

Oxydation des isomeren Acetoxy-lanostendions (XXIII) mit Chromtrioxyd. 300 mg Substanz wurden in 5 cm³ Methylenchlorid und 10 cm³ Eisessig fein suspendiert und dann 1 Std. bei 40° und 15 Std. bei Zimmertemperatur mit 300 mg Chromtrioxyd, gelöst in 5 cm³ 90-proz. Essigsäure, oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 220 mg Säuren, welche zuerst mit wenig Hexan bei Zimmertemperatur gewaschen und dann dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert wurden. Kleine, zu Rosetten vereinigte Blättchen vom unscharfen Smp. 223–230°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat.

3,742 mg Subst. gaben 9,768 mg CO₂ und 3,041 mg H₂O
 C₂₉H₄₄O₆ Ber. C 71,28 H 9,08% Gef. C 71,24 H 9,09%
 $[\alpha]_D = +58^\circ$ (c = 1,13)

Es liegt die Trisnor-acetoxy-lanostandion-säure (XXI) vor.

Der *Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester* (XVIII) wurde durch Veresterung der obigen Säure mit Diazomethan bereitet. Zur Analyse gelangte ein viermal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 190° sublimiertes Präparat vom Smp. 204–205°.

3,635 mg Subst. gaben 9,530 mg CO₂ und 3,011 mg H₂O
 C₃₀H₄₆O₆ Ber. C 71,68 H 9,22% Gef. C 71,55 H 9,27%
 $[\alpha]_D = +59^\circ$ (c = 1,02)

Nach Smp., Mischprobe und spez. Drehung ist dieses Präparat mit der oben bei der Reduktion von Trisnor-acetoxy-lanostendion-säuremethylester (XVII) mit Zink in Eisessiglösung erhaltenen Substanz identisch.

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

Zusammenfassung.

Es werden zwei Verfahren zur Herstellung von Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII) aus dem „Isocholesterin“-acetat (Gemisch der Acetate V, VI, VII und VIII) beschrieben.

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

68. Zur Kenntnis der Triterpene.

170. Mitteilung¹⁾.

Über die Herstellung eines weiteren Ring-D-Ketons aus Lanostadienol

von W. Voser, O. Jeger und L. Ruzicka.

(25. I. 52.)

In zwei früheren Mitteilungen dieser Reihe haben wir den Abbau der Isooctylden-Seitenkette des Lanostadienols beschrieben²⁾. Als Endprodukt dieser Abbaureaktionen wurde ein Acetoxy-diketon C₂₄H₃₆O₄ (I) erhalten, welches im Ring B des Gerüsts den Acetat-Rest und in den Ringen C und D je eine Ketogruppe enthält.

¹⁾ 169. Mitt. Helv. **35**, 497 (1952).

²⁾ W. Voser, M. V. Mijović, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 1585 (1951); W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 66 (1952).

Ein für die weitere Konstitutionsaufklärung des Lanostadienols gut brauchbares und zudem leichter zugängliches Abbauprodukt ist ein Isomeres des erwähnten Acetoxy-diketons I, die Verbindung XV, welche noch das ursprüngliche Hydroxyl des Lanostadienols als Acetat enthält. Nachfolgend geben wir die Herstellung dieses neuen Ring-D-Ketons XV bekannt und beschränken uns dabei lediglich auf kurze Erläuterungen zum Reaktionsschema.

Die mit dem Lanostadienol-Abbau zusammenhängenden Probleme, insbesondere die noch nicht gesicherten Einzelheiten der Konstitutionsformel I (also auch XV), wurden bereits früher eingehend diskutiert¹⁾.

Der Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (II), über dessen Herstellung gleichzeitig berichtet wird²⁾, liefert ein Mono-äthylendithioetal, das sich mit *Raney*-Nickel zum Trisnor-acetoxy-lanostanon-säuremethylester (III) reduktiv entschweifeln lässt. Die beiden Operationen, die Bildung des Ketals und dessen Umwandlung in III, lassen sich präparativ einfach durchführen und verlaufen mit annähernd quantitativer Ausbeute. Somit bietet die selektive Entfernung der Carbonylgruppe im Ring B keine Schwierigkeiten.

