

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung eines weiteren tetracyclischen Acetoxydiketons $C_{24}H_{36}O_4$ (XV) aus Lanostadienol beschrieben. Dieses neue, relativ leicht zugängliche Abbauprodukt enthält im Ring A einen Acetat-Rest und in den Ringen C und D je eine Ketogruppe. Die Verbindung XV ist für die weitere Konstitutionsaufklärung des Lanostadienols besonders gut geeignet.

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

69. Zur Kenntnis der Triterpene.

171. Mitteilung¹⁾.

Über Euphorbadienol

von Christian Vogel, O. Jeger und L. Ruzicka.

(25. I. 52.)

Eine kürzlich erschienene Arbeit von *J. B. Barbour, F. L. Warren & D. A. Wood*²⁾ über Euphorbadienol (Euphorbol) veranlasst uns, unsere noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen bekanntzugeben.

Das zweifach ungesättigte Euphorbadienol, für welches von *G. T. Newbold & F. S. Spring*³⁾ die Bruttoformel $C_{30}H_{50}O$ vorgeschlagen wurde, kommt gemeinsam mit dem eingehender untersuchten Isomeren Euphadienol (Euphol) im Harz verschiedener Euphorbiaceen vor. Die beiden Verbindungen wurden bisher lediglich chromatographisch in befriedigender Weise getrennt und so in reiner Form isoliert³⁾. Wir haben nun gefunden, dass man die beiden Alkohole auch auf einem weiteren Wege trennen kann, indem man durch Oxydation ihres Gemisches das Gemisch der entsprechenden Ketone herstellt und aus diesem das in Methylenchlorid-Methanol schwerer lösliche Euphadienon durch Kristallisation gewinnt⁴⁾. Aus den Mutterlaugen lässt sich dann mühelos das Euphorbadienon (I) in guter Ausbeute isolieren.

Das Euphorbadienon, welches durch ein Semicarbazon charakterisiert wurde, weist im IR.-Absorptionsspektrum (Fig. A, Kurve 1)⁵⁾

¹⁾ 170. Mitt., *Helv.* **35**, 503 (1952).

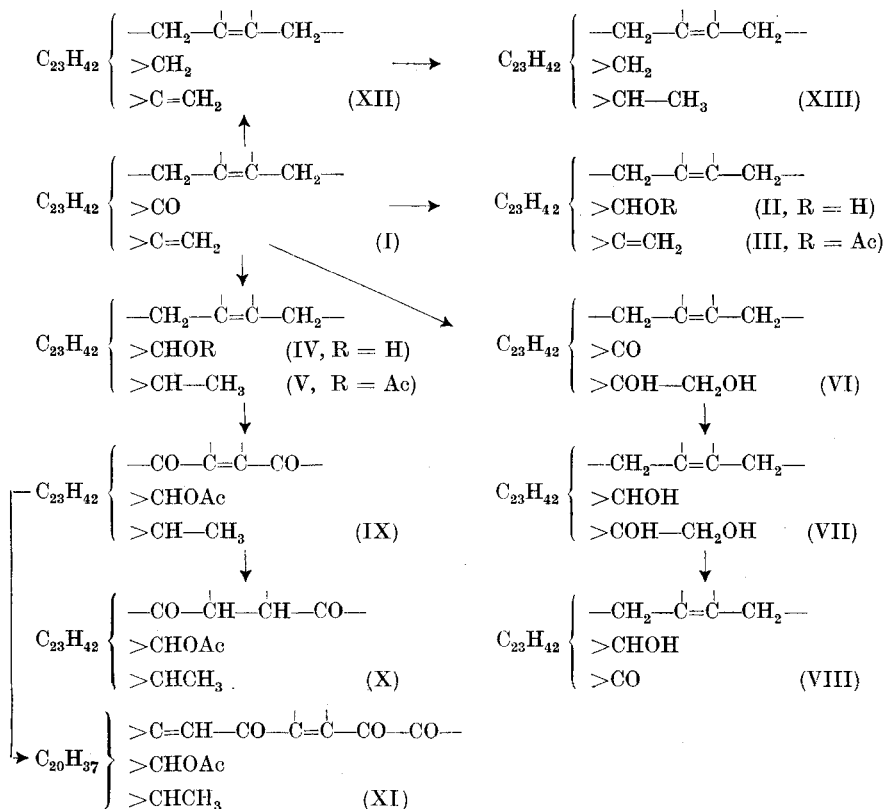
²⁾ *Soc.* **1951**, 2537, vgl. auch *J. B. Barbour, R. N. E. Bennett & F. L. Warren, Soc.* **1951**, 2540.

