

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Säurekatalysierte Reaktionen an Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin*

Summary

The acid-catalysed reactions of cryptoxanthin and isocryptoxanthin in 0,01 N HCl in chloroform are being investigated. In O₂-free medium two major products have been isolated: dehydro-retro-carotene and a mono-dehydro-carotene. The reaction is found to be influenced by oxygen and unidentified oxydation products are formed.

Einleitung

Über die säurekatalysierte Reaktion an Carotinoiden sind eine Reihe von Arbeiten erschienen^{1, 2, 3, 4}. Die Reaktion wird zum Teil als Nachweisreaktion für funktionelle Gruppen verwendet (Hydroxylgruppen, Epoxygruppen). Es fehlen bis heute klare Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, da die experimentellen Daten häufig nicht übereinstimmen und die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Lösungsmittel zusätzliche Unklarheiten schafft. So beschreiben verschiedene Arbeitsgruppen die Abspaltung von allylständigen OH-Gruppen in Chloroform/HCl 0,01-n als eine spezifische Reaktion, die als Nachweis für diese Gruppen verwendet werden kann. Demgegenüber konnten wir klar zeigen, daß auch bei nicht-allylischen OH-Gruppen eine Reaktion eintritt. Um klare Vorstellungen über den Reaktionsverlauf zu gewinnen, untersuchten wir möglichst einfach gebaute Carotinoide. Als erstes bearbeiteten wir Kryptoxanthin, welches eine nicht-allylische, und Isokryptoxanthin, welches eine allylische OH-Gruppe trägt.

Der Einfluß des Sauerstoffes auf die säurekatalysierte Reaktion

Enthält das Lösungsmittel Sauerstoff, so entsteht bei der säurekatalysierten Reaktion bei allen untersuchten Carotinoiden eine Anzahl von zum Teil instabilen Oxydationsprodukten. Dabei spielt der Sauerstoff im überstehenden Gasraum keine maßgebende Rolle. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Lösungsmittel reagiert selbst das β -Carotin, welches als säurestabil angesehen wird, und zeigt nach zwei Stunden auf dem Dünnschichtchromatogramm bereits rund zehn Zonen. Diese Zahl erhöht sich bei längerer Reaktionsdauer noch beträchtlich. Die Oxydationsvorgänge spielen sich nur bei gleichzeitiger An-

wesenheit von Säure und Sauerstoff ab. Die Abhängigkeit der Reaktion vom Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels ist insofern von Bedeutung, als sich zeigt, daß sich neben der eigentlichen säurekatalytischen Reaktion eine säurekatalysierte Oxydation abspielen kann. Führt man aber den Versuch im sauerstofffreien, säurehaltigen Lösungsmittel durch, so erscheint nach der gleichen Reaktionszeit nur eine Zone, die dem *cis-trans*-Isomerenmischgemisch entspricht, während im neutralen Lösungsmittel keine Isomerisierung eintritt.

Wir beschränkten uns in der Folge auf die Untersuchung der Reaktion in sauerstofffreien Lösungsmitteln.

Die säurekatalysierte Reaktion von Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin in Chloroform/HCl 0,01-n

Kristallisiertes Kryptoxanthin und Isokryptoxanthin wurden in Chloroform/HCl 0,01-n unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur umgesetzt. Bei Kryptoxanthin beträgt der Umsatz in 60 min etwa 60%, bei Isokryptoxanthin in 15 min 100%. Die Trennung erfolgte dünn-schichtchromatographisch auf Aluminiumoxyd G, wobei als Laufmittel Petroläther verwendet wurde. Es zeigte sich folgendes Chromatogramm:

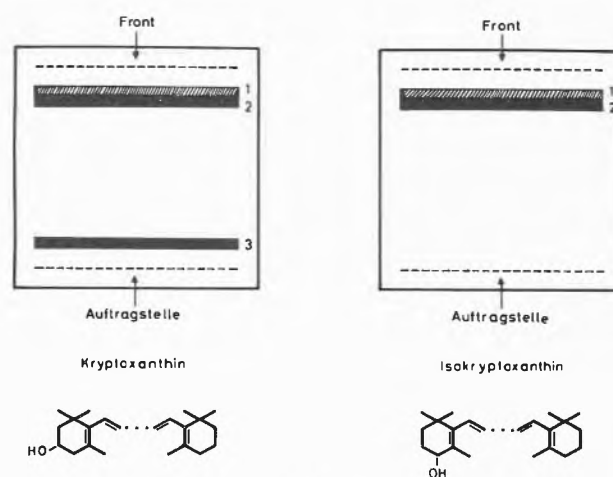


Abb.1

Zone 1: Es handelt sich um ein Monodehydro-carotin vom α - oder β -Typ. Die weiteren Untersuchungen zur Strukturabklärung sind zur Zeit im Gang.

