

Zusammenfassung.

Aus den Wurzeln der nordamerikanischen Komposite *Echinacea angustifolia* D. C. konnte eine wasserlösliche, kristallisierte Verbindung $C_{35}H_{46}O_{20}$ in einer Ausbeute von ca. 1% isoliert werden. Dieses mit Echinacosid bezeichnete Naturprodukt ist optisch aktiv ($[\alpha]_D^{20} = -56,5^\circ$, in Wasser) und besitzt eine schwache antibakterielle Wirksamkeit gegenüber *Staphylococcus aureus* und Streptokokken.

Abbaureaktionen, die hauptsächlich mit Methylierungsprodukten des Echinacosids durchgeführt wurden, führten zu dem Ergebnis, dass in ihm ein Glykosid des Brenzcatechin-äthanolis vorliegt. Die Zuckerkomponente besteht aus 2 Mol D-Glucose und 1 Mol L-Rhamnose. Das mit dem Aglucon verknüpfte Glucosemolekül ist ausserdem mit 1 Mol Kaffeesäure verestert, der hauptsächlich die antibakterielle Wirkung zukommt. Aus den Spaltprodukten der durch vollständige Methylierung gewonnenen Polymethoxy-Verbindungen ist für das Echinacosid die in Formel I zum Ausdruck gebrachte Struktur ermittelt worden.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
Sandoz, Basel.

239. Zur Kenntnis der Triterpene.

156. Mitteilung¹⁾.

Zur Konstitution des Lanostadienols

von **W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger** und **L. Ruzicka**.

(2. IX. 50.)

Die Konstitution des tetracyclischen, sekundären Alkohols Lanostadienol (Lanosterin, $C_{30}H_{50}O$, I)²⁾, welcher aus dem Wollfett der Schafe und aus den Mutterlaugen von der Herstellung des Ergosterins aus Hefe gewonnen wird, ist noch wenig bekannt. Von den zwei Doppelbindungen des Lanostadienols liegt eine in einer Isobutenyl-Gruppe vor und lässt sich katalytisch hydrieren³⁾; dabei entsteht das Lanostenol (Dihydro-lanosterin, $C_{30}H_{52}O$, II) das auch aus dem Wollfett der Schafe isoliert worden ist. Die zweite, im Ringsystem liegende Doppelbindung konnte dagegen katalytisch nicht hydriert werden. *C. B. Roth & O. Jeger*⁴⁾ haben vor kurzem an Hand des IR.-Absorp-

¹⁾ 155. Mitt. Helv. **33**, 1835 (1950).

²⁾ Zur Nomenklatur vgl. *L. Ruzicka, R. Denss & O. Jeger*, Helv. **28**, 759 (1945).

³⁾ *H. Wieland, H. Passedach & A. Ballauf*, A. **529**, 68 (1937); *H. Wieland & W. Benend*, Z. physiol. Ch. **274**, 215 (1942); *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr*, Helv. **27**, 472 (1944).

⁴⁾ Helv. **32**, 1620 (1949).

tionsspektrums des ungesättigten Grundkohlenwasserstoffes Lanosten, der aus Lanostenol zugänglich ist und mit demselben in der Lage der reaktionsträgen Doppelbindung übereinstimmt, festgestellt, dass diese Doppelbindung vierfach substituiert ist und demnach in der Gruppierung (1) vorliegt. In dieser Mitteilung beschreiben wir Umwandlungs- und Abbaureaktionen im Bezirke der nicht hydrierbaren Doppelbindung des Lanostenols, welche die Ergebnisse früherer Untersuchungen ergänzen und zusammen mit diesen zur Aufstellung einer vorläufigen Partialformel für das Lanostadienol führten.



Bei der Oxydation des Lanostenol-acetats $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (III) mit Selendioxyd in siedender Eisessig-Lösung¹⁾ oder mit Benzopersäure bei Zimmertemperatur²⁾ bzw. durch Umsetzung mit N-Bromsuccinimid³⁾ erhält man ein zweifach ungesättigtes Acetat $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (IV), das mit dem Dihydro-agnosterin-acetat (aus dem Wollfett der Schafe) identisch ist¹⁾⁴⁾. An Hand des UV.-Absorptionsspektrums (Maximum bei $243 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,2$) sind die beiden Doppelbindungen von IV konjugiert und liegen in zwei verschiedenen Ringen. Im IR.-Absorptionsspektrum von IV (Figur A, Kurve 1)⁵⁾ kommt eine sehr starke δ -(CH)-Frequenz der Gruppierung $-\text{CH}=\text{C}<$ bei 814 cm^{-1} vor und eine ziemlich schwache $\nu(\text{CC})$ -Frequenz bei 1602 cm^{-1} , woraus man auf die Anwesenheit einer Butadien-Bindung mit mindestens einer Gruppierung $-\text{CH}=\text{C}<$ schliessen kann⁶⁾. Bei verschiedenen Umsetzungen die vom Lanostenol zum Dihydro-agnosterin führen, muss also eine Allylumlagerung stattfinden⁷⁾.

Bei der energischen Oxydation des Dihydro-agnosterin-acetats (IV) mit Chromsäure erhielten *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr*⁸⁾ das einfach ungesättigte Acetoxy-lanosten-dion $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ (V). Die Verbindung V entsteht ferner bei der Oxydation des Lanostenol-acetats (III) mit Chromsäure bei 80° ⁸⁾⁹⁾, sowie bei der Behandlung von III unter milden Bedingungen mit Ozon¹⁰⁾ und, wie wir in dieser Arbeit

¹⁾ *L. J. Bellamy & C. Dorée, Soc. 1941, 176.*

²⁾ *M. J. Birchenough & J. F. McGhie, Soc. 1949, 2038.*

³⁾ *C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer, Soc. 1949, 570.*

⁴⁾ *L. Ruzicka, R. Denss & O. Jeger, Helv. 29, 204 (1946).*

⁵⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden auf einem Baird-, double-beam"-Spektrographen in Nujol-Paste aufgenommen.

⁶⁾ Für Butadien wurden die entsprechenden $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen bei 1598 cm^{-1} gefunden; vgl. *K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VII, S. 305.*

⁷⁾ Vgl. auch *C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer, Soc. 1949, 570.*

⁸⁾ *Helv. 27, 472 (1944).*

⁹⁾ Vgl. auch *H. Wieland & E. Joost, A. 546, 103 (1941).*

¹⁰⁾ *A. C. Muhr, Über die triterpenartigen Bestandteile des Wollfettes, Diss. ETH., Zürich-1945.*

beschreiben, beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung. Man kann daher annehmen, dass bei der Entstehung von V keine Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts stattfinden und dass diese Verbindung die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome wie das Lanostadienol besitzt.

Für das Acetoxy-lanosten-dion (V) wurde bereits früher an Hand des UV.-Absorptionsspektrums ($\lambda_{\max} = 275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,94$) die En-1,4-dion-Gruppierung (2) abgeleitet¹⁾. Im IR.-Absorptionsspektrum von V (Figur A, Kurve 2) treten neben der Carbonyl-Frequenz der Acetat-Gruppe (1728 cm^{-1}) zwei sehr intensive Banden bei 1660 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} (Schulter) auf. Es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Banden der En-1,4-dion-Gruppierung zuzuschreiben sind. Dagegen tritt keine der C=C-Gruppe zuzuschreibende Bande auf.



Da erfahrungsgemäss C=C-Gruppen konjugiert zu Carbonyl-Gruppen stark IR.-aktiv sind, so ist auf Grund des Fehlens dieser Frequenz im Spektrum von V zu schliessen, dass es sich hierbei um eine zentrosymmetrische Gruppierung des Typs (2) handelt. Ferner ist die Aufspaltung der beiden $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen verhältnismässig klein. Dies weist auf eine räumliche Trennung der beiden Carbonyl-Gruppen hin.