³⁾ *Soc.* **1944**, 249.

⁴⁾ Wir werden darüber eingehend in einer später folgenden Abhandlung von *K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, O. Jeger & L. Ruzicka* berichten.

⁵⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden von *Hrn. A. Hübscher* in Nujol-Paste mit einem *Baird* „double beam“-Spektrographen aufgenommen. *Hrn. P.-D. Dr. Hs. H. Günthard* danken wir für die Interpretation dieser Spektren.

bei 892 cm^{-1} und 1642 cm^{-1} zwei starke Banden auf, die das Vorliegen einer $\text{CH}_2=\text{C}<$ -Gruppe wahrscheinlich machen. Zur gleichen Schlussfolgerung gelangten auch kürzlich anhand des IR.-Absorptionsspektrums des Euphorbadienol-acetates *G. Dupont, M. Julia & W. R. Wragg*¹⁾. Das IR.-Spektrum des Ketons (I) gibt keine Auskunft über die zweite Doppelbindung dieser Verbindung, erlaubt aber eine Aussage über die Carbonyl-Gruppe. Die stark ausgeprägte Bande bei 1704 cm^{-1} kommt sehr häufig bei Sechsring-Ketogruppen vor.



Die Umsetzung des Euphorbadienons mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung und die katalytische Hydrierung mit Platin-Katalysator in Eisessiglösung verlaufen sterisch einheitlich. Im ersten Fall bildet sich das Euphorbadienol (II), welches mit Acetanhydrid-Pyridin in das bekannte Euphorbadienol-acetat (III) übergeführt wurde. Das so erhaltene Acetat war identisch mit einem uns von Dr. W. R. Wragg in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Präparat. Bei der katalytischen Hydrierung des Euphorbadienons wurde die Carbonyl-Gruppe reduziert und die hydrierbare

¹⁾ Bl. 1951, 643.

Doppelbindung abgesättigt. Die Konstanten des so gewonnenen Euphorbenols (IV) und seines Acetates V stimmen befriedigend mit den Literaturangaben¹⁾ überein. Im IR.-Absorptionsspektrum des Euphorbenol-acetates (Fig. A, Kurve 2) erkennt man lediglich zwei charakteristische Banden bei 1250 cm^{-1} und 1742 cm^{-1} , die dem Acetatrest entsprechen. Dagegen treten hier die Banden bei 892 cm^{-1} und 1642 cm^{-1} nicht mehr auf, woraus zu schliessen ist, dass die hydrierbare Doppelbindung in der oben erwähnten $\text{CH}_2=\text{C}<$ -Gruppe vorliegt.