Zone 2: Hier handelt es sich bei beiden Reaktionen um Dehydro-retro-carotin.

* Eingegangen am 9. April 1968.

¹ P. KARRER et al., *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 445.

² L. ZECHMEISTER, *Fortschr. org. Naturstoffe* 15 (1958) 31.

³ E. C. GROB and R. P. PFLUGSHAUPT, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1592.

⁴ E. C. GROB and R. P. PFLUGSHAUPT, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 930.



Abb.2. Dehydro-retro-carotin

UV-Spektrum (Abb.3): Die Maxima der eluierten Zone liegen in Hexan bei 441, 464, 494 nm, die des kristallisierten Produktes bei 442, 466, 495 nm. Es handelt sich somit bei dieser Zone um das *cis-trans*-Isomergleichgewicht des Dehydro-retro-carotins. Aus dem Isomergemisch konnte säulenchromatographisch die *all-trans*-Form mit den Maxima 470, 499 nm isoliert werden⁵.

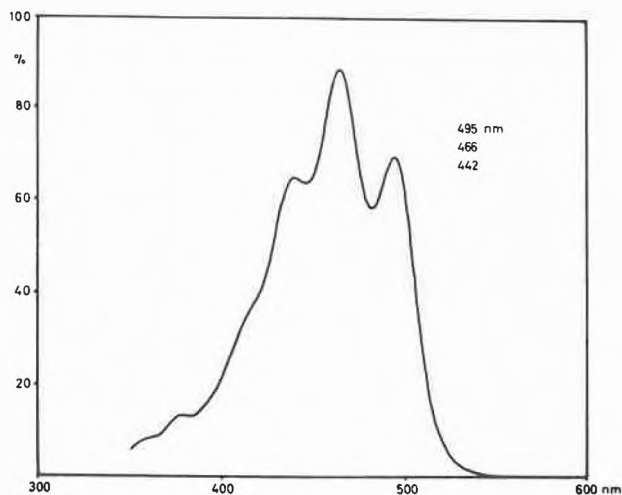


Abb.3

⁵ L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5341.

IR-Spektrum (Abb.4): Das Dublett bei 955 und 977 cm^{-1} bestätigt die Retrostruktur. Das von ISLER⁶ publizierte Spektrum weicht in den Intensitätsverhältnissen etwas ab.

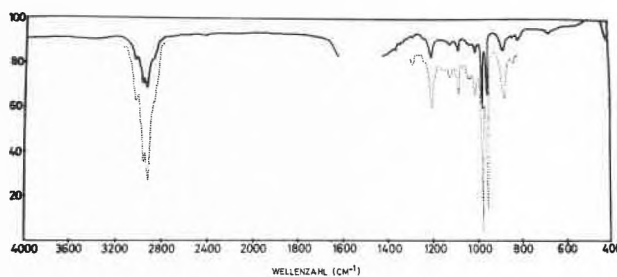


Abb.4

Zone 3: Sie enthält das nicht umgesetzte Kryptoxanthin. Die Maxima im UV-Spektrum liegen bei 445, 472 nm. Auch hier zeigt sich eine Abweichung gegenüber der als Ausgangsmaterial eingesetzten *all-trans*-Form, deren Maxima bei 452, 480 nm liegen. Dies zeigt, daß auch das Kryptoxanthin unter der Einwirkung der Säure isomerisiert wird.

Der Firma F. Hoffmann-La-Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

E. C. GROB, B. BRUNNER und H. PFANDER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Länggäßstraße 7

⁶ O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 454.

Indole Alkaloids. XVIII: 19-Oxoconopharyngine from *Conopharyngia jollyana**

In previous communications^{1,2} we reported the isolation of some indole alkaloids of the Iboga and Corynanthe types from the bark of *Conopharyngia jollyana* STAPF (Apocynaceae).