C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer²⁾ haben das Acetoxy-lanosten-dion (V) mit Selendioxyd in Eisessig-Acetanhydrid-Lösung weiter oxydiert und erhielten dabei ein Gemisch von Oxydationsprodukten, aus welchem ein Präparat der Bruttoformel $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5$ („Triketodihydro-lanosteryl-acetat“) isoliert wurde. Diese Autoren nahmen an, dass bei der Umsetzung von V mit Selendioxyd unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen ein drittes Carbonyl in die Molekel eingeführt wird. Wir haben diese Oxydation bei genau gleichen Reaktionsbedingungen mehrmals wiederholt und gefunden, dass dabei, im Gegensatz zu Beobachtungen von Dorée und Mitarbeitern, vorwiegend eine zweite Doppelbindung in Konjugation zu der in V vorliegenden Gruppierung (2) eingeführt wird. Das so gewonnene Acetoxy-lanostadien-dion $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (VI) weist im UV. ein weitgehend gleiches Absorptionsspektrum auf wie V, mit einem Maximum bei $275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ (Figur B, Kurve 1)³⁾.

¹⁾ Helv. 27, 472 (1944).

²⁾ Soc. 1949, 570.

³⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

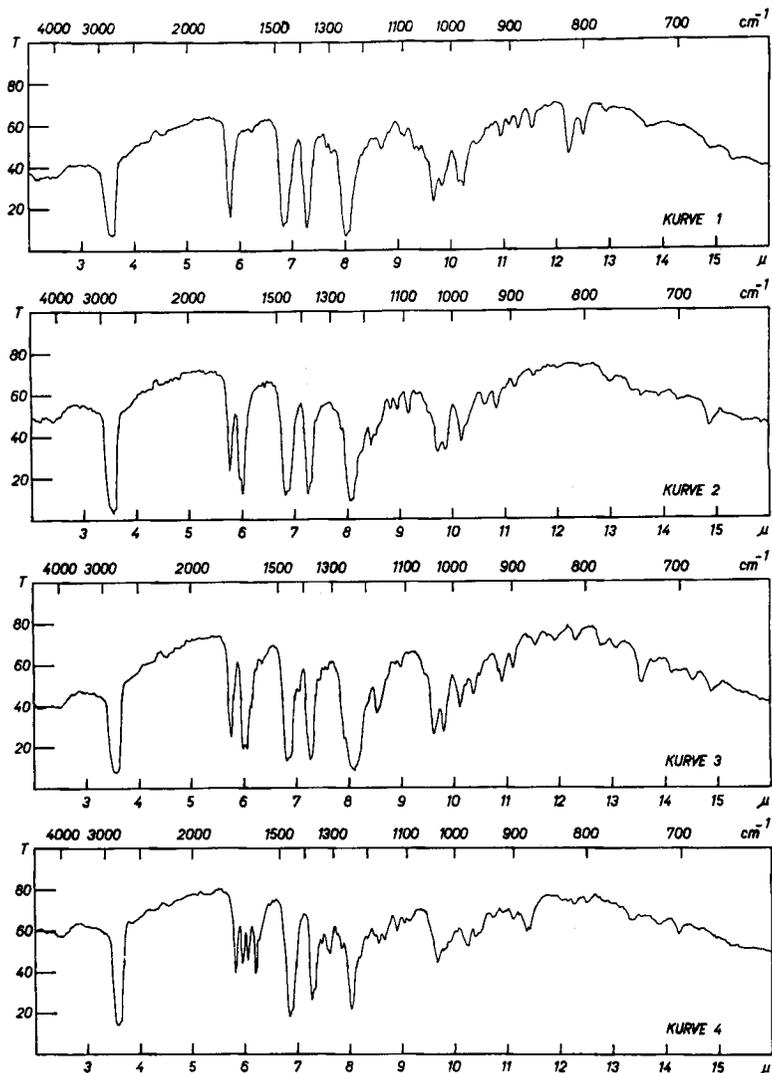


Fig. A.

Kurve 1: Dihydro-agnosterin-acetat (IV).

Kurve 2: Acetoxy-lanosten-dion (V).

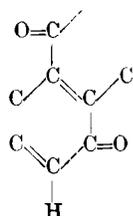
Kurve 3: Acetoxy-lanostadien-dion (VI).

Kurve 4: $\Delta^{10,11}: 13,18$ -2-Acetoxy-12,19-dioxo-oleadien (XXIV).

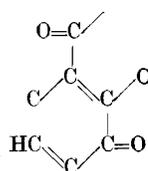
Die Diskussion des IR.-Absorptionsspektrums von VI (Figur A, Kurve 3) ergibt folgendes. Im Gegensatz zum Spektrum von V tritt hier bei 812 cm^{-1} eine mittelstarke Bande auf; ferner findet man in der 1600 cm^{-1} -Region zunächst zwei Banden bei 1575 cm^{-1} (Schulter)¹⁾

¹⁾ Es lässt sich noch nicht entscheiden, ob die bei 1602 cm^{-1} auftretende Schulter an Stelle der 1575 cm^{-1} -Bande des Systems von Carbonyl- und C=C-Gruppe erscheint.

und 1602 cm^{-1} (Schulter). In derselben Region treten zwei Banden bei 1651 cm^{-1} und 1668 cm^{-1} (stark) auf, ferner die der Acetat-Gruppe zuzuschreibende Bande bei 1738 cm^{-1} . Man darf hieraus folgern, dass in VI in Konjugation zur oben abgeleiteten Gruppierung (2) noch eine C=C-Doppelbindung hinzukommt, deren eines Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom trägt. Schliesslich sind im IR.-Spektrum von VI alle ν -Frequenzen erwartungsgemäss etwas tiefer als in Figur A, Kurve 2. Für die Verbindung VI ist demnach eine von den beiden Gruppierungen (3) oder (4) in Erwägung zu ziehen.



(3)



(4)

Ein sehr ähnliches UV.-Absorptionsspektrum wie VI weist das $\Delta^{10,11;13,18}$ -2-Acetoxy-12,19-dioxo-oleadien (XXIV) auf¹⁾ ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$), das bekanntlich in den Ringen C, D und E die ungesättigte Gruppierung (3) enthält. Dagegen zeigt das IR.-Spektrum von XXIV (Figur A, Kurve 4) in der in Betracht kommenden 1600 cm^{-1} -Region erwartungsgemäss erhebliche Unterschiede gegen dasjenige von VI. Zunächst findet man auch hier eine analoge Bande bei 813 cm^{-1} . In der 1600 cm^{-1} -Region treten aber jetzt Banden bei 1595 cm^{-1} (Schulter) und 1613 cm^{-1} auf, dann bei 1642 und 1678 cm^{-1} und schliesslich die Acetat-Bande bei 1712 cm^{-1} . Man kann hieraus sowie auf Grund der Deutung des IR.-Spektrums von V folgern, dass auch hier ein konjugiertes System von CO- und C=C-Gruppen vorliegt, in welchem die CO-Gruppen durch eine wahrscheinlich vierfach substituierte C=C-Bindung getrennt sind und zu einer der beiden CO-Gruppen eine Gruppe $-\text{CH}=\text{C}<$ konjugiert ist. Die hohe Intensität der Bande bei 1613 cm^{-1} weist auf eine auch nicht annähernd zentrosymmetrische Anordnung hin; ferner ist die Aufspaltung der CO-Banden grösser als im IR.-Spektrum von VI. Diese Tatsache legt eine räumliche Annäherung der beiden CO-Gruppen nahe, in Übereinstimmung mit der leichten Bildung eines Pyridazin-Derivates beim Erhitzen von XXIV mit Hydrazin.