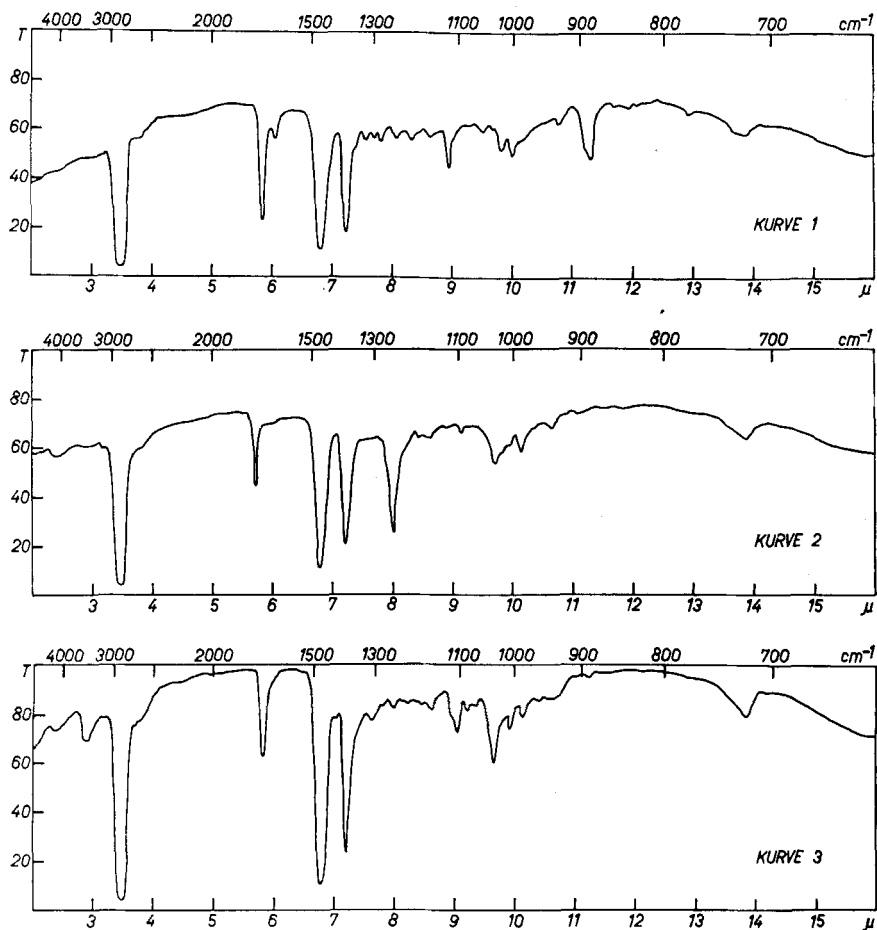


Fig. A.

Kurve 1: Euphorbadienon (I).

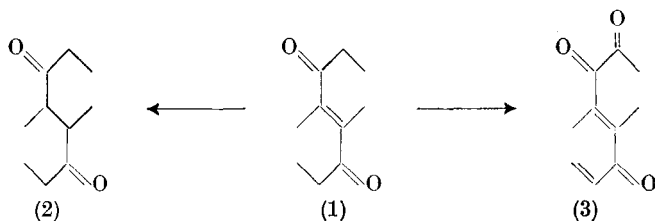
Kurve 2: Euphorbenol-acetat (V).

Kurve 3: Nor-euphorbenolon (VIII).

¹⁾ G. T. Newbold & F. S. Spring, Soc. 1944, 249; J. B. Barbour, F. L. Warren & D. A. Wood, Soc. 1951, 2537.

In der Folge wurde die Lage dieser reaktionsfähigeren Doppelbindung näher untersucht. Bei der Oxydation des Euphorbadienons mit Osmiumtetroxyd bildete sich das Dioxy-keton (VI). Damit die IR.-Spektren der Produkte der späteren Glykolspaltung leichter interpretiert werden konnten, wurde dieses Dioxy-keton mit Lithiumaluminiumhydrid zu Euphorbentriol (VII) reduziert und dieses Umwandlungsprodukt mit Blei(IV)-acetat abgebaut. Dabei entstand Formaldehyd, der in Form seines Dimedon-Derivates erfasst wurde, und das Nor-euphorbenolon (VIII). Es ist noch unbekannt, ob die Methylen-Gruppe des Euphorbadienols und damit auch die Ketogruppe im Abbauprodukt Nor-euphorbenolon an einen Ring oder an eine Seitenkette gebunden sind. Die im IR.-Absorptionsspektrum des Nor-euphorbenolons (Fig. A, Kurve 3) bei 1715 cm^{-1} (stark) und 1160 cm^{-1} (schwach) auftretenden Banden sind mit der Annahme eines CH_3CO -Restes vereinbar, können aber gleichfalls von einem anderen aliphatischen Keton herrühren. Sollte das erstere zutreffen, so würde im Euphorbadienol die Gruppierung $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ vorliegen.

Über die Lage der nichthydrierbaren Doppelbindung gibt die Behandlung des Euphorbenol-acetates (V) mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 45° Auskunft. Dabei bildete sich ein Oxydationsprodukt $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$, welches im UV. ein Absorptionsmaximum bei $272\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,93$) aufweist (Fig. B, Kurve 1)¹). Dieses Maximum ist, wie bereits mehrmals gezeigt wurde²), für transoide En-1,4-dione (Vgl. 1) typisch.



Es ist daher die Annahme der Teilformel IX für Acetoxy-euphorbendion plausibel. Bei der Reduktion dieser Verbindung mit Zink in Eisessiglösung liess sich erwartungsgemäss die im Euphorbenol nicht hydrierbare Doppelbindung absättigen, wobei das Acetoxy-euphorbandion (X) entstand (vgl. 2). Schliesslich wurde noch das Acetoxy-euphorbendion (IX) mit Selendioxyd in Eisessig oxydiert. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich nach chromatographischer Reinigung eine Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5$ isolieren, welche im UV. ein Ab-

¹) Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²) W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **33**, 1893 (1950); H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach & O. Jeger, *Helv.* **34**, 2106 (1951).

sorptionsmaximum bei $282\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,85$) aufweist (Fig. B, Kurve 2). Anhand unserer Erfahrungen, die bei analoger Behandlung des Acetoxy-lanostendions gemacht wurden, nehmen wir an, dass hier das Acetoxy-euphorbadien-trion (XI) mit der Gruppierung (3) vorliegt.

