

Weitere Verseifung. 400 mg Dipyrrolino-benzol-di-formamid(-hydrat) werden in 15 cm³ konz. Salzsäure suspendiert und im Einschlussrohr während 6 Stunden auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung ist dieselbe, wie bei der Verseifung des Diacetyl-dipyrrolino-benzols (XV). Die Ausbeute an Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid (I) beträgt ca. 70% der Theorie, wobei jedoch unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann.

Methylierung. 100 mg des so erhaltenen Hydrochlorids, 120 mg Natriumformiat, 80 mg wasserfreie Ameisensäure und 200 mg 25-proz. wässrige Formaldehydlösung werden, wie oben beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Dabei erhält man wiederum Dimethyl-di-pyrrolino-benzol (II) vom Smp. 127–128°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Tetrachlordurol und Methylamin erhaltenen Di-methyl-Derivat ergab keine Erniedrigung.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts ausgeführt.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

252. Zur Kenntnis der Triterpene.

(119. Mitteilung¹⁾)

Nachweis einer Isopropyliden-Gruppe im Euphol

von O. Jeger und Hs. K. Krüsi.

(22. X. 47.)

Euphol, eine von *Newbold* und *Spring*²⁾ aus dem Euphorbon³⁾ isolierte zweifach ungesättigte Verbindung C₃₀H₅₀O ist isomer mit dem tetracyclischen Alkohol Kryptosterin, welcher vor mehreren Jahren in das Arbeitsprogramm unseres Laboratoriums aufgenommen wurde⁴⁾. Die beiden Verbindungen besitzen ausser einer bisher nicht hydrierbaren, eine leicht hydrierbare Doppelbindung, die im Kryptosterin als Isopropyliden-Gruppe vorliegt. Da bei der katalytischen Hydrierung der reaktionsfähigen Doppelbindung in den beiden Reihen quantitativ gleichsinnige Verschiebungen der optischen Drehungen beobachtet wurden²⁾⁴⁾, war es naheliegend zu prüfen, ob nicht auch im Euphol eine Isopropyliden-Gruppe, oder doch eine extracyclische Doppelbindung vorliege.

Zu diesem Zweck haben wir das Euphol-benzoat mit Osmiumtetroxyd umgesetzt und das so nach der Verseifung des Benzoylestere gewonnene Triol C₃₀H₅₂O₃ mit Blei(IV)-acetat gespalten. Als leicht flüchtiges Produkt dieser Oxydation wurde in 75-proz. Ausbeute Aceton als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon nachgewiesen.

¹⁾ 118. Mitt. Helv. **30**, 1869 (1947).

²⁾ Soc. **1944**, 249.

³⁾ K. H. Bauer und P. Schenkel, Arch. Pharm. **266**, 633 (1928).

⁴⁾ Vgl. L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger, Helv. **28**, 759 (1945).

Das Vorliegen einer Isopropyliden-Gruppe im Euphol lässt auf nahe Beziehungen dieses Alkohols mit den tetracyclischen Triterpenen Kryptosterin und den Elemisäuren schliessen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Gewinnung von Euphol-benzoat.

Das in Anlehnung an die Vorschrift von *Newbold* und *Spring*²⁾ aus dem Harz von *Euphorbia electa* gewonnene Euphorbon (10 g) wurde mit 10 g Benzoylchlorid und 10 cm³ Pyridin während 6 Stunden bei Zimmertemperatur verestert. Die aus 2 Ansätzen erhaltenen Rohprodukte werden in einer Aceton-Methanol(1:1)-Mischung bei -10° stehen gelassen, wobei 14,0 g Krystalle ausfallen. Diese werden in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 280 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	300 cm ³ Petroläther	—
2	300 cm ³ Petroläther	0,27 g Krystalle, Smp. 130–132°
3	300 cm ³ Petroläther	1,2 g Krystalle, Smp. 122–124°
4	400 cm ³ Petroläther	1,38 g Krystalle, Smp. 119–120°
5	400 cm ³ Petroläther	0,78 g Krystalle, Smp. 118–119°
6	400 cm ³ Petroläther	0,47 g Krystalle, Smp. 114–116°
7	450 cm ³ Petroläther	0,63 g Krystalle, Smp. 126–127°
8–11	1700 cm ³ Petroläther	1,6 g Krystalle, Smp. 122–126°
12–13	800 cm ³ Petroläther	0,58 g Krystalle, Smp. 120–122°
14–16	1300 cm ³ Petroläther-Benzol(10:1)	2,3 g Krystalle, Smp. 100–105°
17–18	800 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	4,1 g Krystalle, Smp. 100–107°
19	400 cm ³ Benzol	0,4 g Öl

