

suchen wurde der Trog durch einen Tropftrichter dauernd nachgefüllt. Nach 24 Stunden oder nach der in der Tabelle I angegebenen Zeit wurden die Papierstreifen herausgenommen und während 5—10 Minuten im Trockenschrank bei ca. 60° vom Lösungsmittel befreit. Das Formamid-feuchte Papier wurde hierauf mit einer Druckspritzflasche mit der benzolischen Lösung von m-Dinitrobenzol gleichmässig besprüht, erneut 5—10 Minuten bei 60° getrocknet und anschliessend die NaOH-Lösung in gleicher Weise aufgespritzt. Nach ca. 2 Minuten färbten sich die glykosid- resp. aglykonhaltigen Zonen zuerst violett und nach einer weitem halben bis ganzen Minute blau. Die erhaltenen Flecken wurden sofort mit Farbstift bezeichnet, da sie im Laufe von 5—10 Minuten wieder verblassen. Der Abstand des ungefähren Mittelpunktes dieser meist kreisförmigen oder elliptischen Zonen vom Ausgangspunkt wurde gemessen und ergab den in Tabelle I aufgezeichneten Weg.

Zusammenfassung.

Die von *Zaffaroni* und Mitarb. (loc. cit.) angegebene Methode zur Chromatographie von Steroiden auf mit Formamid imprägniertem Filterpapier wurde so modifiziert, dass es möglich ist, digitaloide Glykoside und Aglykone papierchromatographisch zu trennen und nachzuweisen. Die Methode ist für die Reinheitsprüfung und die Prüfung auf Einheitlichkeit von Glykosiden und Aglykonen aus Strophanthus-Samen verwendet worden und ist auch geeignet, in sehr kleinen Mengen Strophanthus-Samen die darin enthaltenen Glykoside und Aglykone nachzuweisen und zu identifizieren.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

13. Synthese des Pentantriols-(1,3,5) und des Äthylenketals des Pentanon-(3)-diols-(1,5)

von M. Viscontini und C. Ebnöther.

(8. XII. 50.)

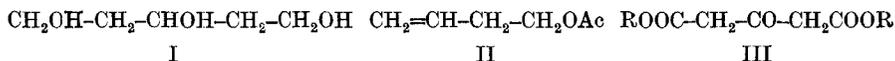
Vor kurzem berichteten *S. Olsen & G. Aksnes*¹⁾ über eine neue Synthese des Pentantriols-(1,3,5) (I). Das Interesse, das diese Substanz gegenwärtig besitzt, veranlasst auch uns, eine einfache Synthese des Pentantriols-(1,3,5) bekanntzugeben, die schon vor einiger Zeit in unserem Laboratorium ausgeführt wurde und mit guter Ausbeute zur reinen Verbindung führte.

Zum ersten Male wurde Pentantriol-(1,3,5) von *Blanchard & Paul*²⁾ beschrieben, die von 4-Oxy-tetrahydro-pyran ausgegangen sind und nur mit Schwierigkeiten die gesuchte Substanz erhielten.

¹⁾ *S. Olsen & G. Aksnes*, Acta Chem. Scand. **4**, 993 (1950).

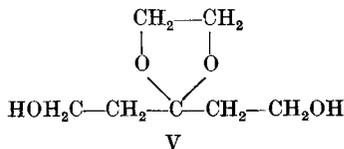
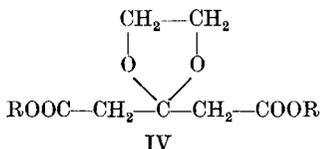
²⁾ *L. Blanchard & R. Paul*, C. r. **200**, 1414 (1935).

Auch *Olsen & Aksnes*¹⁾, die von Allylcarbinolacetat (II) ausgingen, erhielten Pentantriol ebenfalls nur mit Schwierigkeiten.



Wir gelangten durch Reduktion von Aceton-dicarbonensäure-diäthylester (III) mit Lithiumaluminiumhydrid zum Pentantriol, das leicht mit Ausbeuten von 40—50 % isoliert werden konnte.

Nach der gleichen Methode wurde das Äthylenketal des Aceton-dicarbonensäureesters (IV) reduziert. Das Ketaldiol V wurde mit Ausbeuten von ungefähr 50 % erhalten. Alle weiteren Bemühungen, Pentanon-(3)-diol-(1,5), ein höheres Homologe des Dioxyacetons herzustellen, blieben jedoch erfolglos. Die saure Hydrolyse ging leicht vonstatten, wobei Glykol abgespalten wurde. Jedoch konnten nur Polymerisationsprodukte isoliert werden.

