalten werden konnte, wurden die Infrarotspektren der beiden Präparate aufgenommen. Es stellte sich dabei heraus, daß die beiden Infrarotspektren sehr ähnlich, aber nicht identisch sind. Inwiefern dies darauf hinweist, daß das synthetische Präparat wohl dem Benzolderivat (V) entspricht, aber nur in nicht genügend reiner Form aus dem Gemisch der stereoisomeren Verbindungen isoliert wurde, oder daß die zwei Verbindungen tatsächlich verschieden sind, dürfte durch eine Wiederholung der Versuche in größerem Maßstab entschieden werden.

Zusammenfassung

Durch partielle Dehydrierung mit Palladium-Kohle wurde das Fichtelit zum Benzolderivat $C_{19}H_{28}$ (V) und Naphthalinderivat $C_{19}H_{26}$ (VI) umgewandelt. Anschließend wurden Versuche unternommen, ausgehend von Abietinsäure (I) die Verbindung (V) auf teilsynthetischem Wege herzustellen.

Es wurde gezeigt, daß im Dehydrofichtelit von Bamberger zur Hauptsache ein Gemisch von Fichtelit und einem Naphthalinderivat unbekannter Konstitution vorliegt.

²⁸⁾ Das U. V.-Spektrum ergab praktisch kein Absorptionsmaximum bis zu $220\text{ m}\mu$. $\log \epsilon = 2,8$ (Endabsorption).