

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen, die in sämtlichen Ringen des tetracyclischen Triterpens Euphadienol durchgeführt wurden, zusammenfassend dargestellt. Während bis heute nur einzelne isolierte Bezirke der Molekel in Partialformeln dargestellt werden konnten, ist es nun möglich, die Anordnung von 29 der insgesamt 30 Kohlenstoffatome des Euphadienols an Hand einer nahezu vollständigen Konstitutionsformel II zu diskutieren.

Ferner konnten in dieser Arbeit Anhaltspunkte über die Natur der Isomerie zwischen dem Euphadienol und dem weitgehend aufgeklärten Lanostadienol (XXIX) gewonnen werden.

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

222. Fluorenacene und Fluorenaphene. Synthesen in der Indeno-Fluorenreihe¹⁾.

III. Exo-cis-Fluorenaphen (Indeno-(2',1':3,4)-fluoren

von Werner Deuschel.

(25. VI. 52.)

Von den 5 möglichen, isomeren Indeno-fluorenen konnten bisher 4 eindeutig synthetisiert werden²⁾. Zur Synthese des noch verbleibenden exo-cis-Fluorenaphens (Indeno-(2',1':3,4)-fluoren, VII) war bereits ein Weg zum Aufbau seines Ringgerüsts in der Darstellung des Dibenzyl-tetrahydro-phtalsäureanhydrids (V) von *Strauss*³⁾ vorgezeichnet. Es wird dabei vom Inden (I) ausgegangen, das durch Bromierung und Verknüpfung des entstehenden Tribromids II sowie Reduktion zum 1,1'-Diindenyl (IV) führt. Addition von Maleinsäureanhydrid ergibt dann V.

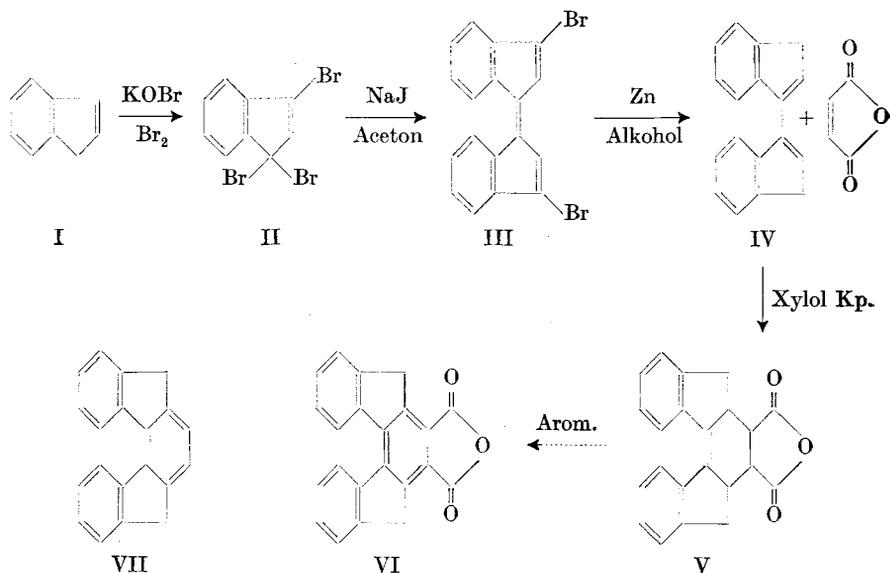
Bei der Wiederholung der Synthese in grösserem Masstab ergab sich, dass das Dibromid III leicht zersetzlich ist und weder umkristallisiert noch bei erhöhter Temperatur getrocknet werden darf. Die Reduktion von III zum Dien IV verlief unbefriedigend, so dass aus 150 g Inden nur 12 g (ungef. 8%) IV erhalten wurden. Die Diensynthese gelingt gut und führt zum Isomerengemisch von V, das in

¹⁾ II. Mitteilung, *Helv.* **34**, 2403 (1951).

²⁾ Siehe vorhergehende Mitteilungen.

³⁾ *F. Strauss*, *B.* **63**, 1870 (1930); **66**, 1847 (1933).

Form hellgelber Nadeln vom Smp. 255–265° (Zers.)¹⁾ anfällt. Bei längerer Einwirkung höhersiedender Lösungsmittel steigt der Smp. unter Umständen bis zu demjenigen des höherschmelzenden Isomeren von 300–302°.