Für die weiteren Versuche, die nun den Abbau der langen Seitenkette von III zum Ziele hatten, war es vorteilhaft, den Oxy-methylester V zu verwenden. Diese Verbindung wurde durch Verseifung des erwähnten Acetoxy-methylesters III zur Oxy-säure IV und Methylierung der letzteren mit Diazomethan in quantitativer Ausbeute erhalten. Nach der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid, Nachacetylierung und Wasserabspaltung lieferte der Oxy-methylester V das gesuchte Acetoxy-diphenyläthen-Derivat VII in reinerer Form und zudem in bedeutend besserer Ausbeute als das bei der gleichartigen Umwandlung mit dem Acetoxy-methylester III der Fall war. Für die Umwandlung von III über den Oxy-methylester V in VII erwies es sich als überflüssig, die entstehenden Zwischenprodukte zu isolieren.

In der Folge wurde das erhaltene Acetoxy-diphenyläthen-Derivat VII zum Acetoxy-diphenylbutadien-Derivat IX dehydriert und das letztere durch vorsichtigen Abbau mit Chromtrioxyd in das Acetoxy-diketon $C_{26}H_{40}O_4$ (XI) übergeführt. Auch diese Stufen verlaufen befriedigend.

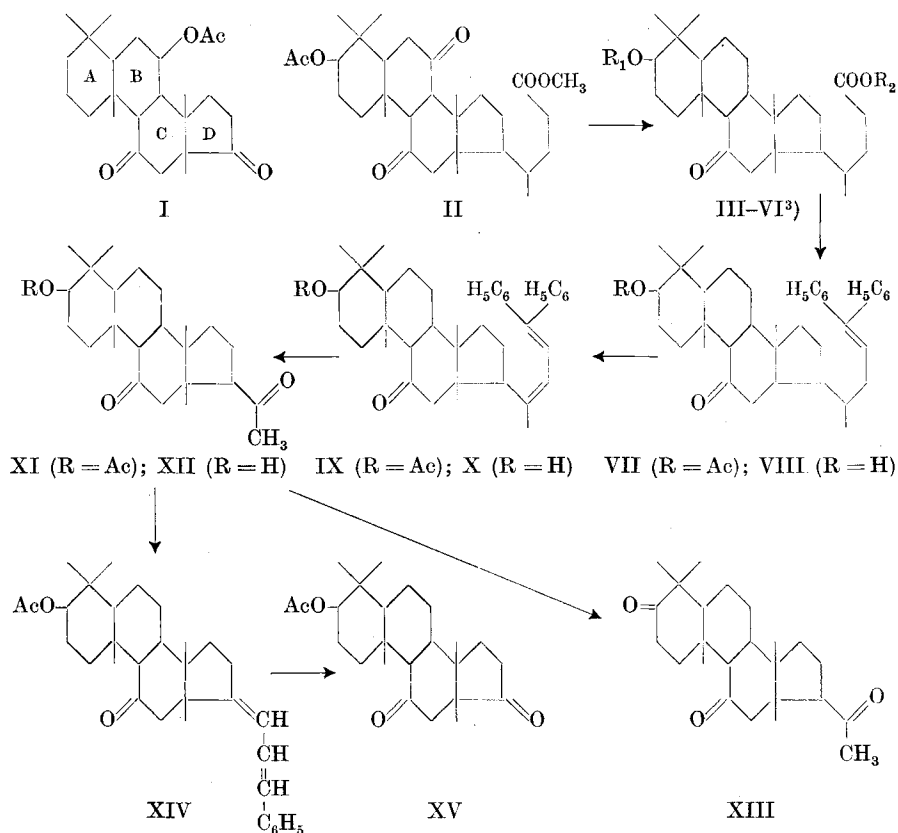
Das Methylketon XI, das noch die letzten zwei C-Atome der langen Seitenkette des Lanostadienols enthält, wurde mit Benzaldehyd in Anwesenheit von Natriumäthylat kondensiert und das erhaltene Monobenzal-Derivat durch aufeinanderfolgende Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* und Wasserabspaltung durch Kochen in Eisessig in das Phenyl-butadien-Derivat XIV übergeführt. Der Abbau des letzteren mit Ozon führte schliesslich zum gewünschten Endprodukt unserer Versuche, dem Acetoxy-diketon $C_{24}H_{36}O_4$ (XV). Damit ist

¹⁾ W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **35**, 66 (1952).