We now wish to report the isolation and structural determination of 19-oxoconopharyngine [IV]: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ ($M = 412$ by mass spectrometry); m.p. 284–286 °C (uncorr., from ethyl acetate); $[\alpha]_{20}^D = -48 \pm 2^\circ\text{C}$ (chloroform, $c = 0,3$); $R_f = 0,32$ (Kieselgel G, ethyl acetate, voacangine: 0,74).

Chromatography of the constituents of fraction ID¹ which have a partition coefficient $K = 0$ in the solvent system chloroform-McIlvaine buffer pH 2,2 afforded, by elution with ethyl acetate, crystalline and homogeneous 19-oxoconopharyngine [IV] (0,01% w/w on the dry bark).

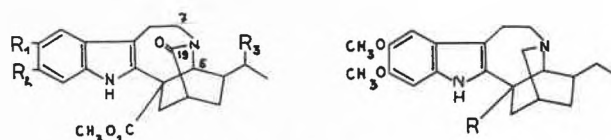


Fig. 1

- | | | | |
|-------|--|------|----------------------------|
| [I] | $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$ | [V] | $R = \text{COOCH}_3$ |
| [II] | $R_1 = R_2 = \text{H}; R_3 = \text{OH}$ | [VI] | $R = \text{CH}_2\text{OH}$ |
| [III] | $R_1 = \text{OCH}_3; R_2 = R_3 = \text{H}$ | | |
| [IV] | $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3; R_3 = \text{H}$ | | |

Physical data support either structure IV or the corresponding 7-oxo isomer.

The compound is non basic (HCl in methylcellosolve-water 80 : 20).

The UV spectrum is indicative of an indole derivative ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 225 [$\log \epsilon$ 4.40] and 304 nm [4.02]).

The IR spectrum (KBr) suggests the presence of a saturated ester (1745 and 1735 cm^{-1}), a lactam function (1680 and 1660 cm^{-1}) and a 1,2,4,5-tetrasubstituted benzene ring (860 and 840 cm^{-1}). The absorption be-

* Received April 9, 1968.

¹ C. HOOTELE, R. LEVY, M. KAISIN, J. PECHER and R. H. MARTIN, *Bull. Soc. Chim.* 76 (1967) 300.

² C. HOOTELE, J. PECHER, U. RENNER and R. H. MARTIN, *Chimia* 21 (1967) 133.

tween 1500 and 1400 cm^{-1} is reminiscent of the corresponding region in the IR spectrum of conopharyngine [V].

The NMR spectrum (CDCl_3 ; TMS = 0) essentially shows a triplet (3H; $J = 6$ cps) centered at 0.97 p.p.m. (ethyl side chain), a singlet (3H) at 3.69 p.p.m. (COOCH_3), two singlets (3H + 3H) at 3.79 and 3.69 p.p.m. (2 aromatic OCH_3), two singlets (1H + 1H) at 6.75 and 6.91 p.p.m. (2 *p*-aromatic H) and a broad signal (1H) at 8.2 p.p.m. (N_αH).

Moreover, a two protons complex signal consisting of a sharp singlet ($\text{C}_5\text{-H}$) emerging from a broad multiplet appears at about 4.5 p.p.m. as observed in the case of 19-oxovoacangine³ [III].

The conopharyngine type skeleton is confirmed by the fact that reduction of the isolated compound by LiAlH_4 afforded conopharyngol [VI] identical (IR, MS, R_f in different solvent systems) with a sample obtained in the same conditions from conopharyngine [V].

Decarbomethoxylation of the new oxoconopharyngine (saponification followed by decarboxylation in aqueous hydrochloric acid) afforded the corresponding oxoibogaline derivative, m.p. 253–254°C (uncorr.; from chloroform), $M = 354$ (by mass spectrometry), whose IR spectrum (KBr) shows the presence of a lactam function (1630 cm^{-1}) but no more ester absorption.

As previously reported,⁴ the lactam group of this type of compounds survives drastic basic or acid hydrolysis conditions.