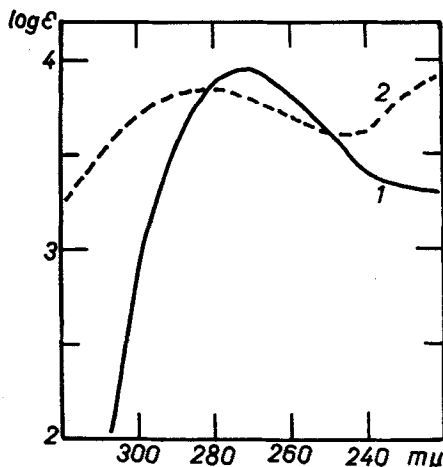


Fig. B.

Kurve 1: Acetoxy-euphorbendion (IX).

Kurve 2: Acetoxy-euphorbadien-trion (XI).

Die Diskussion der IR.-Absorptionsspektren der Verbindungen IX, X und XI ergibt folgendes:

Die im IR.-Spektrum des Acetoxy-euphorbendions (IX) (Fig. C, Kurve 1) in der 1700-cm^{-1} -Region beobachtbaren Banden bei 1733 und 1675 cm^{-1} (mit Schulter bei 1665 cm^{-1}) dürften mit der Acetoxy-Gruppe und der Gruppierung (1) zusammenhängen. Das IR.-Spektrum des Acetoxy-euphorbandions (X) (Fig. C, Kurve 2) weist auf eine Acetoxy-Gruppe (1735 und 1242 cm^{-1}) und eine Keton-Gruppierung (sehr starke Bande bei 1695 cm^{-1} mit Schulter bei 1703 cm^{-1}) hin, die mit der Annahme einer in 2 Sechsringen enthaltenen 1,4-Diketo-Gruppierung (2) vereinbar ist. Schliesslich zeigt das IR.-Spektrum des Dien-trions XI (Fig. C, Kurve 3) in der 1700-cm^{-1} -Region bei 1736 cm^{-1} den Acetat-Rest und bei 1684 , 1662 , 1633 , 1615 und 1581 cm^{-1} Banden, die mit der Gruppierung (3) verträglich sind.

Von Interesse ist die Feststellung, dass zwischen den oben besprochenen IR.-Absorptionsspektren und denjenigen der isomeren Oxydationsprodukte der Euphadienol-Reihe¹⁾ eine weitgehende Ähnlichkeit, sogar in der $700\text{--}1200\text{-cm}^{-1}$ -Region besteht. Daher drängt sich die Vermutung auf, dass sich die beiden isomeren Reihen lediglich durch eine verschiedene Konfiguration in den Seitenketten voneinander unterscheiden können.

Die bisherigen Ergebnisse deuteten auf strukturelle Zusammenhänge des Euphorbadienols mit den isomeren tetracyclischen sekundären Alkoholen Lanostadienol²⁾ und Euphadienol¹⁾ sowie mit der tetracyclischen Elemadienolsäure³⁾ hin. Wir haben daher zum Vergleich

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von K. Christen & M. Dünnenberger.

²⁾ W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **35**, 66 (1952).

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von Y. Mazur.

des Kohlenstoffgerüsts von Euphorbadienol mit denjenigen der angeführten, eingehender untersuchten Verbindungen die Kohlenwasserstoffe Euphorbadien (XII) und sein Hydrierungsprodukt Euphorben (XIII) bereitet. Letztere Verbindung, welche bei 85,5–86,5° schmilzt und eine spez. Drehung von $\pm 0^\circ$ (in Chloroform) aufweist, war mit keinem der bekannten tetracyclischen Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{52}$ identisch.