Durch weitere energische Oxydation des Acetoxy-lanostadiendions (VI) mit Selendioxyd in Dioxan-Lösung bei 180° wird in VI eine dritte Carbonyl-Gruppe eingeführt, und in guter Ausbeute bildet sich das zweifach ungesättigte Acetoxy-lanostadien-trion $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5$ (VII), das im UV. ein Absorptionsmaximum bei $285\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,0$ (Figur B, Kurve 2) aufweist und an Hand seiner physikalischen Konstanten

¹⁾ L. Ruzicka & O. Jeger, Helv. 24, 1236 (1941).

mit dem erwähnten „Triketo-dihydro-lanosteryl-acetat $C_{32}H_{48}O_5$ “ von *C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer*¹⁾ identisch sein dürfte. Die von uns für dieses Oxydationsprodukt bevorzugte wasserstoffärmere Bruttoformel macht den Übergang von VI in VII plausibel. Diese Bruttoformel lässt sich an Hand des IR.-Absorptionsspektrums

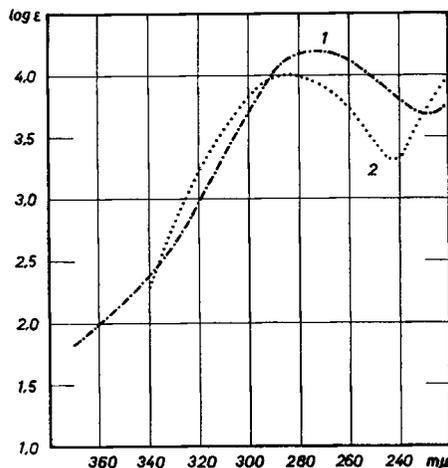
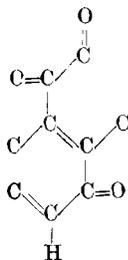


Fig. B.

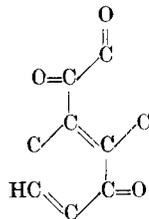
Kurve 1: Acetoxy-lanostadien-dion (VI).

Kurve 2: Acetoxy-lanostadien-trion (VII).

(Figur C, Kurve 1) stützen. Es tritt wieder eine Bande bei 819 cm^{-1} in Erscheinung, und es finden sich Banden bei 1568 , 1595 (Schulter)²⁾ 1619 (Schulter), 1635 , 1670 , 1705 und 1718 (Schulter) cm^{-1} , die sich folgendermassen deuten lassen. Die Banden 1568 (oder 1595 cm^{-1})²⁾ und 1619 cm^{-1} dürften von 2 C=C-Gruppen herrühren, von welchen die eine vierfach, die andere dreifach substituiert ist. Die Banden 1635 und 1670 entsprechen den Banden 1642 und 1678 cm^{-1} von der Verbindung VI. Die neu dazu gekommene Bande 1705 cm^{-1} entspricht vermutlich der neuen CO-Gruppe, die einer anderen benachbart ist. Die Acetat-Bande (1718 cm^{-1}) fällt hier fast mit einer der (CO)-Banden bei 1705 cm^{-1} zusammen.



(5)



(6)

¹⁾ Soc. 1949, 570.

²⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1896.

Für das Acetoxy-lanostadien-trion (VII) kann man demnach eine von den beiden Gruppierungen (5) oder (6) in Betracht ziehen.

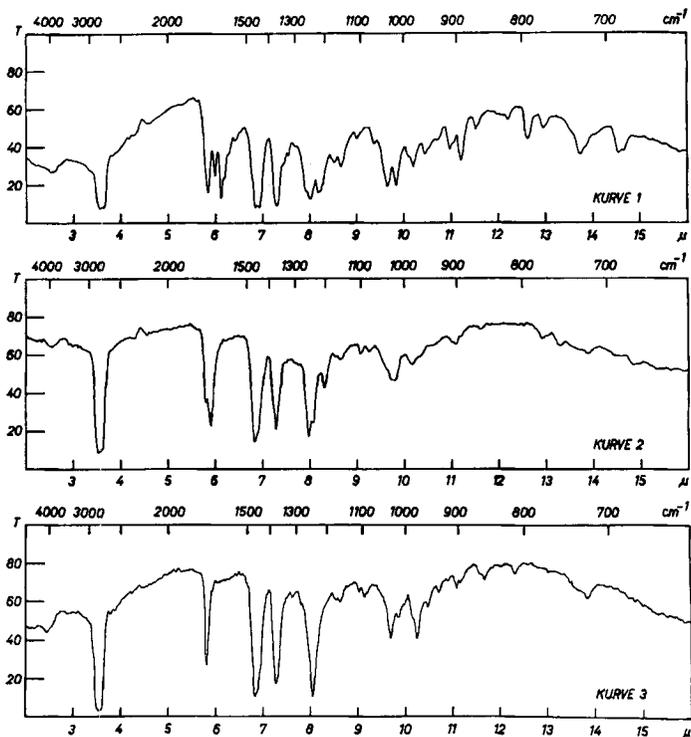


Fig. C.

Kurve 1: Acetoxy-lanostadien-trion (VII).

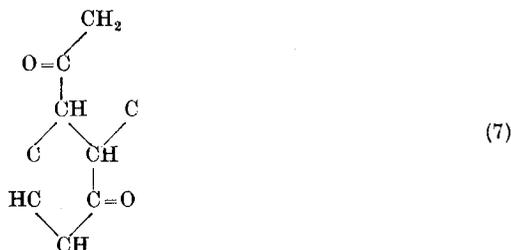
Kurve 2: Acetoxy-lanostan-dion (VIII).

Kurve 3: Isomeres Lanostenol-acetat (XIX).

Die Verbindung VII reagiert auch bei energischen Bedingungen nicht mit *o*-Phenyldiamin und gibt mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farbreaktion, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *C. Dorée* und Mitarbeitern. Der Nachweis der 1,2-Diketo-Gruppierung von VII auf chemischem Wege gelang bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung, wobei saure Oxydationsprodukte entstanden, über deren Untersuchung wir später berichten möchten.