²⁾ *Helv.* **35**, 497 (1952).

es gelungen, auch das „Isocholesterin“ selbst bis zu einem Ring-D-Keton abzubauen¹⁾.

Reaktionsschema²⁾.



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

Experimenteller Teil⁴⁾.

Mono-äthylendithioketal des Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylesters. 8 g Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (II)⁵⁾ wurden in 12 cm³ abs. Chloroform und 8 cm³ Äthylendithioglykol gelöst und durch die Lösung während 3 Std. unter Eiskühlung ein kräftiger Strom von trockenem Chlorwasserstoff durchgeleitet, so dass zum Schluss das Chloroform fast vollständig verdampft war. Die Salzsäure und das restliche

¹⁾ Vgl. dazu die vorangehende Mitteilung, Helv. **35**, 497 (1952).

²⁾ Die Verbindungen VI, VIII, X, XII und XIII sind im theoretischen Teil dieser Arbeit nicht erwähnt.

³⁾ III (R₁ = Ac, R₂ = CH₃); IV (R₁ = R₂ = H); V (R₁ = H, R₂ = CH₃); VI (R₁ = Ac, R₂ = H).

⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

⁵⁾ Helv. **35**, 497 (1952).

Chloroform entfernte man dann sorgfältig im Wasserstrahlvakuum in der Kälte. Die zurückbleibende halbfeste Masse wurde mit Methanol gut durchgerührt, wobei vollständige Kristallisation eintrat. Die weisse Kristallmasse wurde sodann scharf abgenutscht und zweimal gründlich mit Methanol ausgewaschen. Dieses Rohprodukt vom Smp. 205—209°, mit leichtem Sintern ab 193°, wurde zur weiteren Reinigung in wenig (ca. 20—30 cm³) Chloroform gelöst und mit 270 cm³ heissem, säurefreiem Methanol versetzt, wonach 8,2 g des Reaktionsproduktes in feinen, zu Sternen vereinigten Nadeln vom Smp. 204—205° auskristallisierten. Zur Analyse gelangte ein viermal umkristallisiertes und 2 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknetes Präparat vom Smp. 206—208°.

3,792 mg Subst. gaben 9,210 mg CO₂ und 2,980 mg H₂O

4,253 mg Subst. gaben 1,381 mg SO₄

C₃₂H₅₀O₅S₂ Ber. C 66,39 H 8,71 S 11,08%

Gef. „ 66,28 „ 8,79 „ 10,84%

[α]_D = +22° (c = 0,99)

Durch erneute Behandlung der Mutterlaugen mit Äthylendithioglykol und Chlorwasserstoff kann noch eine weitere Menge des Ketals gewonnen werden.

Trisnor-acetoxy-lanostanon-säuremethylester (III). 42 g einmal umkristallisiertes Mono-äthylendithioetal wurden in 800 cm³ abs. Dioxan gelöst, die Lösung mit Raney-Nickel (hergestellt aus 400 g Legierung) versetzt und 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Nickel abfiltriert, dieses erschöpfend mit Benzol ausgewaschen und die vereinigten Extrakte eingeeengt. Das kristalline Rohprodukt vom Smp. 169—172° wurde aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Die flachen, zu Fächern vereinigten Nadeln (30,5 g) sinterten bei 155°, erstarrten dann wieder und schmolzen schliesslich scharf bei 173—174°. Zur Analyse gelangte ein dreimal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 160° sublimiertes Präparat vom Smp. 176—177°.