Weitere Fraktionen ölig!

Die Eluate 2–18 werden aus Aceton-Methanol nach dem Dreieckschema fraktioniert umkrystallisiert. Die schwer lösliche Komponente — 5,1 g — schmilzt bei 139 bis 140°. Das Analysenpräparat wurde drei Tage im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,758 mg Subst. gaben 11,513 mg CO₂ und 3,426 mg H₂O

$C_{37}H_{54}O_2$ Ber. C 83,72 H 10,25%
Gef. „ 83,60 „ 10,20%

$[\alpha]_D = +62^{\circ}$ (c = 1,4 in Chloroform)

$[\alpha]_D = +55^{\circ}$ (c = 0,83 in Pyridin)

Es liegt das Euphol-benzoat vor.

In der Tabelle I sind die Schmelzpunkte, spez. Drehungen³⁾ und Analysenwerte der von uns und von *Newbold* und *Spring* hergestellten Derivate des Euphols zusammengestellt.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Soc. **1944**, 249.

³⁾ Gemessen in Chloroform.

Tabelle 1.

diese Arbeit	Newbold und Spring
Euphol Smp. 109—110°; $[\alpha]_D = +31^\circ$ ($c = 0,80$) $C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81% Gef. „ 84,04 „ 12,05%	Smp. 116°; $[\alpha]_D = +32^\circ$ Gef. C 84,5; 84,6 H 12,0; 12,1%
Euphol-acetat Smp. 106,5—107°; $[\alpha]_D = +45^\circ$ ($c = 0,45$) $C_{32}H_{52}O_2$ Ber. C 81,99 H 11,18% Gef. „ 81,95 „ 11,27%	Smp. 109°; $[\alpha]_D = +41^\circ$ Gef. C 82,1 H 11,0%
Euphol-benzoat Smp. 139—140°; $[\alpha]_D = +55^\circ$ ($c = 0,83$) in Pyridin $C_{37}H_{54}O_2$ Ber. C 83,72 H 10,25% Gef. „ 83,60 „ 10,20%	Smp. 137—139°; $[\alpha]_D = 59^\circ$ in Pyridin Gef. C 83,5 H 10,6%
Dihydro-euphol Smp. 120—121°; $[\alpha]_D = +27$ ($c = 0,75$) $C_{30}H_{52}O$ Ber. C 84,04 H 12,23% Gef. „ 84,00 „ 12,22%	Smp. 120°; $[\alpha]_D = +34^\circ$ Gef. C 84,2 H 12,2%
Dihydro-euphol-acetat Smp. 125,5—126°; $[\alpha]_D = +35^\circ$ ($c = 2,8$) $C_{32}H_{54}O_2$ Ber. C 81,64 H 11,56% Gef. „ 81,40 „ 11,37%	Smp. 123,5—124°; $[\alpha]_D = +34,5^\circ$ Gef. C 81,5 H 11,5%
Dihydro-euphol-benzoat Smp. 164,5—165° $C_{37}H_{56}O_2$ Ber. C 83,40 H 10,59% Gef. „ 82,66 „ 10,50%	Smp. 160—161° Gef. C 82,7 H 10,3%

Herstellung von Euphen-triol.