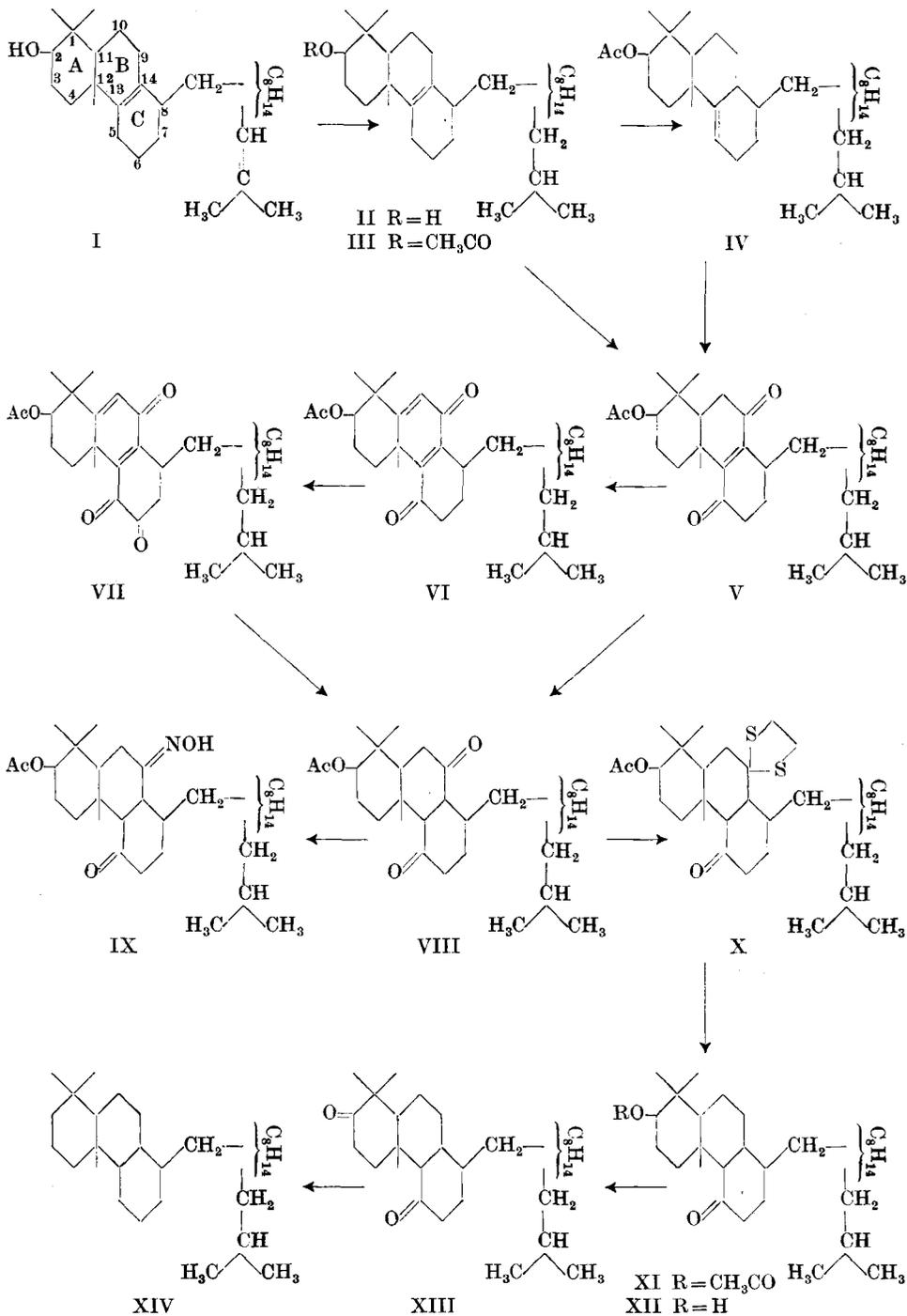
Es ist wahrscheinlich, jedoch noch nicht eindeutig bewiesen, dass die Bildung des Acetoxy-lanostadien-trions (VII) ohne Umlagerung des Gerüsts stattfindet und dieses Oxydationsprodukt die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome wie das Lanostadienol aufweist. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, dass sowohl bei der milden Reduktion von VII nach *Clemmensen* wie auch bei der Behandlung des Acetoxy-lanosten-dions (V) mit Zink in Eisessig die

Bildung des gesättigten Acetoxy-lanostan-dions $C_{32}H_{52}O_4$ (VIII) beobachtet worden ist¹⁾. Wir haben bereits gezeigt, dass in V wahrscheinlich das unveränderte Skelett des Lanostadienols vorliegt; da beim Übergang von V in VIII das Eintreten von Umlagerungen unwahrscheinlich ist, kann für das Acetoxy-lanostadien-trion (VII) das gleiche Kohlenstoffgerüst wie beim Lanostadienol angenommen werden. Für das Acetoxy-lanostan-dion (VIII) kommt die Gruppierung (7) in Betracht, die zu einer starken Absorptionsbande bei 1697 cm^{-1} im IR.-Absorptionsspektrum (Figur C, Kurve 2) führt, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die bei 1,4-Diketonen gesammelt wurden.



Von den beiden in 1,4-Stellung liegenden Carbonylen des Acetoxy-lanostan-dions (VIII) zeigt sich eines reaktionsträge und konnte mit Ketonreagenzien nicht nachgewiesen werden. So lieferte die Verbindung VIII mit Hydroxylamin nur ein Monoxim (IX) und bei der Behandlung mit Äthylendithioglykol und Salzsäure nur ein Monothioacetal (X). Durch reduktive Entschwefelung mit *Raney*-Nickel entstand aus X das Acetoxy-lanostanon (XI). Bei alkalischer Verseifung ging XI in das Hydroxy-lanostanon (XII) über, das mit Acetanhydrid-Pyridin zu XI reacetyliert wurde und bei milder Oxydation mit Chromsäure das gesättigte Diketon Lanostan-dion (XIII) lieferte. Energische Reduktion von XIII nach *Clemmensen* führte schliesslich zum Ersatz der beiden Carbonyle durch Methylen-Gruppen. Auf diesem Wege gelang es erstmals, den gesättigten Kohlenwasserstoff Lanostan (XIV) herzustellen, der bei $98-99^{\circ}$ schmilzt und eine spez. Drehung von $+34^{\circ}$ (in Chloroform) aufweist. Des weiteren entstand bei der Reduktion des Acetoxy-lanostan-dions (VIII) mit Lithiumaluminiumhydrid das Lanostan-triol (XV), das wir in reiner Form nicht isoliert haben. Die Acetylierung von XV mit Acetanhydrid-Pyridin bei 20° führte nur zu einem Triol-diacetat (XVI). Auch in Lanostan-diol (XVII), das wir durch Behandlung des Hydroxy-lanostanons (XII) bzw. seines Acetats XI mit Lithiumaluminiumhydrid herstellten, ist ein sekundäres Hydroxyl reaktionsträge; bei der Acetylierung von XVII entstand nur das Mono-acetat XVIII.

¹⁾ C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer, Soc. 1948, 988; dort als „diketolanostanyl-acetat“ bezeichnet.



Im letzteren haben wir mit Phosphoroxychlorid-Pyridin Wasser abgespalten und erhielten so ein ungesättigtes, mit Lanostenol-acetat (III) isomeres Acetat $C_{32}H_{54}O_2$ (XIX), dessen Doppelbindung eine dreifache Substitution aufweist. So zeigt das IR.-Absorptionsspektrum von XIX (Figur C, Kurve 3) die für eine dreifach substituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 812 cm^{-1} (mittel) und 1684 cm^{-1} (schwach). Bei der Hydrierung mit Platin-Katalysator in Eisessig-Lösung liess sich schliesslich die Doppelbindung des Acetates XIX absättigen. Es entstand dabei das gesättigte Lanostanol-acetat (XX), das noch über die Zwischenstufe des Lanostanols (XXI) und des Lanostanons (XXII) in den oben erwähnten, gesättigten Kohlenwasserstoff Lanostan (XIV) übergeführt wurde.