3,694 mg Subst. gaben 9,980 mg CO₂ und 3,259 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₅ Ber. C 73,73 H 9,90% Gef. C 73,73 H 9,87%

[α]_D = +45° (c = 1,14)

Alkalische Verseifung: 600 mg Acetoxy-methylester III wurden in 50 cm³ 1-n. äthanolischer Kalilauge 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Das sehr schwer lösliche Verseifungsprodukt kristallisierte aus Essigester in stark verfilzten Nadeln. Nach dreimaliger Kristallisation aus diesem Lösungsmittel und Trocknen im Hochvakuum bei 140° schmolz das Analysenpräparat bei 155—157° (mit leichtem Sintern ab 146°).

4,057 mg Subst. gaben 11,166 mg CO₂ und 3,717 mg H₂O

C₂₇H₄₄O₄ Ber. C 74,95 H 10,25% Gef. C 75,11 H 10,25%

[α]_D = +58° (c = 0,82)

Es liegt die Trisnor-lanostanon-säure (IV) vor.

Oxy-methylester V. 200 mg der Säure IV wurden in Methylenchlorid gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Der Ester kristallisierte aus Methylenchlorid-Hexan in Nadeln oder kurzen Prismen. Das viermal umkristallisierte und im Hochvakuum getrocknete Analysenpräparat schmolz bei 160—161°.

3,538 mg Subst. gaben 9,766 mg CO₂ und 3,240 mg H₂O

C₂₈H₄₆O₄ Ber. C 75,29 H 10,38% Gef. C 75,33 H 10,25%

[α]_D = +56° (c = 1,12)

Acetoxy-säure VI. 100 mg der Oxy-säure IV wurden mit 2 cm³ Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Methylenchlorid-Hexan flache, breite Nadeln vom Smp. 171—172° erhalten.

3,722 mg Subst. gaben 9,995 mg CO₂ und 3,233 mg H₂O

C₂₉H₄₆O₅ Ber. C 73,38 H 9,77% Gef. C 73,28 H 9,72%

[α]_D = +53° (c = 1,12)

Bei der Veresterung der Acetoxy-säure VI wurde der reine Acetoxy-methylester III erhalten.

Herstellung des Acetoxy-diphenyläthen-Derivates VII. 15 g Trisnor-acetoxy-lanostanon-säuremethylester (III) wurden 3 Std. mit 1,5 l 1-n. äthanolischer Kalilauge am Rückfluss erhitzt, dann die Lösung in verd. Schwefelsäure gegossen und die ausgefallene Oxy-säure IV mit Chloroform extrahiert. Die mit Wasser neutralgewaschene Chloroformlösung wurde mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung versetzt, der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene rohe Oxy-ester V in 450 cm³ abs. Benzol gelöst und die Lösung durch Abdestillieren von 150 cm³ des Lösungsmittels vollständig von Wasser befreit. Die noch warme Lösung wurde dann innerhalb von 15 Min. zu einer siedenden *Grignard*-Lösung, hergestellt aus 15 g Magnesium, 260 cm³ abs. Äther und 68 cm³ Brombenzol, zufließen gelassen. Danach wurden ca. 200 cm³ Äther abdestilliert, das zurückbleibende Reaktionsgemisch unter Rühren noch 7 Std. am Rückfluss weitergekocht und dann auf ein Gemisch von 800 g Eis und 45 g Ammonchlorid gegossen. Das bei der Reaktion gebildete Diphenyl liess sich durch 2½ std. Wasserdampfdestillation entfernen. Die zurückbleibenden, schwerflüchtigen kristallinen Reaktionsprodukte wurden gut abgenutzt, in 400 cm³ Benzol gelöst, die Lösung filtriert und eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde 3 Std. auf dem Wasserbade mit 125 cm³ Acetanhydrid und 125 cm³ Pyridin acetyliert, danach das überschüssige Acetanhydrid mit Wasser zerstört, das ausgefallene Acetylierungsprodukt in Chloroform aufgenommen und die Chloroformlösung mit verd. Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schliesslich mit Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen des Chloroforms löste man den Rückstand in 450 cm³ Benzol und erhitzte die Lösung nach Zugabe von 150 mg Jod 1 Std. am Rückfluss. Die noch heisse, tiefgefärbte Lösung wurde dann mit 450 cm³ Petroläther und wenig Aktivkohle versetzt, weitere 45 Min. am Rückfluss gekocht und dann durch eine Säule aus 150 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert. Bei der Entwicklung des Chromatogramms mit 1 l Petroläther-Benzol- (1:1)-Gemisch, 250 cm³ Benzol und 350 cm³ Benzol-Äther- (1:1)-Gemisch wurden insgesamt 16,8 g schwach gelbe Kristalle gewonnen, die zwischen 160–180° schmolzen. Durch Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man 6,5 g kleine Blättchen vom Smp. 189–191° und durch Einengen der Mutterlauge weitere 4,35 g vom Smp. 185–187°. Zur Analyse gelangte ein viermal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 110° getrocknetes Präparat vom Smp. 190–191°.