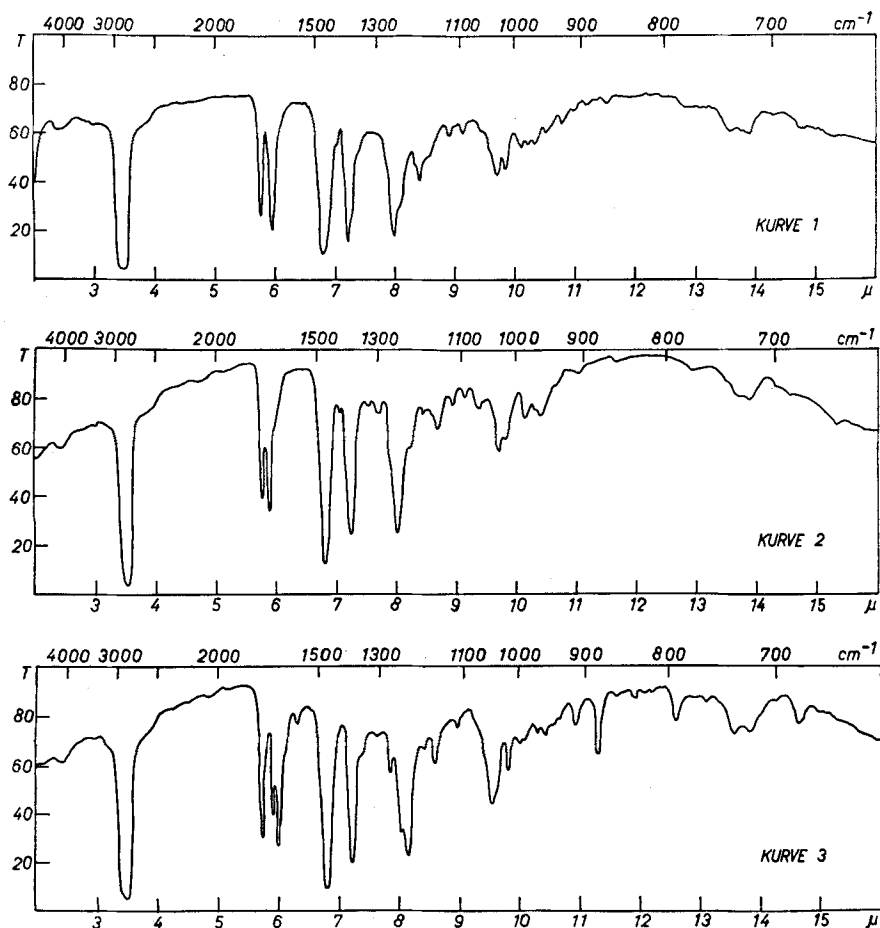


Fig. C.

Kurve 1: Acetoxy-euphorbendion (IX).

Kurve 2: Acetoxy-euphorbandion (X).

Kurve 3: Acetoxy-euphorbadienon (XI).

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Euphorbadienon (I). Aus den Mutterlaugen von der Oxydation von 60 g „Euphorbon“ mit Natriumdichromat und Schwefelsäure²⁾ wurden durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol 4,3 g lange Nadeln vom Smp. 83–84° erhalten, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch konstant bei 94,5–95,5° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem Euphadienon vom Smp. 117,5–118°³⁾ schmolz bei 70–74°. Zur Analyse gelangte ein fünfmal umkristallisiertes und 49 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknetes Präparat.

3,540 mg Subst. gaben 10,996 mg CO₂ und 3,606 mg H₂O
 C₃₀H₄₈O Ber. C 84,84 H 11,39% Gef. C 84,78 H 11,39%
 $[\alpha]_D = +25^{\circ}$ (c = 0,80)

Semicarbazon. 85 mg Semicarbazid-hydrochlorid wurden mit 200 mg Natriumacetat verrieben, in wenig Methanol aufgenommen und nach dem Filtrieren mit einer Lösung von 85 mg Euphorbadienon in 5 cm³ Methanol und wenig Methylenchlorid vereinigt. Über Nacht schieden sich Kristalle aus, die in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet wurden. Das Semicarbazon schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol konstant bei 230–231°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 17 Std. bei 115° getrocknet.

3,640 mg Subst. gaben 10,318 mg CO₂ und 3,553 mg H₂O
 C₃₁H₅₁ON₃ Ber. C 77,28 H 10,67% Gef. C 77,36 H 10,92%

Euphorbadienol (II). 198 mg Euphorbadienon (I) wurden in 10 cm³ abs. Äther gelöst und die Lösung vorsichtig zu einer Suspension von 205 mg Lithiumaluminiumhydrid in 25 cm³ abs. Äther zugetropft. Nach einstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde ½ Std. zum Sieden erhitzt. Vor der üblichen Aufarbeitung wurde tropfenweise mit 40 cm³ Wasser und 40 cm³ 2-n. Schwefelsäure versetzt. Es wurden 190 mg eines weissen Rohproduktes erhalten, das nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol in feinen verfilzten Nadeln vom Smp. 124,5–125° kristallisierte. Analysiert wurde eine im Hochvakuum 70 Std. bei 80° getrocknete Probe.