Der Nachweis der Gruppierung (5) bzw. (6) in Acetoxy-lanostadien-trion (VII) sowie die früher erzielten Abbaueergebnisse:

a) Isolierung von 1,2,8-Trimethyl-phenanthren (XXIII) bei der Dehydrierung des Lanostadienols mit Selen¹⁾,

b) Nachweis einer Isobutenyl-Gruppe im Bezirke der hydrierbaren Doppelbindung¹⁾²⁾,



c) Erfassung der Gruppierung (8) im Bezirke der sekundären Hydroxylgruppe³⁾ (siehe nebenstehendes Formelschema), führten uns zur Aufstellung einer hypothetischen Partialformel I für das Lanostadienol, die nur als ein Erklärungsversuch für die bisher bekanntgewordenen Reaktionen betrachtet werden soll. In der Teilformel I, die 22 von den 30 Kohlenstoffatomen des Lanostadienols erfasst, sind 21 Kohlenstoffatome bei Abbaureaktionen und bei der Dehydrierung⁴⁾ beteiligt, und das 22ste C-Atom ist aus Analogiegründen

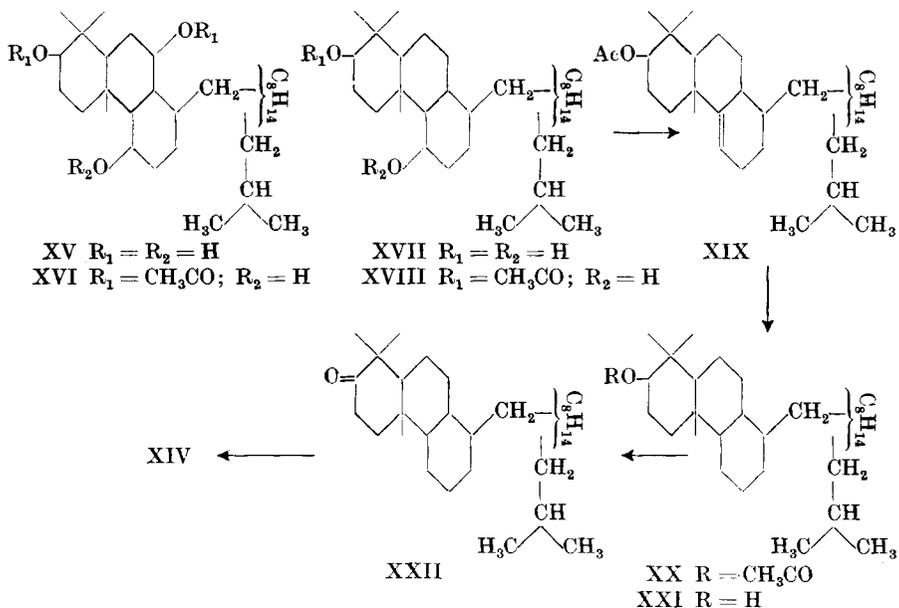
¹⁾ Vgl. *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr, Helv. 27, 472 (1944)*. Zur Dehydrierung gelangte das „Isocholesterin“, in welchem ein Gemisch von Lanostadienol, Lanostenol, Agnosterin und Dihydro-agnosterin vorliegt. Alle diese Verbindungen weisen die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome auf und unterscheiden sich nur in der Zahl und Lage der Doppelbindungen.

²⁾ *H. Wieland & W. Benend, Z. physiol. Ch. 274, 215 (1942)*.

³⁾ *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr, Helv. 27, 472 (1944)*; *L. Ruzicka, M. Montanov & O. Jeger, Helv. 31, 818 (1948)*.

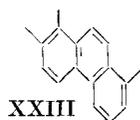
⁴⁾ Die geminalen Methyl-Gruppen in α -Stellung zum Hydroxyl verursachen eine gewisse Unsicherheit in der Interpretation der Dehydrierungsergebnisse. Von den früheren Dehydrierungen von pentacyclischen Triterpenen ist es bekannt, dass der Verlauf der Dehydrierung im Ring A in zwei Richtungen vor sich geht: entweder findet die Abspaltung einer der beiden Methyl-Gruppen statt, oder ein Methyl wandert an das hydroxylierte Kohlenstoffatom bei der unter Retropinakolinumlagerung stattfindenden Wasser-

als Methylgruppe an der Verknüpfungsstelle der Ringe A und B in identischer Stellung wie bei den Diterpenen und Triterpenen angenommen worden. In der Teilformel I ist die reaktionsträge Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 13 und 14 an der Verknüpfungsstelle der Ringe B-C angenommen, jedoch muss man eine 8,14-Stellung dieser Doppelbindung ebenfalls in Betracht ziehen. Das Lanostenol erhält die Teilformel II und seine in dieser Arbeit erwähnten Umwandlungsprodukte die Teilformeln III–XXII, die alle bekannt gewordenen Eigenschaften dieser Verbindungen plausibel erklären.



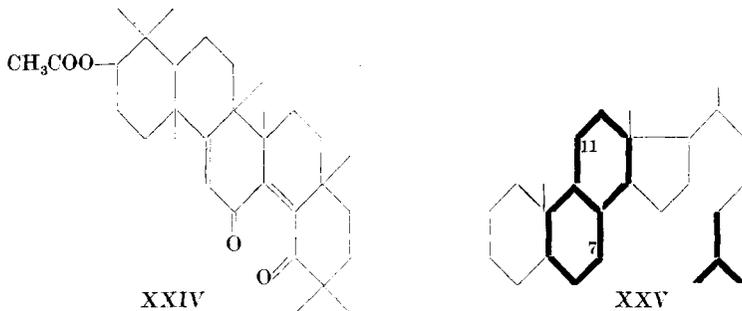
Für die weitere Untersuchung des Lanostadienols ist der Vergleich dieser Verbindung mit den höheren Terpenverbindungen und Steroiden wichtig. Im tricyclischen Teil des Lanostadienol-Gerüsts erkennt man die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome wie bei den aufgeklärten tricyclischen Diterpenen. Weiter erblickt man im hydroxylierten Ring des Lanostadienols den Ring A der pentacyclischen Triterpene, zudem weist das sekundäre Hydroxyl im Lanosta-

abspaltung. Daher muss auch bei der Bildung von 1,2,8-Trimethyl-phenanthren (XXIII) aus Lanostadienol einer von den beiden Dehydrierungsmechanismen in Betracht gezogen werden. Im ersten Falle entspricht das Methyl in Stellung 2 des 1,2,8-Trimethyl-phenanthrens einer Seitenkette oder einem Ring-Kohlenstoffatom im Lanostadienol, welches am Atom 7 des Phenanthren-Teiles gebunden war (vgl. Numerierung in Formel I); im zweiten Fall liegt dieses Methyl als eines der geminalen Methylene im Ring A des Naturstoffes vor.



dienol die gleiche räumliche Anordnung wie im α - und β -Amyrin auf, da bei allen diesen Verbindungen bei der Wasserabspaltung mit Phosphorpentachlorid eine identisch verlaufende Retropinakolinumlagerung stattfindet.

Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung im Bau der Ringe B und C sowie des aufgeklärten Teils der Seitenkette des Lanostadienols mit dem in der Formel XXV



fett gedruckten Teil des Cholestan-Gerüsts. So entsprechen die beiden Carbonyle des Acetoxy-lanostan-dions (VIII) schematisch den Keto-Gruppen in Stellung 7 und 11 der Steroide. Bei der letzteren Verbindungsklasse ist es bekannt, dass das Carbonyl in Stellung 7 mit Ketonreagenzien nachgewiesen und auf verschiedenen Wegen zu einer Methylene-Gruppe reduziert werden kann, während die 11-ständige Keto-Gruppe sehr reaktionsträge ist und nicht nach *Wolff-Kishner*, sondern nur nach *Clemmensen* zu einem Methylene reduziert wird. Die Umsetzung dieses reaktionsträgen Steroid-Carbonyls mit Lithium-aluminiumhydrid führt zu einem gehinderten 11- β -Hydroxyl, das sich nicht verestern lässt und ähnlich wie das Hydroxyl im Lanostadiol-monoacetat (XVIII) mit Phosphoroxychlorid-Pyridin abgespalten wird. Die dabei entstehenden $\Delta^{9,11}$ -ungesättigten Steroide können, gleich wie das auf analogem Wege gewonnene Lanosterin-Isomere XIX katalytisch hydriert werden¹⁾.

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

Experimenteller Teil²⁾.