3,680 mg Subst. gaben 11,184 mg CO₂ und 3,021 mg H₂O

C₄₁H₅₄O₃ Ber. C 82,79 H 9,15% Gef. C 82,94 H 9,19%

$[\alpha]_D^{25} = +74^\circ$ (c = 1,27)

Alkalische Verseifung: 150 mg des Acetats VII wurden 2 Std. mit 30 cm³ 1-n. äthanolischer Kalilauge am Rückfluss erhitzt. Aus Methylenchlorid-Hexan kristallisierte das Verseifungsprodukt in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom unscharfen Smp. 243–250°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 2 Tage bei 110° getrocknet.

3,965 mg Subst. gaben 12,337 mg CO₂ und 3,332 mg H₂O

C₃₉H₅₂O₂ Ber. C 84,73 H 9,48% Gef. C 84,91 H 9,40%

$[\alpha]_D^{25} = +72^\circ$ (c = 1,06)

Es liegt das Oxy-diphenyläthen-Derivat VIII vor.

Überführung des Acetoxy-diphenyläthen-Derivates VII in das Acetoxy-diphenylbutadien-Derivat IX. 4,3 g Substanz wurden in 120 cm³ abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1,38 g 94-proz. N-Brom-succinimid (1,5% Überschuss) unter starkem Belichten 20 Min. zum Sieden erhitzt, so dass 40 cm³ des Lösungsmittels abdestillierten. Schon nach ca. 4 Min. konnte im Destillat Bromwasserstoff festgestellt werden. Nach dem Erkalten wurde vom Succinimid abfiltriert und dieses mit 40 cm³ Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen.

Es wurden nun die bei drei gleichen Ansätzen gewonnenen Tetrachlorkohlenstofflösungen vereinigt und zur Vervollständigung der Bromwasserstoffabspaltung nach Zugabe von 23 cm³ Eisessig und 2 cm³ Acetanhydrid 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand in wenig Benzol gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, wodurch die letzten Spuren Essigsäure sich entfernen liessen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt an einer Säule von 150 g Alu-

miniumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit 900 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch und 500 cm³ Benzol wurden insgesamt 11 g bei ungefähr 180° sinternder und dann bei 204—211° schmelzender Kristalle eluiert. Nach einmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Hexan erhielt man 7,8 g flache, zu Fächern vereinigte Nadeln vom konstanten Smp. 221—222°. Aus der Mutterlauge liessen sich noch etwas tiefer schmelzende Kristalle isolieren.

Zur Analyse gelangte ein viermal umkristallisiertes und im Hochvakuum 2 Tage bei 120° getrocknetes Präparat.

3,779 mg Subst. gaben 11,421 mg CO₂ und 3,081 mg H₂O
 C₄₁H₅₂O₃ Ber. C 82,71 H 9,02% Gef. C 82,48 H 9,12%
 $[\alpha]_D = +52^\circ$ (c = 0,96)

Alkalische Verseifung. 200 mg des Acetoxy-diphenylbutadien-Derivates IX wurden mit 40 cm³ 1-n. äthanolischer Kalilauge 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Methylenchlorid-Hexan kurze, zu Sternen vereinigte Nadeln vom Smp. 250—251° erhalten.

