

5. 3-(2.2.2-Trifluoräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat (3Cb)
6. 3-Phenylcarbimidoyl-tert.-butylcarbazat (3Ac)
7. 3-(2.2.2-Trichloräthylcarbimidoyl)-tert.-butylcarbazat (3Bc)
8. 3-(2.2.2-Trifluoräthylcarbimidoyl)-tert.-butylcarbazat (3Cc)
9. 3-Äthoxy- Δ^3 -1.2.4-triazolin-5-on (5)
10. 3-Methyl-3-(2.2.2-trifluoräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat (7Ca)
11. 3-Methyl-3-phenylcarbimidoyl-methylcarbazat-hydrochlorid (7Aa · HCl)
12. 3-Methyl-3-(2.2.2-trichloräthylcarbimidoyl)-methylcarbazat-hydrochlorid (7Ba · HCl)
13. 3-Methyl-3-phenylcarbimidoyl-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Ab · HCl)
14. 3-Methyl-3-(2.2.2-trichloräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Bb · HCl)
15. 3-Methyl-3-(2.2.2-trifluoräthylcarbimidoyl)-äthylcarbazat-hydrochlorid (7Cb · HCl)

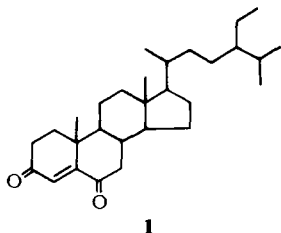
(Eingegangen am 2. August 1974).

Anschrift: Prof. Dr. G. Zinner, 33 Braunschweig, Beethovenstr. 55, Institut für Pharmazeutische Chemie der T.U. [K-Ph 19]

P. Tunmann und H.J. Grimm¹⁾

Über ein Steroidketon in der Wurzel von *Sambucus ebulus* L

Wird gepulverte handelsübliche Attichwurzel mit Petroläther (Sdp. 50–70°) erschöpfend perkoliert, so fällt zu 1,04 % ein Extrakt an, der im DC nach dem Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure 10 Flecke ergibt. Aus diesem Auszug konnte sc (Kieselgel) unter Verwendung von Petroläther/Äther 7+3 Stigmast-4en-3,6-dion (1)



in gelben Plättchen (Schmp. 170–172°) abgeschieden werden. 1 färbt sich mit *Liebermann-Burchard-Reagenz* (LBR) gelb und zeigt dabei im UV intensiv gelbgrüne Fluoreszenz. Aus der Mol.-Masse (426, 3502) ergibt sich die Formel $C_{29}H_{46}O_2$.

¹⁾ Aus der Dissertation von H.J. Grimm, Würzburg 1974.

Neben dem Molekülpeak und dem Basispeak m/e 137 fallen die für an C-17 substituierte Sterine charakteristischen Fragmente m/e 285 und 243 auf.

Im IR-Spektrum von **1** sind die für ein α,β -ungesättigtes 6-Ringketon charakteristischen Banden bei 1680 und 1600 cm^{-1} zu sehen. Da keine weitere sauerstoffhaltige Funktion auftritt, muß unter Berücksichtigung der Summenformel ein Diketon vorliegen. Das Vorhandensein einer Bande im Bereich der CO-Valenzschwingung zeigt, daß sich die beiden CO-Gruppen in ihrer Lage zur Doppelbindung nicht wesentlich unterscheiden.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bildet sich aus **1** ein rotes bei 251–254° schmelzendes Monohydrazon. Der Beweis hierfür ergibt sich aus dem IR, das im Bereich der CO-Absorption noch eine Bande aufweist, sowie dem im Massenspektrum vorhandenen Molekülpeak M^+ 606.

Das mit Natriumborhydrid erhaltene farblose und bei 176–178° schmelzende Reduktionsprodukt ergibt mit *LBR* das für Sterine typische Farbspiel. Nach dem Massenspektrum (M^+ 430) sind beide CO-Gruppen reduziert worden. Das wird durch das IR-Spektrum bestätigt.

1 verfügt über 7 Doppelbindungsäquivalente, von denen 4 dem Steroidgerüst, 2 den beiden Ketogruppen und 1 einer Doppelbindung zukommen. Diese Doppelbindung reagiert nicht mit Tetranitromethan, was in Einklang steht mit Beobachtungen von *Ruzicka*²⁾ an α,β -ungesättigten Ketonen. Die Doppelbindung, die in Konjugation zur Ketogruppe steht, zeigt im IR-Spektrum eine um 40 cm^{-1} nach niederen Frequenzen verschobene Bande bei 1600 cm^{-1} sowie eine bei 870 cm^{-1} .