A. Herstellung des Acetoxy-lanostadien-trions (VII).

*Oxydation von Acetoxy-lanosten-dion (V)*³⁾ mit Selendioxyd in Eisessig-Acetanhydrid-Lösung⁴⁾. 3 g Acetoxy-lanosten-dion wurden nach der Vorschrift von *C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer*⁴⁾ in 50 cm³ Acetanhydrid-Eisessig (1:1) gelöst und mit 3 g Selendioxyd in 8 cm³ Wasser 3 ½ Stunden am Rückfluss erhitzt. Das rotorange, amorphe Rohprodukt wurde in 80 cm³ Petroläther-Benzol (9:1) gelöst und durch eine Säule von 42 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert. Mit 300 cm³ Petroläther-Benzol (9:1) und 500 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) liessen sich insgesamt 1,75 g einer hellgelben Substanz eluieren, die aus Methanol in schönen, flachen, citronengelben Nadeln kristalli-

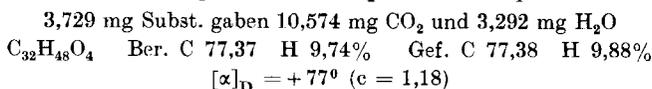
¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung in: *L. F. Fieser & M. Fieser, Natural Products Related to Phenanthrene*, 3rd ed., Reinhold, New York 1949.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden, wenn nichts anderes vermerkt, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

³⁾ *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr, Helv.* **27**, 472 (1944).

⁴⁾ Vgl. dazu *C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer, Soc.* **1949**, 570.

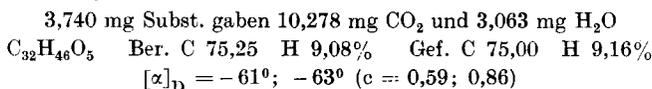
sierte; Schmelzpunkt 122–123°, eine Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz um 140°. Zur Analyse gelangte ein viermal aus Methanol umkristallisiertes und im Hochvakuum 50 Stunden bei 110° getrocknetes Präparat vom Smp. 122–123°.



Es liegt das Acetoxy-lanostadien-dion (VI) vor.

Mit Benzol, Benzol-Äther und Äther konnten aus der Säule noch 450 mg eines zunehmend oranger gefärbten Produktes eluiert werden. Der Schmelzpunkt des schön kristallisierenden Gemisches war unscharf und konnte durch fortgesetztes Umkristallisieren bis auf 184° gesteigert werden. Dieses Gemisch verschieden weit oxydierter Produkte konnte in der nachfolgend beschriebenen Art zu Acetoxy-lanostadien-trion (VII) nachoxydiert werden. Durch weiteres Auswaschen der Säule mit Äther-Methanol wurden schliesslich noch 570 mg eines rotorangen, amorphen Produkts erhalten, das bisher noch nicht weiter untersucht wurde.

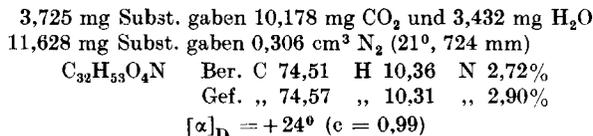
Oxydation von Acetoxy-lanostadien-dion (VI) mit Selendioxyd in Dioxan bei 180°. 300 mg Substanz wurden in 7 cm³ abs. Dioxan (über Natrium gekocht und abdestilliert) gelöst und mit 450 mg Selendioxyd im Einschlussrohr 4 Stunden auf 180° erhitzt, wobei eine geringe Selenabscheidung stattfand. Das Selen und das überschüssige Selendioxyd wurden abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Man erhielt so 300 mg eines neutralen, kristallinen Oxydationsproduktes vom Smp. 187–190°. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol schmolz das Analysenpräparat bei 189–190°. Zur Analyse wurde es zweimal bei 180° im Hochvakuum sublimiert.



Es liegt das Acetoxy-lanostadien-trion (VII) vor.

B. Umwandlungen von Acetoxy-lanostan-dion (VIII)¹.

Acetoxy-lanostan-dion-monoxim (IX). 600 mg Acetoxy-lanostan-dion (VIII) wurden in 120 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 1,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 18 cm³ Pyridin 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde im Vakuum eingeengt, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen; das Rohprodukt (600 mg) wurde in Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule von 18 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert. Mit 75 cm³ Benzol liessen sich 90 mg Substanz vom Smp. 209–213° eluieren; die Benzol-Äther- und Äther-Eluate (450 mg) schmolzen scharf bei 213–214°. Zur Analyse wurde eine mittlere Fraktion dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und die langen, verfilzten Nadeln im Hochvakuum bei 160–170° sublimiert.



Es liegt die Verbindung (IX) vor.

Umsetzung von Acetoxy-lanostan-dion (VIII) mit Äthylendithioglykol zu X. 1 g Substanz wurde in 1½ cm³ absolutem Chloroform und 1 cm³ Äthylendithioglykol gelöst

¹) C. Dorée, J. F. McGhie & F. Kurzer, Soc. 1948, 988; dort als „diketolanostanyl acetate“ bezeichnet.

und durch die Lösung während 2 Stunden unter Kühlung mit Eiswasser ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff durchgeleitet¹⁾. Die anfänglich klare Lösung trübte sich augenblicklich stark durch das bei der Reaktion entstehende Wasser. Die Salzsäure und das Chloroform wurden dann sorgfältig in der Kälte im Vakuum entfernt, die zurückbleibende halb feste Masse mit Methanol gut durchgerührt und die festen Anteile scharf abgenutscht. Nach dreimaligem gründlichem Auswaschen des Niederschlages mit Methanol war das überschüssige Äthylendithioglykol zur Hauptsache entfernt und vor allem das Produkt von der Salzsäure befreit. Nach einmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol kristallisierte das Reaktionsprodukt in schönen, langen, weissen Nadeln vom Smp. 180—181° (0,65 g). Das Analysenpräparat, das im Hochvakuum bei 160° sublimiert wurde, schmolz konstant bei 181—182°.

4,052 mg Subst. gaben 10,433 mg CO₂ und 3,433 mg H₂O

4,531 mg Subst. verbrauchten 1,576 cm³ 0,02-n. KJO₃

C₃₄H₅₆O₃S₂ Ber. C 70,78 H 9,78 S 11,12%

Gef. „ 70,27 „ 9,48 „ 11,15%

[α]_D = +29° (c = 0,81)

Es liegt das Mono-äthylendithioglykol-acetal des Acetoxy-lanostan-dions (X) vor.

Reduktive Entschwefelung von X mit Raney-Nickel zu Acetoxy-lanostanon (XI). 600 mg Substanz wurden in 50 cm³ absolutem Dioxan gelöst, mit Raney-Nickel (hergestellt aus 10 g Legierung) versetzt und 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Nickel abdekantiert, dieses wiederholt mit Benzol ausgewaschen und die vereinigten Extrakte im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt war amorph, kristallisierte aber aus Chloroform-Methanol in Nadeln, Smp. 131—134°. Es wurde nun in Petroläther-Benzol (9:1) gelöst und an 15 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol-Gemischen liessen sich insgesamt 550 mg Substanz eluieren, von denen die ersten 100 mg bei 132—135°, der Rest bei 138—139° schmolz. Zur Analyse wurde eine Mittelfraktion dreimal aus Methylchlorid-Methanol umkristallisiert und die kurzen, flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Smp. 140—142° 50 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen schmolz das Präparat bei 142—144°.