The position of the carbonyl group in the ibogaline derivative is established by reduction with LiAlD_4 which afforded ibogaline-19- d_2 [VIII a]. The location of the deuterium atoms in this compound results from the comparison of the mass spectra of ibogaline [VIII] and dideuterioibogaline with those of ibogaine [IX] and ibogaine-19- d_2 [IX a] of established structure.^{4, 5}

Exactly the same shifts are observed in the two groups of spectra; it follows that the oxoibogaline obtained by decarbomethoxylation is correctly represented by [VII] and therefore that the oxoconopharyngine isolated from *C. jollyana* is 19-oxoconopharyngine [IV].

Two related compounds were isolated in an amorphous state and in very minute amount from the same

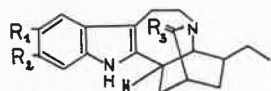


Fig. 2

[VII]	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{O}$
[VIII]	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{H}_2$
[VIII a]	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{D}_2$
[IX]	$R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}_2$
[IX a]	$R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{D}_2$

³ G. B. GUISE, E. RITCHIE and W. C. TAYLOR, *Austral. J. Chem.* 18 (1965) 1279.

⁴ M. F. BARTLETT, D. F. DICKEL and W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 126.

⁵ K. BIEMANN and M. SPITELLER-FRIEDMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4806.

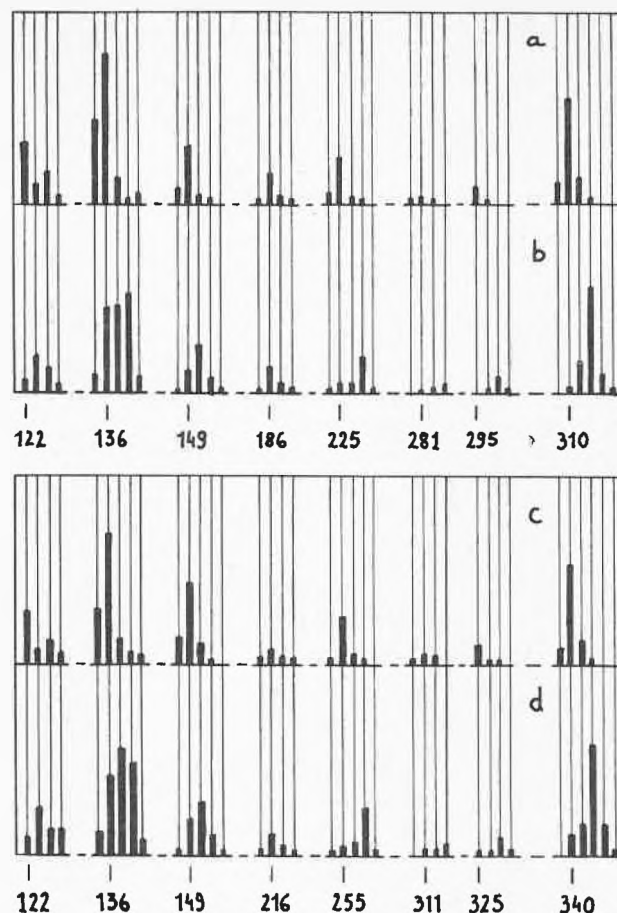


Fig. 3. Partial mass spectra of: a) ibogaine⁵ [IX]; b) ibogaine-19- d_2 ⁵ [IX a]; c) ibogaline [VIII]; d) ibogaline-19- d_2 [VIII a]

species. On the basis of their physical properties and by comparison with IV, it clearly appears that they are 19-oxoconaridine [I] ($M = 352$ by mass spectrometry), $R_f = 0.45$ (Kieselgel G, ethyl acetate, voacangine: 0.74) and 20-hydroxy-19-oxoconaridine [II] ($M = 368$ by mass spectrometry), $R_f = 0.10$ (as above).⁷

Compounds such as [I], [II] and [IV] may result from an enzymatic oxidative pathway in the plant;⁸ however, in view of the known ease of oxidation³ of the Iboga type alkaloids, it is possible they are but artefacts.

Aknowledgments

The authors are much indebted to Professor R. H. MARTIN for his stimulating interest. They also wish to thank the «Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective» for financial support and the «Fonds National de la Recherche Scientifique» for the award of a fellowship to one of them (C. H.).

C. HOOTELE and J. PECHER

Organic Chemistry Department, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F. D. Roosevelt, Brussels 5 (Belgium)

⁶ W. I. TAYLOR, *Lloydia* 27 (1964) 368.