3,889 mg Subst. gaben 12,125 mg CO₂ und 3,197 mg H₂O
 C₃₉H₅₀O₂ Ber. C 85,04 H 9,15% Gef. C 85,08 H 9,20%
 $[\alpha]_D = +27^\circ$ (c = 0,98)

Es liegt das Oxy-diphenylbutadien-Derivat X vor.

Oxydation des Acetoxy-diphenylbutadien-Derivates IX mit Chromtrioxyd. Eine Lösung von 10,9 g Substanz in einer Mischung von 240 cm³ Methylenchlorid, 240 cm³ Eisessig und 48 cm³ Wasser wurde unter Rühren bei 0—3° während 1 Std. mit einer Lösung von 9 g Chromtrioxyd in 144 cm³ 80-proz. Essigsäure versetzt. Das Oxydationsgemisch wurde dann 2¼ Std. bei 0° belassen, dann innerhalb von 30 Min. auf 18° erwärmt und dann noch 2½ Std. bei dieser Temperatur stehengelassen. Die überschüssige Chromsäure wurde nun durch vorsichtige Zugabe von Methanol zerstört, das Reaktionsgemisch in Wasser eingerührt und der Niederschlag in einem Äther-Methylenchlorid-Gemisch aufgenommen. Das in üblicher Weise erhaltene, neutrale Oxydationsprodukt wurde zur Entfernung von β, β-Diphenyl-acrolein mit Petroläther digeriert und der bei 218—223° schmelzende Rückstand aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert, wobei kleine Blättchen vom Smp. 229—231° erhalten wurden. Zur Analyse gelangte ein dreimal umkristallisiertes und im Hochvakuum 2 Tage bei 120° getrocknetes Präparat vom Smp. 232—233°.

3,999 mg Subst. gaben 10,991 mg CO₂ und 3,453 mg H₂O
 C₂₆H₄₀O₄ Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,00 H 9,66%
 $[\alpha]_D = +109^\circ$ (c = 1,00)

Es liegt das Acetoxy-diketon XI vor.

Alkalische Verseifung. 530 mg Acetoxy-diketon XI wurden mit 50 cm³ 1/2-n. methanolischer Kalilauge 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol schmolz das Verseifungsprodukt unscharf unter Zersetzung bei 241—247°, mit leichtem Sintern ab 231°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 3 Tage bei 60° getrocknet.

3,822 mg Subst. gaben 10,794 mg CO₂ und 3,468 mg H₂O
 C₂₄H₃₈O₃ Ber. C 76,96 H 10,23% Gef. C 77,07 H 10,15%
 $[\alpha]_D = +110^\circ$ (c = 1,15)

Es liegt das Oxy-diketon XII vor.

Triketon XIII. 270 mg Oxy-diketon XII wurden in 12 cm³ Benzol, 12 cm³ Methylenchlorid und 4 cm³ Eisessig gelöst und die Lösung nach Zugabe von 4 cm³ einer nach *Kiliani* bereiteten Chromtrioxyd-Lösung ¼ Std. bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein kristallines Rohprodukt vom Smp. 256—259° erhalten, welches nach dreimaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol flache Nadeln vom konstanten Smp. 265—267° ergab. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat.

3,615 mg Subst. gaben 10,286 mg CO₂ und 3,110 mg H₂O
 C₂₄H₃₆O₃ Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,65 H 9,63%
 $[\alpha]_D = +112^\circ$ (c = 1,04)

Monobenzal-Derivat des Acetoxy-diketons XI. 1 g Substanz XI wurde in 21 cm³ einer Mischung gleicher Volumenteile Chloroform, Benzol und Äthanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 0,6 cm³ reinem Benzaldehyd und einer Lösung von 1,5 g Natriumäthylat in 15 cm³ abs. Äthanol 24 Std. bei 20° stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das zum Teil kristalline Rohprodukt in 10 cm³ Pyridin und 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur nachacetyliert. Nach der Aufarbeitung wurden 1,45 g eines schwach gelben, mit Benzaldehyd verunreinigten Rohproduktes erhalten, welches aus Methylenchlorid-Hexan in schönen Blättchen vom Smp. 200–202° kristallisierte. Nach zweimaliger Kristallisation schmolz das Präparat (800 mg) konstant bei 204–206°. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum bei 70° getrocknete Probe.