3,606 mg Subst. gaben 10,400 mg CO₂ und 3,632 mg H₂O

C₃₂H₅₄O₃ Ber. C 78,96 H 11,18% Gef. C 78,71 H 11,27%

[α]_D = +60° (c = 1,02)

Es liegt das Acetoxy-lanostanon (XI) vor.

Eine Probe davon wurde im Hochvakuum bei 130—140° Blocktemperatur sublimiert. Bei langsamer Sublimation erhielt man watteartige Kristalle, die nicht mehr verrieben werden konnten und unscharf zwischen 140—150° schmolzen. Nach nochmaliger Sublimation dieses Präparates beobachtete man einen Smp. von 147—151°. Wurde die Sublimation unterbrochen, so schmolz der nicht sublimierte Anteil bei 156—158°. Wurde nach der Sublimation das Produkt erneut kristallisiert, so sank der Schmelzpunkt wieder auf 139—141°, was auch bei längerem Aufbewahren der Fall war. Nach der Sublimation gab das Präparat die gleichen Analysenwerte, und auch die spezifische Drehung ist praktisch identisch mit derjenigen der nicht sublimierten Probe.

4,167; 3,562 mg Subst. gaben 12,051; 10,265 mg CO₂ und 4,190; 3,577 mg H₂O

C₃₂H₅₄O₃ Ber. C 78,96 H 11,18%

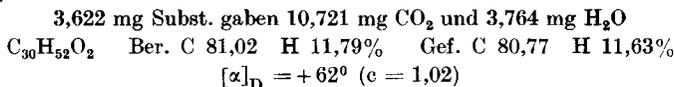
Gef. „ 78,92; 78,64 „ 11,25; 11,24%

[α]_D = +63°; +62° (c = 0,91; 1,01)

Alkalische Verseifung von XI. 700 mg Substanz wurden in etwas Benzol gelöst und mit 50 cm³ 1-n. äthanolischer Kalilauge 1½ Stunden am Rückfluss verseift. Das Rohprodukt schmolz bei 160—161° und änderte den Schmelzpunkt auch durch wiederholtes

¹⁾ Zur Methodik vgl. H. Hauptmann, Am. Soc. 69, 563 (1947).

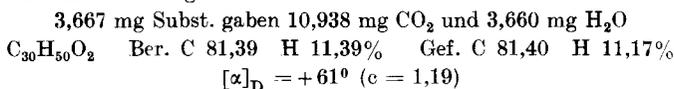
Umkristallisieren nicht. Der Schmelzpunkt des sublimierten Analysenpräparates betrug 160–162°.



Es liegt das Hydroxy-lanostanon (XII) vor.

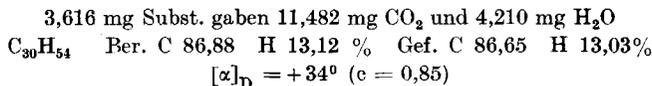
Die Reacetylierung von XII mit Acetanhydrid-Pyridin ergab das Acetoxy-lanostanon (XI).

Oxydation von Hydroxy-lanostanon (XII) mit Chromsäure zum Lanostan-dion (XIII). 1,9 g Substanz, gelöst in 150 cm³ Eisessig, wurden mit einer Lösung von 500 mg Chromtrioxyd in 30 cm³ 90-proz. Essigsäure versetzt und 14 Stunden stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,7 g neutrale Oxydationsprodukte, die in Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule von 50 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) filtriert wurden. Zur Analyse wurden die Kristalle viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum 45 Stunden bei 100° getrocknet. Die flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln schmolzen bei 120–122°.



Es liegt die Verbindung (XIII) vor.

Reduktion von Lanostan-dion (XIII) nach Clemmensen zum Lanostan (XIV). Die Reduktion wurde nach der von T. Reichstein¹⁾ bei 11-Keto-steroiden angewandten Methode ausgeführt; infolge anderer Löslichkeitsverhältnisse musste jedoch noch Dioxan zugefügt werden. 28 g Zinkwolle wurden $\frac{1}{4}$ Stunde mit 200 cm³ einer Lösung von 28 g Quecksilber(II)-chlorid in 50-proz. Alkohol amalgamiert, die Lösung abdekantiert, die Zinkwolle zweimal mit destilliertem Wasser sorgfältig nachgewaschen und die Hauptmenge des zurückbleibenden Wassers im Vakuum entfernt. Das so präparierte Zink wurde mit einer Lösung von 700 mg Lanostan-dion (XIII) in 80 cm³ Dioxan und 100 cm³ konz. reiner Salzsäure übergossen und 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad reagieren gelassen. Nachher wurde ein Teil des Dioxans im Vakuum entfernt und die Reduktionsprodukte mit Petroläther ausgezogen. Das Rohprodukt (680 mg) war amorph, kristallisierte aber aus Methylenchlorid-Methanol. Zur Reinigung wurde es in Petroläther gelöst und durch die 30fache Menge Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert, wobei mit Petroläther die Kohlenwasserstoffe (300 mg) eluiert werden konnten, die mit Tetranitromethan eine schwach gelbe Reaktion gaben und bei 69–74° schmolzen. Diese wurden in Eisessig gelöst und durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen der Lösung mit 300 mg Chromtrioxyd auf 80° und erneute Filtration der Neutralteile durch Aluminiumoxyd (Aktivität I) die Spuren des ungesättigten Kohlenwasserstoffs entfernt. Das so gewonnene Rohprodukt gab mit Tetranitromethan keine Farbaktion mehr; aus Methylenchlorid-Methanol kristallisierte es augenblicklich in schönen, glänzenden Blättchen vom Smp. 95–97°. Das Analysenpräparat wurde dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum 50 Stunden bei 80° getrocknet, wodurch der Smp. auf 98–99° stieg.

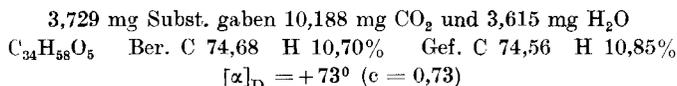


Es liegt das Lanostan (XIV) vor.

Überführung des Acetoxy-lanostan-dions (VIII) in Lanostan-triol-diacetat (XVI). 200 mg Substanz wurden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 400 mg Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach dreistündigem Kochen am Rückfluss wurde erkalten gelassen, vorsichtig 2-n. Schwefelsäure zugetropft und schliesslich mit ca.

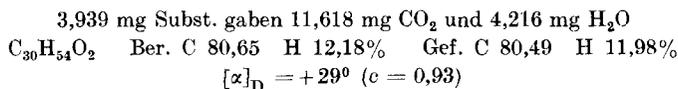
¹⁾ Helv. **19**, 983, 984 (1936).

100 cm³ verdünnter Schwefelsäure das Aluminiumoxyd gelöst und die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen. Das amorphe Rohprodukt, 200 mg, war gut löslich in Äther und Methanol und konnte nicht kristallisiert werden. Es wurde daher an einer Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) adsorbiert; die Substanz liess sich quantitativ mit Petroläther-Benzol-Gemischen eluieren; alle Fraktionen, in denen wohl das Lanostan-triol (XV) vorliegt, fielen aber aus den verschiedenen Lösungsmitteln nur amorph aus. Sie wurden daher vereinigt und mit 2 cm³ Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei 20° stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man Kristalle vom Smp. 235—236°. Das Analysenpräparat wurde fünfmal aus Chloroform-Methanol umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 200° sublimiert, wonach es konstant bei 238—239° schmolz.



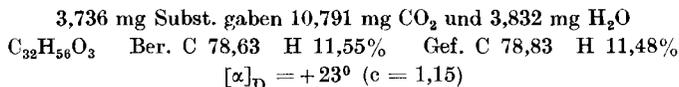
Es liegt das Lanostan-triol-diacetat (XVI) vor.