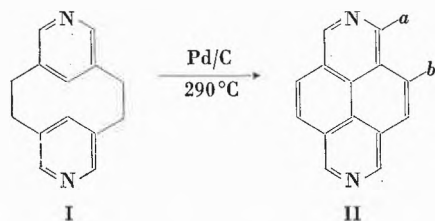
⁷ C. HOOTELE, Ph. D. Thesis, Brussels 1967.

2,7-Diazapyren*

Summary

[2.2](3,5)Pyridinophane is dehydrogenated to 2,7-diazapyrene in 30% yield when heated with palladium-charcoal. The structure of the new ring system was confirmed by NMR-, UV- and mass spectra analyses.

Die bis heute bekannten Diazapyrene¹⁻⁴ enthalten die N-Atome in 4,5-, 4,9- oder 4,10-Stellung der Pyrenmolekel. Das von uns kürzlich beschriebene [2.2](3,5)Pyridinophan⁵ (I) bot die Möglichkeit, über eine Dehydrierungsreaktion zu dem noch unbekanntem 2,7-Diazapyren (II) zu gelangen. [2.2]Metacyclophan und [2.2]-(2,7)Naphthalinophan, welche in ihrem sterischen Aufbau eine sehr große Ähnlichkeit mit unserem Pyridinophan I zeigen, konnten von BAKER *et al.*⁶ durch Dehydrierung mit Pd/C bei höherer Temperatur in Pyren bzw. Coronen übergeführt werden.



Es hat sich nun gezeigt, daß sich das Pyridinophan I in Triäthylenglykol mit Pd/C (30prozentig) bei 290°C zu 2,7-Diazapyren (II) dehydrieren läßt. II kann aus dem Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, Camag Akt. II, neutral) durch Eluieren mit Benzol abgetrennt werden. Die Verbindung kristallisiert aus Hexan in schwach gelben Nadelchen. Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates wird vorteilhaft im Hochvakuum sublimiert, wobei das Diazapyren in blaßgelben Kristallen vom Smp. 304–306°C anfällt (Ausbeute 30%). Das neue Ringsystem fluoresziert fest und in Lösung veilchenfarbig. Die angenehmen Struktur wird durch Elementaranalyse (für C₁₄H₈N₂ ber. C 82,33 H 3,95 N 13,72%; gef. C 82,20 H 3,83 N 13,86%), UV-, NMR- und Massenspektren bestätigt. In Äthanol bildet sich ein intensiv gelb gefärbtes Pikrat (Smp. 281–282°C; für C₂₀H₁₁N₅O₇ ber. N 16,2%; gef. N 16,4%).

Das Molekulargewicht der neuen Verbindung wird durch das Massenspektrum, welches einen intensiven Molekül-Ionenpeak bei der berechneten Massenzahl m/e 204 zeigt, sichergestellt. Als typische Fragmente aus

dem Zerfall der substituierten Pyridinringe sind m/e 177 (M–HCN) und m/e 150 (M–2HCN) beobachtbar. Auch M–H (m/e 203) scheint unter Abspaltung von HCN weiter zu zerfallen (m/e 176, metastabiler Peak bei m/e 152,6).

Das UV-Spektrum des 2,7-Diazapyrens zeigt eine unverkennbare Ähnlichkeit mit demjenigen des Pyrens (vgl. Tabelle 1). Die Maxima der p-Bande stimmen bei den zwei Verbindungen recht gut überein. Eine merkliche Veränderung erfährt die Struktur der langwelligen α -Bande. Hier bewirkt die Einführung der zwei N-Atome neben der Rotverschiebung eine auffallende Verstärkung der Intensitäten. 2,7-Diazapyren zeigt bei Zimmertemperatur im Bereiche von 250 bis 280 nm (β -Bande) keine Maxima.

Tabelle 1. UV-Spektrum von 2,7-Diazapyren (Äthanol) und Pyren (Äthanol/Methanol)

Pyren*		2,7-Diazapyren	
λ_{\max} (nm)	log ϵ	λ_{\max} (nm)	log ϵ
371,5	2,40	387	4,13
362,0	2,60	381**	3,88
356,0	2,71	366	3,97
351,5	2,82	346	3,93
333,5	4,71	331	4,61
318,0	4,47	317	4,47
305,0	4,06	303	4,18
292,0	3,62	291	4,04
272,0	4,67		
261,5	4,40		
251,0	4,04		
241,0	4,90	245	4,43
230,5	4,62	230	4,69

* Vgl. E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2, S. 116 (1964), und *Spectrochim. Acta* 4 (1950) 118.