500 mg Euphol-benzoat werden in 50 cm³ Äther gelöst und mit 245 mg Osmium-tetroxyd während 5 Tagen stehen gelassen. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 40 cm³ einer Alkohol-Benzol(1:1)-Mischung gelöst und nach Zugabe von 1 g Kaliumhydroxyd und 1,6 g Mannit während 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und wie gewohnt aufgearbeitet. Die 400 mg Neutralteile absorbiert man an einer Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III). Benzol-Äther-Mischung(1:1) eluiert 350 mg Krystalle, die bei 183—186° schmelzen und aus Äther-Petroläther bis zum konstanten Smp. von 190—191° umkrystallisiert werden. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 48 Stunden bei 100° getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 10,659 mg CO₂ und 3,781 mg H₂O

$C_{30}H_{52}O_3$ Ber. C 78,20 H 11,38%
Gef. „ 78,20 „ 11,37%

Oxydation des Euphen-triols mit Blei(IV)-acetat.

74 mg Substanz werden in 4 cm³ Eisessig gelöst und mit 98 mg Blei(IV)-acetat, gelöst in 4 cm³ Eisessig, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 5 cm³ Wasser hinzugefügt. Zur Abtrennung der

leichtflüchtigen Oxydationsprodukte werden 6 cm³ der Lösung in drei Fraktionen zu je 2 cm³ abdestilliert und das Destillat mit einer Lösung von 150 mg Dinitro-phenylhydrazin in 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ Alkohol versetzt. Man erhielt so 28 mg eines bei 124–125° schmelzenden Präparates, welches nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon identisch ist. Bei Berücksichtigung einer gleichzeitig durchgeführten Blindprobe errechnet sich die Ausbeute an Aceton auf 75% der Theorie.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

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

253 Über die Synthese eines linearen Dioxo-dicyclopenteno-benzols.

(62. Mitteilung¹⁾ über Stickstoff-Heterocyklen)

von **P. Ruggli** † und **P. Bücheler**.

(23. X. 47.)

In einer Reihe von Arbeiten haben *P. Ruggli* und Mitarbeiter²⁾ mehrere Synthesen von Anthrazolinen durchgeführt, die fast alle über verschiedene Dinitro-benzole verliefen. Solche Dinitroderivate waren indess meist schwer herzustellen; aus diesem Grunde sollte versucht werden, ein „doppelseitiges Hydrocarbostyryl“, also z. B. 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-2,7-dioxo-1,8-anthrazolin, durch eine zweiseitige Ringerweiterung zu gewinnen, analog der *Beckmann*'schen Umlagerung von 1-Hydrindon-oxim, die zu Hydrocarbostyryl führt³⁾. Eine weitere Möglichkeit läge in der Anwendung der *Schmidt*'schen Ringerweiterung mit Stickstoffwasserstoffsäure⁴⁾. Für diese beiden Ringerweiterungen benötigt man ein „doppelseitiges (lineares) Hydrindon“, das als 1,6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol oder s-Hydrindacen-1,6-dion (XV) zu bezeichnen ist. Seine Synthese war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Wir versuchten zunächst, analog der Synthese von Hydrindon-(1)⁵⁾, das Dichlorid der m-Phenylen-dipropionsäure (I) intramolekular zu cyclisieren. m-Phenylen-dipropionsäure ist nach *P. Ruggli* und *A. Staub*⁶⁾ leicht durch Kondensation von Isophtalaldehyd mit Malonsäure und katalytische Hydrierung des Dimethylesters der entstehenden m-Phenylen-diacrylsäure erhältlich. Letztere Säure

¹⁾ 61. Mitt. *P. Ruggli, G. Geiger*, *Helv.* **30**, 2035 (1947).

²⁾ Eine Übersicht findet sich in der Diss. *P. Bücheler*, Basel 1947.

³⁾ *F. St. Kipping*, *Soc.* **65**, 489 (1894).

⁴⁾ *C. Walls*, *Soc.* **1935**, 1405.

⁵⁾ *J. Thiele, A. Wanscheidt*, *A.* **376**, 271 (1910).

⁶⁾ *Helv.* **19**, 440 (1936).