3,752 mg Subst. gaben 11,584 mg CO₂ und 3,995 mg H₂O
 C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81% Gef. C 84,26 H 11,92%
 $[\alpha]_D = -2^{\circ}$ (c = 1,11)

Euphorbadienol-acetat (III). 870 mg Euphorbadienol wurden in 5 cm³ Pyridin gelöst und über Nacht mit 5 cm³ Acetanhydrid bei Zimmertemperatur stehengelassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 872 mg Rohprodukt, das aus Methylenchlorid-Methanol in farblosen, glänzenden Plättchen kristallisierte. Nach fünfmaligem Umkristallisieren blieb der Smp. konstant bei 121–122°. Analysiert wurde ein 30 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknetes Präparat.

3,646 mg Subst. gaben 10,956 mg CO₂ und 3,630 mg H₂O
 C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18% Gef. C 82,00 H 11,14%
 $[\alpha]_D = \pm 0^{\circ}$ (c = 1,08)

Euphorbenol (IV). 214 mg Euphorbadienon wurden in 6 cm³ Essigester gelöst und zu einer vorhydrierten Suspension von 50 mg Platinoxyd-Katalysator in 6 cm³ Eisessig hinzugefügt. Bei der Hydrierung wurden 2 Mol. Wasserstoff verbraucht. Man filtrierte vom Platin ab und erhielt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 216 mg Rohprodukt. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol schmolzen die feinen,

¹⁾ Die Smp. sind korrigiert und in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

²⁾ Vgl. eine später folgende Abhandlung von K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, O. Jeger & L. Ruzicka.

³⁾ C. B. Roth & O. Jeger, Helv. 32, 1620 (1949).

verfilzten Nadeln bei 137–138°. Das Analysenpräparat wurde bei 130° im Hochvakuum sublimiert und vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,634 mg Subst. gaben 11,192 mg CO₂ und 3,964 mg H₂O
 C₃₀H₅₂O Ber. C 84,04 H 12,24% Gef. C 84,05 H 12,21%
 $[\alpha]_D = -2^\circ$ (c = 1,18)

Euphorbenol-acetat (V). 440 mg Euphorbenol wurden in 2,5 cm³ Pyridin gelöst und 40 Std. mit 2,5 cm³ Acetanhydrid bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (415 mg) kristallisierte aus Methylenchlorid-Methanol in Plättchen, die nach dreimaligem Umkristallisieren konstant bei 135–136,5° schmolzen. Zur Analyse gelangte ein sechsmal umkristallisiertes und 118 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknetes Präparat.

3,916 mg Subst. gaben 11,723 mg CO₂ und 3,987 mg H₂O
 C₃₂H₅₄O₂ Ber. C 81,64 H 11,56% Gef. C 81,70 H 11,39%
 $[\alpha]_D = \pm 0$ (c = 1,77)

Euphorbadien (XII). 479 mg Euphorbadienon wurden in 55 cm³ abs. Alkohol gelöst und nach Zugabe von 2,5 cm³ Hydrazinhydrat ½ Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde mit einer zweiten Lösung von 1,2 g Natrium in 17 cm³ abs. Alkohol vereinigt und das Reaktionsgemisch im Stahlbombenrohr 20 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in Petroläther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wurde das rohe Reaktionsprodukt in 100 cm³ Petroläther gelöst und durch 5 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert, wobei 427 mg farblose Substanz erhalten wurden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol zeigten die Kristalle, die eine gelb-braune Tetranitromethan-Reaktion ergaben, einen konstanten Smp. von 86–87°. Das Analysenpräparat wurde fünfmal umkristallisiert und 70 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,770 mg Subst. gaben 12,124 mg CO₂ und 4,150 mg H₂O
 C₃₀H₅₀ Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. C 87,76 H 12,32%
 $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (c = 0,99)