** Inflexion.

2,7-Diazapyren zeigt ein außerordentlich einfaches NMR-Spektrum. Da praktisch keine Kopplung zwischen dem a - und dem b -Proton stattfindet, erhält man nur zwei scharfe Singlette für je vier Protonen. In Deuteriochloroform bei 100 MHz (τ_{MS} als interne Referenzsubstanz) aufgenommen, erhielten wir für die chemische Verschiebung folgende Werte:

	H _a	H _b
δ (in p. p. m.)	9,40	8,06

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und H. HOLZRICHTER

Forschungslaboratorien der STBA Aktiengesellschaft,
Basel, Farbstoffabteilung

Institut für organische Chemie der Universität Bern

* Eingegangen am 19. April 1968.

¹ A. E. S. FAIRFULL *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1952, 4700.

² MICHAEL J. S. DEWAR *et al.*, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1757.

³ G. M. BADGER und W. F. H. SASSE, *J. Chem. Soc.* 1957, 4.

⁴ B. COFFIN und R. F. ROBBINS, *J. Chem. Soc.* 1965, 3379.

⁵ W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia* 21 (1967) 509.

⁶ *J. Chem. Soc.* 1951, 1114 und 1118.

9,10;9',10';9'',10''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan*

Summary

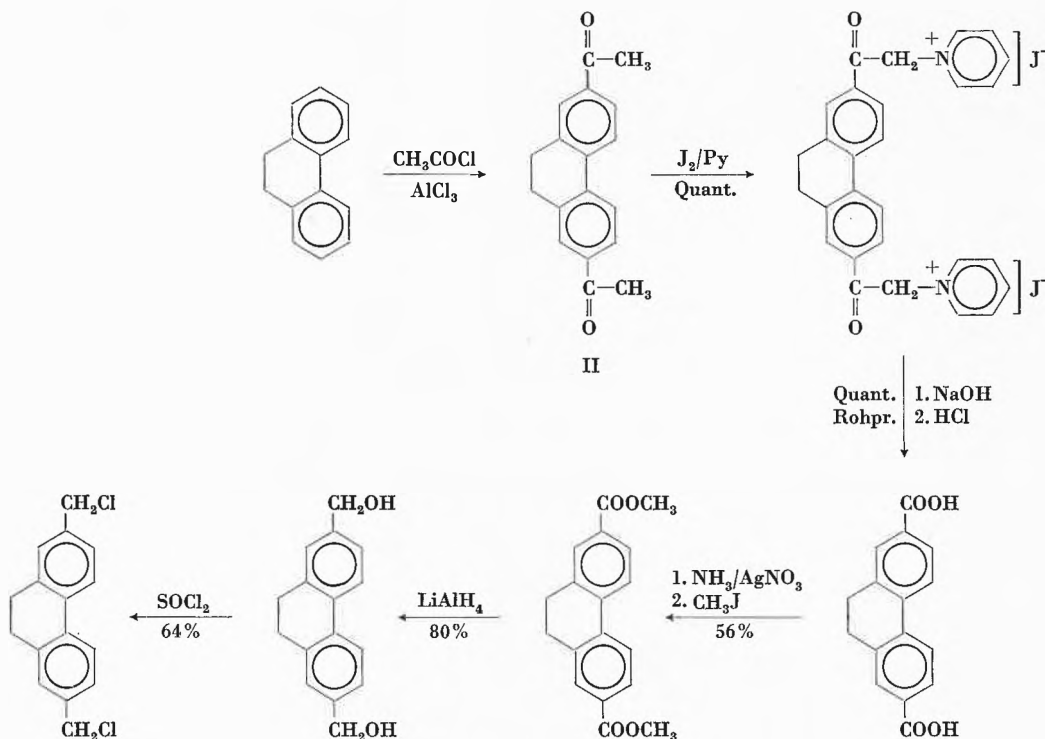
Starting from 2,7-diacetyl-9,10-dihydrophenanthrene, 2,7-dichloromethyl-9,10-dihydrophenanthrene was synthesized through a serie of new compounds. The chromatographic separation of the crude product resulting from a modified Wurtz reaction with the dichloromethyl compound led to the isolation of 9,10;9',10';9'',10''-hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane, the structure of which was confirmed by mass and NMR spectroscopy.

Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger Ringsysteme¹ für die Reihe der Phenanthrenophane als potentielle Zwischenprodukte interessiert. Für den Aufbau von [12]Coronaphen¹ wäre 9,10;9',10';9'',10''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan (I) von ganz besonderem Interesse.

Die erzielten Erfolge in der Anwendung der Wurtz-Reaktion und deren Varianten bei der Synthese höherer [2.2...]Metacyclophane² veranlaßte uns, diese Reaktion auch zur Darstellung von I einzusetzen. Als Ausgangsverbindung benötigten wir ein disubstituiertes Phenanthren

threnerivat mit gesicherter 2,7-Stellung der Substituenten. Da sich die in der Literatur beschriebene³, für Friedel-Crafts-Reaktionen anormale Substitution von 9,10-Dihydrophenanthren in 3-Stellung bei der direkten Chlormethylierung auch in anderen Lösungsmitteln bestätigte, schlugen wir einen längeren, doch sicheren Syntheseweg ein, indem wir, wie in Schema 1 gezeigt, vom bekannten 2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren⁴ (II) ausgingen.

Der Beweis für die Stellung der beiden Substituenten in II stützt sich u. a. auf die schon in früheren Arbeiten^{5,6} beschriebene Monosubstitution in 2-Stellung bei der Acetylierung von 9,10-Dihydrophenanthren. Wir haben die ältere Beweisführung^{7,8} ergänzt, indem wir die aus II gewonnene Dichlorverbindung in zwei Stufen in das bekannte 2,7-Dimethylphenanthren^{9,10} überführten (vgl. Schema 2). Andererseits erhielten wir dieselbe Verbindung vom Smp. 101–102°C aus 2,7-Dimethylphenanthrenchinon¹¹ durch Reduktion in einer Zn/ZnCl₂/NaCl-Schmelze (Mischschmelzpunkt, identische R_f-Werte).



Schema 1

* Eingegangen am 19. April 1968.

¹ R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

² K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1978.

³ J. W. COOK und R. W. G. PRESTON, *J. Chem. Soc.* 1944, 553.

⁴ N. P. BUU-HOÏ *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 1667.

⁵ A. BURGER und E. MOSETTIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2731.

⁶ A. BURGER und E. MOSETTIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 1857.

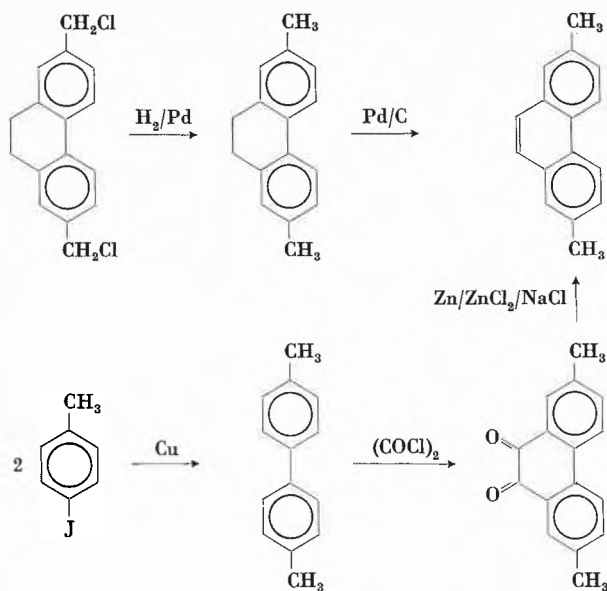
⁷ A. WERNER, *Ann. Chem.* 321 (1902) 248.

⁸ R. ANSCHÜTZ und G. SCHULZ, *Chem. Ber.* 9 (1876) 1404.

⁹ R. D. HAWORTH *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1934, 454.