Aus Analogiegründen wird eine der beiden Ketogruppen in 3-Stellung angenommen. Im 60-MHz-Kernresonanzspektrum von **1** kommt das Singulett bei 5,85 ppm mit der Intensität 1H einem vinylischen Proton zu. Im Falle der 3-Position einer Ketogruppe kann es sich hierbei nur um das isolierte Proton an C-4 handeln, da die Protonen einer Δ 1-Doppelbindung als Dublett erscheinen. Das Elektronenspektrum zeigt eine schwache Absorption bei 314 nm, die dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang α,β -ungesättigter Ketone entspricht. Die Hauptabsorption bei 252 nm liegt jedoch deutlich über den für Δ 4–3 Ketone ermittelten Werten. Stattdessen entspricht das erhaltene Maximum der Absorption von Δ 4–3,6-Diketonen. Das Vorliegen einer Δ 4-3,6-Diengruppierung geht außerdem aus dem Massenspektrum hervor. Der auffällige Basispeak m/e 137 ist nach *Audier* und *Fetizon*³⁾ charakteristisch für Δ 4-3,6-Diketone und entsteht durch Fragmentierung des Ringes B, wobei zusätzlich eine Wasserstoffübertragung auftritt.

Der Beweis für die Struktur der abgeschiedenen Substanz ist durch Partialsynthese erbracht worden. So gelingt es, β -Sistosterin in benzolischer Lösung mit Dichromat in Essigsäure zu oxydieren, wobei neben 5 α -Hydroxystigmastan-3,6-dion auch **1**

2 L. Ruzicka, Liebigs Ann. Chem. 471, 25 (1929).

3 H. Audier, M. Fetizon und W. Vetter, Bull. Soc. Chim. France 415 (1964).

gebildet wird. Die erhaltene Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit denen der aus der Wurzel von *Sambucus ebulus* L. isolierten Verbindung überein.

Für die Aufnahme der Massenspektren und die Ermittlung der Summenformel durch Massenfeybestimmung danken wir Herrn Dipl. Chem. *N. Pelz*, Inst. f. Organische Chemie, Universität Würzburg.

Für die Förderung dieser Arbeit sei dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – gedankt.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Heiztischmikroskop nach Kofler, IR: Beckman IR-10. NMR: Jeol INM-C 60 HL. MS: LKB 9000 u. SM-1B Varian. Elektronenspektren: PMQ II u. Beckman DB.

I: Isolierung s.o.; Schmp. 170–172°. $[\alpha]_{578}^{20} = -60,5^\circ (c=0,99; \text{CHCl}_3)$ IR (cm^{-1}): 1680, 1610, 1460, 1442, 1412, 1380, 1329, 1269, 1242, 1220, 870.

NMR (ppm): 5,85 (s, 1H C-4), 1,20, 1,11, 0,92, 0,85, 0,75 (Schulter), 0,69 (18H, 6-CH₃).

MS: 426, 3502(M⁺), 411 (M⁺-CH₃), 285 (M⁺-C₁₀H₂₁), 243 (M⁺-C₁₀H₂₁-42), 189 (C₁₂H₁₃O₂), 137 (C₈H₉O₂).

UV (nm): 252, $\epsilon = 11363$, 314, $\epsilon = 2272$, ($c = 3,52 \times 10^{-2}$ mMol; Methanol).

3,6-Dihydroxy-stigmast-4-en

60 mg 1, gelöst in 10 ml Methanol, werden mit 100 mg Natriumborhydrid und nach 1 h mit 10 ml Essigsäure versetzt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Äther aufgenommen und die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet. Rückstand der Ätherphase 45 mg Schmp. 176–178° (Methanol/Dichlormethan).

C₂₉H₅₀O₂ Ber.: Mol.-Masse 430,51, Gef.: Mol.-Masse 430 (ms). IR (cm^{-1}): 3300, 1038, 1060 (-OH), 1660 (C=C), 845, 865 (=CH-). MS: 430 (M⁺), 412 (M⁺-H₂O), 397 (M⁺-CH₃-H₂O), 394 (M⁺-2H₂O), 271 (M⁺-C₁₀H₂₁-H₂O), 229 (M⁺-C₁₀H₂₁-H₂O-42), 149, 135.

2,4-Dinitrophenylhydrazon 1

Schmp. 251–254°.

C₃₅H₅₀N₄O₅ Ber.: Mol.-Masse 606,42 Gef.: Mol.-Masse 606 (ms), UV (Dioxan): 375 nm ($\log \epsilon = 4,49$) ($c = 1,45 \times 10^{-2}$ mMol).

Partialsynthese von 1 analog Fieser⁴⁾

Ausgehend von 5 g β -Sitosterin werden 800 mg Stigmast-4-en-3,6-dion erhalten. Schmp.: 170–172°.

(Eingegangen am 8. August 1974).

4 L.F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 75, 4386 (1953).