Euphorben (XIII). 321 mg Euphorbadien wurden in 40 cm³ Essigester gelöst und mit einem vorhydrierten Gemisch von 80 mg Platinoxid-Katalysator und 100 cm³ Essigester vereinigt. Es wurde während 17 Std. hydriert, wobei 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Man erhielt 315 mg farbloses Öl, das in 100 cm³ Petroläther gelöst und durch 32 g Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert wurde. 400 cm³ Petroläther eluierten 310 mg einer Substanz, die aus Methylenchlorid-Methanol in feinen Nadeln kristallisierte und nach sechsmaligem Umkristallisieren einen konstanten Smp. von 85,5–86,5° aufwies. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte einen Smp. von 73–76°. Das Analysenpräparat, das mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gab, wurde im Hochvakuum 50 Std. bei 60° getrocknet und vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,742 mg Subst. gaben 11,972 mg CO₂ und 4,266 mg H₂O
 C₃₀H₅₂ Ber. C 87,30 H 12,70% Gef. C 87,31 H 12,76%
 $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (c = 1,04)

Euphorbendiolen (VI). 1,105 g Euphorbadienon wurden in 30 cm³ trockenem Pyridin gelöst und die Lösung mit 0,8 g Osmiumtetroxyd versetzt, wobei sie sich dunkelbraun färbte. Nach 4 Tage Stehenlassen im Dunkeln wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 22 cm³ Benzol und 22 cm³ Äthanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 4,5 g Mannit und 4,5 g Kaliumhydroxyd in 22 cm³ Äthanol und 11 cm³ Wasser hinzugefügt und das Gemisch 6 Std. am Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,197 g eines gelblichen Öles, das durch eine Säule aus 40 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert wurde. 200 cm³ Äther eluierten 1,071 g farblose Substanz, die beim Bespritzen mit Petroläther kristallisierte (Smp. 135–137°). Nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther-Hexan zeigten die kurzen, zu Sternen ver-

einigten Nadeln einen konstanten Smp. von 139—140,5°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 72 Std. bei 80° getrocknet.

3,574 mg Subst. gaben 10,266 mg CO₂ und 3,531 mg H₂O
 C₃₀H₅₀O₃ Ber. C 78,55 H 10,99% Gef. C 78,38 H 11,06%
 $[\alpha]_D = +29^\circ$ (c = 1,32)

Euphorbentriol (VII). 456 mg Euphorbendiolen (VI) wurden in 23 cm³ abs. Äther gelöst und vorsichtig zu einer Suspension von 320 mg Lithiumaluminiumhydrid in 45 cm³ abs. Äther zugetropft. Das Reaktionsprodukt wurde ½ Std. am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit 90 cm³ Wasser und 90 cm³ 2-n. Schwefelsäure versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wurde das amorphe Rohprodukt (438 mg) in 100 cm³ Äther gelöst und durch 9 g Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert. 300 cm³ Äther eluierten 419 mg Substanz vom Smp. 185—187,5°, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äther-Hexan in feinen Nadeln vom konstanten Smp. 195—197° kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein 69 Std. bei 115° im Hochvakuum getrocknetes Präparat.

3,592 mg Subst. gaben 10,275 mg CO₂ und 3,677 mg H₂O
 C₃₀H₅₂O₃ Ber. C 78,20 H 11,38% Gef. C 78,06 H 11,45%
 $[\alpha]_D = -5^\circ$ (c = 1,28)

Nor-euphorbenolon (VIII). 262 mg Euphorbentriol (VII) vom Smp. 191—194° wurden in 6 cm³ Eisessig gelöst, in einem Claisen-Kolben mit einer Lösung von 300 mg Blei(IV)-acetat in 8 cm³ Eisessig versetzt und das Gemisch 5 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde dieses mit 2 cm³ Wasser versetzt und ca. 3 cm³ Essigsäure vorsichtig in ein eisgekühltes Kölbchen abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser verdünnt und wie üblich aufgearbeitet. Das gelbe, ölige Rohprodukt (239 mg) wurde in 50 cm³ Benzol gelöst und durch 7 g Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert, wobei 350 cm³ Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch ca. 200 mg einer Substanz vom Smp. 102—104,5° eluierten. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äther-Hexan und einmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol-Wasser schmolzen die langen verfilzten Nadeln konstant bei 124—125°. Das Analysenpräparat wurde 64 Std. im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 10,912 mg CO₂ und 3,623 mg H₂O
 C₂₈H₄₈O₂ Ber. C 81,25 H 11,29% Gef. C 80,74 H 10,99%
 $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (c = 0,64)

Nachweis von Formaldehyd. Das ca. 3 cm³ betragende Destillat von oben wurde mit einer Lösung von 100 mg Dimedon in 1,2 cm³ Alkohol versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Über Nacht schieden sich farblose Nadeln vom Smp. 186—187° aus. Nach Smp. und Mischprobe mit einem bei 186—187° schmelzenden Vergleichspräparat liegt der Dimedon-Formaldehyd vor.