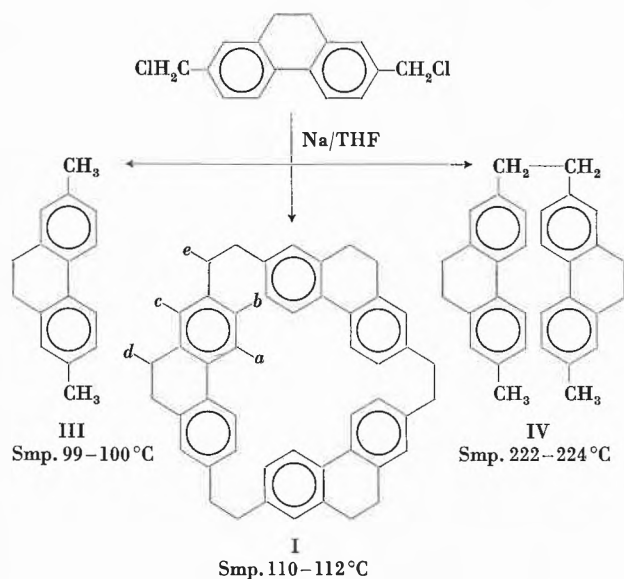
¹⁰ M. S. NEWMANN und P. ZEELLEN, *Ohio J. Sci.* 65/4 (1965) 187.

¹¹ C. LIEBERMANN, *Chem. Ber.* 44 (1911) 1453.



Schema 2

Die Reaktion von 2,7-Dichlormethyl-9,10-dihydrophenanthren mit Na nach der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN¹² ergab ein sehr uneinheitliches Rohprodukt. Durch säulenchromatographische Auftrennung ließen sich bisher die drei Verbindungen I, III und IV in reiner Form isolieren. Massenspektrometrisch konnte auch die Anwesenheit höherer Systeme, insbesondere von Verbindungen mit vier Dihydrophenanthreneinheiten, nachgewiesen werden. Die Reindarstellung solcher Präparate ist noch im Gange.



Eine Bildung von offenkettigen Verbindungen mit endständigen Methylgruppen bei solchen Zyklisierungsreaktionen ist schon von anderen Autoren beobachtet worden¹³. Die Struktur von III und IV wurde durch massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung (Molekül-Ionenpeaks bei m/e 208 bzw. m/e 414) und das NMR-Spektrum gesichert.

Das erwartete Molekulargewicht von 618 wird im sehr linienarmen Massenspektrum von I durch den intensiven Molekül-Ionenpeak bestätigt. Der M^{++} -Peak tritt deutlich bei 309 hervor, mit dem zugehörigen Isotopenpeak bei 309,5. Bemerkenswert sind die durch thermische Dehydrierung von I hervorgerufenen Signale. Bei einer Tiegeltemperatur von 225°C erscheinen bereits die Ionen mit den Massenzahlen m/e 616 (M-2H) und m/e 614 (M-4H).

Das Kernresonanzspektrum lieferte eine weitere Bestätigung der vermuteten Struktur von I. Die Methylenprotonen (H_d) der 9,10-Stellung und die aliphatisch gebundenen Protonen der Brücken (H_e) geben Anlaß zur Ausbildung von zwei scharfen, gleich hohen Singulett bei δ 2,89 und 2,44 p. p. m. Im Bereiche der aromatischen Protonen erscheint ein Spektrum, welches man dem ABM-Typus zuordnen kann, wobei die Konstanten für die *ortho*-, *para*- und *meta*-Kopplung $J_{AB} = 8,0$ Hz, $J_{AM} \cong 0$ Hz und $J_{BM} = 2,0$ Hz betragen. Die Lage der NMR-Signale von I ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen* der Protonen in Hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophan; Spektrum aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p. p. m.)

H_a	7,33	Schwerpunkt des Dubletts
H_b	6,75	Schwerpunkt des Quadrupletts
H_c	6,45	Schwerpunkt des Dubletts
H_d	2,89	Singulett
H_e	2,44	Singulett

* Die Integrationen stehen in vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Zuordnung.

Die Resultate der Cyclodehydrierung von I und [2.2.2](2,7)Phenanthrenophantrien werden Inhalt einer nächsten Publikation sein.

Die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit werden in einer ausführlichen Publikation in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und R. PAIONI

Forschungslaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft,
Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

¹² E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber.* 90 (1957) 543.

¹³ W. BAKER et al., *J. Chem. Soc.* 1951, 1118.