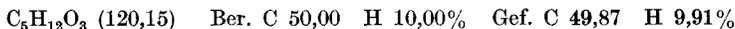


Auch die Versuche, eine der Hydroxylgruppen des Ketaldiols V durch Oxydation in eine Aldehydgruppe zu verwandeln, führten zu keinen Resultaten.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes unterstützt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

Pentantriol-(1,3,5). Zu einer Suspension von 2,7 g (0,07 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ Äther fügte man nach der üblichen Methode eine ätherische Lösung von 6,7 g (0,033 Mol) Aceton-dicarbonensäure-diäthylester hinzu. Nach beendeter Reduktion wurde der Überschuss von Lithiumaluminiumhydrid mit wenig Wasser zerstört. Hierauf dekantierte man den Äther vom Niederschlag ab (der Äther enthielt kein Pentantriol), suspendierte letzteren in Wasser und säuerte schwach mit Schwefelsäure an. Der unlösliche Teil wurde abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und nochmals vom ausgefallenen Niederschlag abgenutzt. Diese einfache Operation wurde ausgeführt, um das Aluminiumhydroxyd zu entfernen und das Lithiumhydroxyd in das Sulfat zu verwandeln, welches in Alkohol unlöslich ist. Nachher wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der feste Rückstand zwei- bis dreimal mit Alkohol extrahiert, worin das Triol gut löslich ist. Nach dem Abdampfen des Alkohols destillierten wir den Rückstand im Kugelrohr. Zwischen 130—140° (Luftbadtemperatur) bei einem Druck von 0,03 mm ging das Pentantriol-(1,3,5) als farbloses Öl über. Ausbeute 1,5 g (40% der Theorie).



¹⁾ *S. Olsen & G. Aksnes, Acta Chem. Scand.* **4**, 993 (1950).

p-Nitrobenzoylderivat des Pentantriols-(1,3,5). Um das Pentantriol-(1,3,5) näher zu charakterisieren, stellten wir den p-Nitrobenzoylchlorid her. Man löste 100 mg Pentantriol in wenig Pyridin, gab dann die berechnete Menge p-Nitrobenzoylchlorid hinzu, schüttelte gut durch und liess eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wurde ein Überschuss einer Natriumcarbonat-Lösung hinzugefügt. Die sich ausscheidende feste Masse wurde gut mit Natriumcarbonat-Lösung verrieben, dann mit einigen Tropfen Aceton versetzt, wobei sich ein festes Pulver bildete. Dieses wurde aus Aceton umkristallisiert. Leicht gelbliche Kristalle, Smp. 121—122°.

$C_{26}H_{21}O_{12}N_3$	Ber. C 54,95	H 3,73	N 7,39%
(567,43)	Gef. ,, 54,76	,, 3,60	,, 7,39%

Äthylenketal des Aceton-dicarbonensäure-diäthylesters. Die Herstellung des Ketals ist schon beschrieben¹⁾; wir möchten nur erwähnen, dass es unter höchstens 0,1 mm Druck destilliert werden sollte. Unter diesen Bedingungen siedet das Ketal ohne Zersetzung bei 101—104° und die Ausbeuten erreichen 50%.

Äthylenketal des Pentanon-(3)-diols-(1,5). Die Reduktion des Äthylenketals des Aceton-dicarbonensäure-diäthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid wurde wie diejenige des Aceton-dicarbonensäure-diäthylesters ausgeführt. Nur haben wir bei der Reinigung saures Milieu vermieden. Nachdem der Überschuss von Lithiumaluminiumhydrid mit Essigester und Wasser zerstört war, wurde der Niederschlag abzentrifugiert, einige Male mit heissem Wasser extrahiert, filtriert und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Äther versetzt, um das Lithiumhydroxyd auszufällen, hierauf die alkoholätherische Lösung abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Zwischen 105—110° (Luftbadtemperatur) bei 0,01 mm ging das Äthylenketal des Pentanon-(3)-diols-(1,5) als viskoses Öl über. Ein Ansatz von 20 g Ester (0,08 Mol) und 9,8 g Lithiumaluminiumhydrid (0,25 Mol) gab 7 g dieser Verbindung. Ausbeute 53%.

$C_7H_{14}O_4$ (162,18)	Ber. C 52,22	H 8,70%	Gef. C 51,86	H 8,63%
-------------------------	--------------	---------	--------------	---------

p-Nitrobenzoylderivat des Äthylenketals des Pentanon-(3)-diols-(1,5). Um das Äthylenketal zu charakterisieren, stellten wir ebenfalls einen p-Nitrobenzoylchlorid her. Man arbeitete analog wie bei der Herstellung des Pentantriol-nitrobenzoates. Aus Aceton umkristallisiert, erhielten wir gelbliche Nadeln, Smp. 110—111°.

$C_{21}H_{20}O_{10}N_2$	Ber. C 54,76	H 4,38	N 6,08%
(460,37)	Gef. ,, 55,16	,, 4,45	,, 6,21%

Zusammenfassung.

Es wurde die Synthese des Pentantriols-(1,3,5) und des Äthylenketals des Pentanon-(3)-diols-(1,5) durch Reduktion von Aceton-dicarbonensäurederivaten mit Lithiumaluminiumhydrid beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ M. Kühn, J. pr. 156, 103 (1940).