Acetoxy-euphorbendion (IX). 330 mg Euphorbenol-acetat (V) wurden in 15 cm³ Eisessig und 2 cm³ Methylenchlorid-Methanol gelöst und während ¼ Std. tropfweise mit einer Lösung von 220 mg Chromtrioxyd in 2,5 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Std. auf 45° erhitzt und nach dem Erkalten 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der Zerstörung des überschüssigen Chromtrioxyds mit Methanol wurde fast bis zur Trockene eingedampft und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 316 mg eines neutralen, hellgelben Öles erhalten, das in 100 cm³ Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 9 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit 1600 cm³ Petroläther konnten 122 mg Substanz eluiert werden, die aus Methylenchlorid-Methanol in hellgelben Nadeln vom Smp. 165—166° kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmolz das Präparat konstant bei 166—166,5°. Analysiert wurde ein im Hochvakuum bei 155° sublimiertes Präparat.

3,730 mg Subst. gaben 10,586 mg CO₂ und 3,409 mg H₂O
 C₃₂H₅₀O₄ Ber. C 77,06 H 10,11% Gef. C 77,45 H 10,23%
 $[\alpha]_D = -29^\circ$ (c = 1,69)

Acetoxy-euphorbandion (X). 71 mg Acetoxy-euphorbandion (IX) wurden in 3 cm³ siedendem Eisessig gelöst und die Lösung portionenweise mit 71 mg Zinkstaub versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 20 Min. gekocht. Vor der üblichen Aufarbeitung wurde die erkaltete Lösung mit 3 cm³ Wasser versetzt. Das amorphe Rohprodukt (70 mg) wurde zur Reinigung vom Zinkstaub durch wenig Aluminiumoxyd filtriert. Aus Methylenchlorid-Methanol wurden farblose, glänzende Plättchen erhalten, die nach dreimaliger Umkristallisation konstant bei 231–233° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 70 Std. bei 115° im Hochvakuum getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben 10,523 mg CO₂ und 3,459 mg H₂O
 C₃₂H₅₂O₄ Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,58 H 10,32%
 $[\alpha]_D = -147^\circ$ (c = 0,61)

Acetoxy-euphorbadien-trion (XI). 240 mg Acetoxy-euphorbandion (IX) wurden in 2,4 cm³ Eisessig und 2,4 cm³ Acetanhydrid gelöst, die Lösung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von 240 mg Selenioxyd in 0,7 cm³ Wasser versetzt. Danach wurde 4 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 233 mg neutrales, gelbes Öl, das durch eine Säule von 7 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert wurde.

Frakt.	Lösungsmittel	Eluat	Smp.
1	100 cm ³ Petroläther	74 mg hellgelbe Krist.	126–127°
2	100 cm ³ Petroläther	34 mg hellgelbe Krist.	120–124°
3	100 cm ³ Petroläther	23 mg hellgelbe Krist.	209–211°
4	100 cm ³ Petroläther-Benzol (7:3)	61 mg gelbe Krist.	226–228°
5	100 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	20 mg gelbes Öl	

Fraktion 4 wurde aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Die gelben, verfilzten Nadeln schmolzen nach sechsmaligem Umkristallisieren konstant bei 230–231°. Das Analysenpräparat wurde 46 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben 10,136 mg CO₂ und 3,012 mg H₂O
 C₃₂H₄₆O₅ Ber. C 75,25 H 9,08% Gef. C 75,58 H 9,21%
 $[\alpha]_D = -46^\circ$ (c = 0,73)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Das Kohlenstoffgerüst des tetracyclischen sekundären Alkohols Euphorbadienol (C₃₀H₅₀O) ist verschieden von denjenigen der besser bekannten, isomeren Verbindungen Lanostadienol bzw. Euphadienol. Wie diese, besitzt das Euphorbadienol zwei Doppelbindungen, von denen die nichthydrierbare eine ähnliche Lage im Ringsystem wie in den oben erwähnten Isomeren einnehmen dürfte. Dagegen befindet sich die hydrierbare Doppelbindung in einer Methylengruppe, über deren Lage am Kohlenstoffgerüst noch nichts Genaueres ausgesagt werden kann.

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