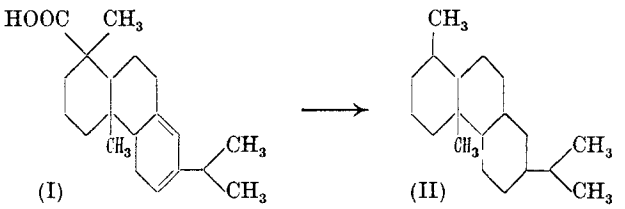
74. Polyterpene und Polyterpenoide XCVI[1]). Zur Konstitution des Fichtelits

von **L. Ruzicka** und **E. Waldmann.**

(30. III. 35.)

Für den fossilen Kohlenwasserstoff Fichtelit hatte man früher die Bruttoformel $C_{18}H_{32}$ angenommen und denselben, ohne irgendeinen anderen Anhaltspunkt als den formellen Zusammenhang mit Reten $C_{18}H_{18}$, als Perhydro-reten bezeichnet. *Ruzicka, Balas* und *Schinz*[2]) konnten aus Fichtelit durch Dehydrierung mit Schwefel Reten gewinnen und somit die Verwandtschaft der beiden Kohlenwasserstoffe experimentell beweisen. Bei dieser Gelegenheit wurde darauf hingewiesen, dass auch die Formel $C_{19}H_{34}$ für Fichtelit in Erwägung gezogen werden müsse. Zwischen den beiden Formeln kann weder durch Elementaranalyse noch durch die bekannten physikalischen Daten entschieden werden, da die Unterschiede zwischen den betreffenden Zahlen innerhalb der Fehlerquellen der Methoden liegen.

Einer einwandfreien Unterscheidung zwischen diesen beiden Bruttoformeln des Fichtelits kommt deshalb ein besonderes Interesse zu, weil die kohlenstoffreichere auf eine Bildung des Fichtelits durch den Vertorfungsprozess aus Abietinsäure nach folgendem Schema hindeuten würde, wobei die Fichtenharzsäuren vom Typus der Abietinsäure (I)[3]) unter Hydrierung und Kohlendioxydabspaltung ein Dimethyl-isopropyl-perhydro-phenanthren (II) liefern würden:



Da wir kürzlich zeigen konnten[4]), dass bei der Dehydrierung der Abietinsäure mit Palladium-Kohle in etwa 90-proz. Rohausbeute Reten erhalten werden kann, wobei das nach der Gleichung

$$C_{20}H_{30}O_2 \longrightarrow C_{18}H_{18} + CH_4 + 4\,H_2 + CO_2$$

[1]) Helv. **18**, 434 (1935).
[2]) Helv. **6**, 692 (1923). Daselbst ist auch die ältere Literatur zusammengestellt.
[3]) Helv. **16**, 169 (1932).
[4]) Helv. **16**, 847 (1933).

geforderte Verhältnis von 1 Vol. Methan zu 4 Vol. Wasserstoff bei der Analyse der abgespaltenen Gase tatsächlich bestätigt wurde, wandten wir jetzt diese Dehydrierungsmethode auch bei Fichtelit an. Wenn nämlich Fichtelit ein Perhydro-reten wäre, so hätten nach der Gleichung

$$C_{18}H_{32} \longrightarrow C_{18}H_{18} + 7\,H_2 \qquad \text{(Gleichung 1)}$$

die bei der Dehydrierung abgespaltenen Gase ganz aus Wasserstoff bestehen müssen. Würde dagegen Fichtelit der Formel II entsprechen, so folgt aus der Dehydrierungsgleichung

$$C_{19}H_{34} \longrightarrow C_{18}H_{18} + CH_4 + 6\,H_2 \qquad \text{(Gleichung 2)}$$

die Abspaltung von 1 Vol. Methan auf 6 Vol. Wasserstoff.

Zur Entscheidung wurden 0,74 g Fichtelit[1]) vom Smp. 46° 4 Stunden mit 0,5 g 10-proz. Palladium-Kohle in einer geeigneten Apparatur[2]) von 330° bis 370° (gemessen im Metallbade) erhitzt. Schon nach einer Stunde waren über 400 cm³ Gas abgespalten. Nach 4 Stunden war das Volumen der Gase konstant bei etwa 480 cm³ (20°, 730 mm). Es sind dies etwa 90% der nach den obigen Gleichungen 1 und 2 zu erwartenden Gasmenge. Eine Gasanalyse ergab das Verhältnis von 7,9 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Methan. Das aus dem Rückstand durch Auskochen mit Äther gewonnene Dehydrierungsprodukt wog 0,55 g und erstarrte vollständig (Rohausbeute an Reten fast 85%). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte leicht reines Reten vom Smp. 99° erhalten werden. Zur sicheren Charakterisierung wurde daraus das Chinon und das Chinoxalin hergestellt und als identisch mit den entsprechenden Retenderivaten befunden.

Es besteht also danach kaum ein Zweifel, dass dem Fichtelit die Formel $C_{19}H_{34}$ eines Dimethyl-isopropyl-perhydrophenanthrens zukommen muss, wobei nur die Lage der bei der Dehydrierung abgespaltenen Methylgruppe ungewiss bleibt, und vorläufig entsprechend der Formel II angenommen werden soll.

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

---

[1]) Über die Provenienz des von uns benützten Fichtelits vergleiche Helv. **6**, 692 (1923).

[2]) Vgl. die Beschreibung eines solchen bei *Waldmann*, Diss. E. T. H. Zürich 1935, 44, Figur 1.