Die Aromatisierung von V macht wider Erwarten grosse Schwierigkeiten. Sie wurde mit Schwefel, Selen, Selendioxyd, Kaliumeisen-(III)-cyanid und Palladiumkohle in der Schmelze und in hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen versucht, ohne zum *exo-cis*-Fluorenapthen-dicarbonsäure-(10,11)-anhydrid (VI) zu führen. Es entstehen entweder unbrauchbare Verharzungsprodukte oder V wird unverändert zurückgewonnen. Destilliert man das Anhydrid V über Zinkstaub bei 400° oder über Palladiumkohle bei 360°, so ergibt sich ein Kohlenwasserstoff vom Smp. 140–142°, dem auf Grund seiner Entstehung aus V die Konstitution vom *exo-cis*-Fluorenapthen (VII) zugeschrieben werden muss.

Exo-cis-Fluorenapthen (VII): a) Durch Destillation über Zn-Staub: 1 g Dibenzylentetrahydro-phthalsäureanhydrid (V) wird mit 5 g Zn-Staub innig gemischt und im Röhrchen in 5 Portionen über je weitere 2 g Zn-Staub bei 400–410° Blocktemperatur und 180–200 Torr langsam destilliert. Das übergangende, gelbe Öl erstarrt zu einer gelben Kristallmasse. Diese wird in Petroläther aufgenommen und über 50 g Al₂O₃ filtriert. Die ersten 50 cm³ werden verworfen und die weiteren 300 cm³ eingedampft. Aus wenig siedendem Petroläther umkristallisiert, ergeben sich farblose Nadeln, die sich zu fett glänzenden Blättchen zusammenlagern. Smp. 138–141°. Nach zweimaliger Sublimation bei 130 bis 135° Blocktemperatur und 5·10⁻³ Torr schmelzen sie bei 140–142°.

¹⁾ Die Smp. sind korrigiert.

b) Durch Destillation über Palladiumkohle: 100 mg V werden bei 230—240° und 130 Torr im H₂-Strom (2 Blasen pro Sek.) während 10 Std. über 1 g 5-proz. Pd-Kohle, auf 360° geheizt, sublimiert. Es ergeben sich 55 mg gelbes, kristallines Sublimat vom Smp. 125—130°. Dieses wird wie unter a) gereinigt: farblose Nadeln vom Smp. 140—142°, ohne Depression mit dem Produkt aus a).

6,040 mg Subst. gaben 20,890 mg CO₂ und 3,120 mg H₂O
 C₂₀H₁₄ (254,3) Ber. C 94,45 H 5,55% Gef. C 94,38 H 5,78%

Herrn Prof. Dr. *H. de Diesbach* möchte ich für die Grosszügigkeit bestens danken, die mir gestattete, diese Untersuchungen in seinen Laboratorien auszuführen. Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. *L. Chardonens* zu grossem Dank für sein stetes Interesse an den gesamten Arbeiten verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs C₂₀H₁₄ aus Dibenzyl-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (V) beschrieben, der als exocis-Fluorenaphen (Indeno-(2',1':3,4)-fluoren, VII) angesprochen wird.

Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

223. Spaltung von DL-3,4-Dioxyphenylalanin in die optischen Antipoden

von **K. Vogler** und **H. Baumgartner**.

(28. VI. 52.)

L-3,4-Dioxyphenylalanin (DOPA) ist 1913 von *Torquato Torquati*¹⁾ in den sog. „Saubohnen“ (*Vicia faba*) entdeckt und im gleichen Jahre von *M. Guggenheim*²⁾ in seiner Konstitution aufgeklärt worden.

Das künstlich hergestellte, optisch inaktive Produkt lag zur Zeit der Entdeckung der Aminosäure bereits vor³⁾ und ist seither nach verschiedenen Methoden synthetisiert worden⁴⁾.

Für die präparative Darstellung der optisch aktiven Aminosäure sind bis jetzt in der Literatur keine wirklich ergiebigen Methoden beschrieben worden.

Die Isolierung von L-3,4-Dioxyphenylalanin aus *Vicia faba* nach *H. Carter*⁵⁾ ist inolge der grossen Luftempfindlichkeit der freien Aminosäure und des unterschiedlichen

¹⁾ Arch. di farmacol. sperimentale **15**, 308 (1913).

²⁾ Z. physiol. Ch. **88**, 276 (1913).

³⁾ *C. Funk*, Soc. **99**, 554 (1911).

⁴⁾ *Fromherz & Hermanns*, Z. physiol. Ch. **91**, 194 (1914); *K. Hirai*, Bioch. Z. **114**, 67 (1921); *Harington & McCarteney*, Biochem. J. **21**, 852 (1927); *R. H. Barry, A. M. Matlocks & W. H. Hartung*, Am. Soc. **70**, 693 (1948).

⁵⁾ Biochem. Prep. Vol. **1**, 25 (1949).