3,822 mg Subst. gaben 10,987 mg CO₂ und 3,026 mg H₂O
 $C_{33}H_{44}O_4$ Ber. C 78,53 H 8,79% Gef. C 78,45 H 8,85%
 $[\alpha]_D = +34^\circ$ (c = 1,01)

Phenylbutadien-Derivat XIV. 800 mg dieses Monobenzal-Derivates wurden in 100 cm³ abs. Isopropylalkohol suspendiert und nach Zugabe von 2 g Aluminiumisopropylat ein Teil des Lösungsmittels (ca. 50 cm³) während 7 Std. langsam abdestilliert. Die übliche Aufarbeitung ergab eine weisse, schaumige Masse, die zur Wasserabspaltung in 40 cm³ Eisessig gelöst und 5½ Std. am Rückfluss erhitzt wurde. Nach Zugabe von 40 cm³ Acetanhydrid wurde das Gemisch nochmals 30 Min. am Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten das Acetanhydrid durch Zugabe von Methanol zerstört und die Lösung eingeeengt, worauf feine, flache Nadeln vom Smp. 273–275° (leichtes Sintern ab 225°) auskristallisierten. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol schmolz das Präparat konstant bei 277–278°. Zur Analyse gelangte eine 2 Tage im Hochvakuum bei 120° getrocknete Probe.

3,733 mg Subst. gaben 11,082 mg CO₂ und 3,053 mg H₂O
 $C_{33}H_{44}O_3$ Ber. C 81,10 H 9,08% Gef. C 81,01 H 9,15%
 $[\alpha]_D = -40^\circ$ (c = 1,03)

Ozonisation des Phenylbutadien-Derivates XIV. 500 mg Substanz wurden in 170 cm³ abs. Essigester gelöst und die Lösung bei –20° bis –25° mit einem Überschuss an Ozon behandelt. Nach Zusatz von 40 cm³ Eisessig wurde unter portionenweiser Zugabe von ca. 2 g Zinkstaub 1 Std. bei Zimmertemperatur und 1 Std. bei 50° kräftig gerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab ein amorphes, neutrales Rohprodukt, das durch 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II/III) chromatographiert wurde. Mit Petroläther-Benzol-Gemischen und Benzol konnten neben einer etwas tiefer schmelzenden Fraktion Eluate vom Smp. 196–215° erhalten werden (200 mg), die schon bei 173° schwach sinterten. Mit Benzol-Äther-Gemischen wurden neben zwei um 172–185° schmelzenden Zwischenfraktionen (25 mg), Spuren eines Produktes vom Smp. 229–241° erhalten, das schon bei 194° sinterte. Dieses ergab mit den Petroläther-Benzol-Eluaten einen Misch-Smp. von 172–180°. Diese Fraktion wurde nicht näher untersucht; es dürfte sich wahrscheinlich um einen bei der Ozonisation als Nebenprodukt entstehenden α, β -ungesättigten Aldehyd handeln¹⁾. Die Kristallisation der Petroläther-Benzol- und Benzol-Eluate aus Methylenchlorid-Hexan ergab zu Fächern vereinigte, flache Nadeln vom Smp. 217–222° (mit leichtem Sintern ab 211°). Das dreimal umkristallisierte Analysenpräparat vom Smp. 220–222° (mit Sintern ab 211°) wurde 20 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,662 mg Subst. gaben 9,959 mg CO₂ und 3,351 mg H₂O
 $C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 74,22 H 9,33%
 $[\alpha]_D = +84^\circ$ (c = 1,19)

Es liegt das Acetoxy-diketon XV vor.

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

¹⁾ Vgl. Helv. 35, 66 (1952).

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.