Reduktion von Acetoxy-lanostanon (XI) mit Lithiumaluminiumhydrid zu Lanostan-diol (XVII). 1,5 g Substanz wurden in 150 cm³ Äther mit 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid 2½ Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,6 g Substanz, die beim Bespritzen mit Chloroform-Methanol in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 177—182° kristallisierten. Diese wurden in Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule von 45 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Mit Benzol-Äther (4:1) liessen sich 1,4 g Substanz vom Smp. 181—183° eluieren. Das Analysenpräparat wurde fünfmal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert, wonach es konstant bei 190—191° schmolz und im Hochvakuum bei 110° getrocknet wurde.

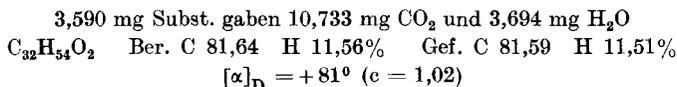


Es liegt das Lanostan-diol (XVII) vor.

Lanostan-diol-monoacetat (XVIII). 300 mg Lanostan-diol (XVII) wurden mit 8 cm³ Acetanhydrid-Pyridin (1:1) über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsprodukt kristallisierte in feinen Nadeln aus. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte das Rohprodukt einen Smp. von 217—219°, der durch dreimaliges Umkristallisieren auf 219—220° gesteigert werden konnte. Die feinen Nadelchen wurden im Hochvakuum bei 180° sublimiert; Smp. 219—220°.

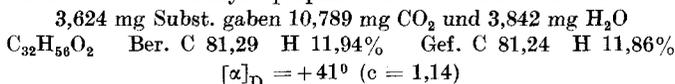


Überführung von Lanostan-diol-monoacetat (XVIII) in ein isomeres Lanostenol-acetat (XIX). 1 g Substanz, gelöst in 60 cm³ Pyridin, versetzte man bei 0° mit 3 cm³ Phosphoroxchlorid und liess das Gemisch 20 Stunden bei Zimmertempertaur stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man quantitativ Kristalle vom Smp. 160—165°, die in Petroläther-Benzol(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert wurden. 600 cm³ dieses Lösungsmittelgemisches eluierten 650 mg Substanz, die bei 167—168° schmolzen und mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gaben. Nach 5maliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol schmolz das Präparat scharf bei 170—171° und wurde zur Analyse im Hochvakuum 50 Stunden bei 80° getrocknet.



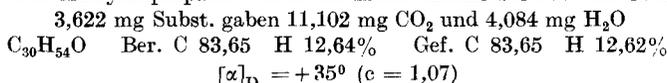
Es liegt die Verbindung XIX vor.

Hydrierung des isomeren Lanostenol-acetats (XIX) zum Lanostanol-acetat (XX). 350 mg Substanz wurden in 150 cm³ Eisessig gelöst und mit 150 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator 4 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man Kristalle, die gegen Tetranitromethan gesättigt waren. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol schmolzen die feinen Nadeln konstant bei 150–151°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 145° sublimiert.



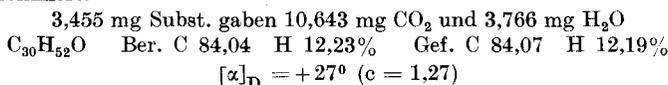
Es liegt das Lanostanol-acetat (XX) vor.

Alkalische Verseifung von XX. 500 mg Substanz wurden in wenig Benzol gelöst und mit 50 cm³ 1-n. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolzen die feinen, verfilzten Nadeln konstant bei 171–172°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° sublimiert.



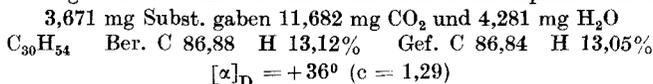
Es liegt das Lanostanol (XXI) vor.

Oxydation des Lanostanols (XXI) mit Chromsäure zum Lanostanon (XXII). 450 mg Substanz wurden in einer Chloroform-Eisessig-Mischung gelöst und mit 200 mg Chromtrioxyd versetzt. Nach 15 Stunden wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol schmolz das Analysenpräparat bei 127–128°. Die gut ausgebildeten, durchsichtigen Blättchen wurden bei 120° im Hochvakuum sublimiert.



Es liegt das Lanostanon (XXII) vor.

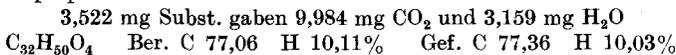
Reduktion des Lanostanons (XXII) nach Wolff-Kishner. 150 mg Substanz wurden mit 2 cm³ Hydrazinhydrat und 250 mg Natrium in 10 cm³ abs. Alkohol 12 Stunden im Einschlussrohr auf 200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch 4,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert, wobei mit Petroläther 130 mg Kohlenwasserstoff eluiert wurden, der aus Methylenchlorid-Methanol in schönen Blättchen kristallisierte. Nach dreimaliger Kristallisation schmolz das Präparat bei 97–98° und gab bei der Mischprobe mit dem oben durch Reduktion von Lanostandion (XIII) nach *Clemmensen* gewonnenen Kohlenwasserstoff keine Schmelzpunktserniedrigung.



Es liegt Lanostan (XIV) vor.

C. Varia.

Oxydation von Lanostenol-acetat (III) mit Wasserstoffperoxyd in siedender Eisessig-lösung zu Acetoxy-lanosten-dion (V). 800 mg Substanz, gelöst in 100 cm³ Eisessig, wurden bei Siedehitze innert 30 Minuten mit einer Lösung von 4 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 30 cm³ Eisessig versetzt. Man erhitzte die Mischung noch 1 ½ Stunden am Rückfluss und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Man erhielt so ca. 700 mg neutrale Oxydationsprodukte, die aus verdünntem Methanol umkristallisiert wurden. Smp. 153–155°; die Mischprobe mit dem Acetoxy-lanosten-dion (V) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 145° sublimiert.



Es liegt die Verbindung V vor.

Lanostenol-tribromacetat. 200 mg Lanostenol vom Smp. 141—142° wurden in 5 cm³ absolutem Benzol und 2 cm³ Pyridin gelöst, die eisgekühlte Lösung mit 500 mg Tribromacetylbromid, gelöst in 1 cm³ Benzol, versetzt und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung unter Eiszusatz mit verd. Salzsäure, Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen und das gelbliche Rohprodukt 6 mal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Man erhielt so farblose, gut ausgebildete Nadelchen, die konstant bei 167—168° (unter Zersetzung) schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 50 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,855 mg Subst. gaben 7,642 mg CO₂ und 2,430 mg H₂O

6,545 mg Subst. gaben 5,167 mg AgBr

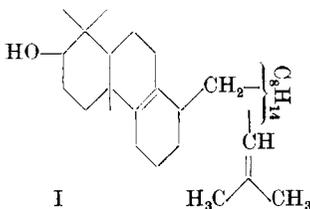
C₃₂H₅₁O₂Br₃ Ber. C 54,32 H 7,27 Br 33,89%

Gef. „ 54,10 „ 7,05 „ 33,59%

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

Zusammenfassung.

Für Lanostadienol (C₃₀H₅₀O), einen zweifach ungesättigten, tetracyclischen Alkohol aus dem Wollfett der Schafe, wurde die Partialformel I zur Diskussion gestellt.



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

240. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

94. Mitteilung¹⁾.

1-Phenyl-azulen.

Über die Wanderung von Phenyl-Gruppen am Azulen-Kern

von *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst*, *M. Gordon*²⁾ und *K. Zimmermann*.

(4. IX. 50.)

2-Phenyl-azulen (III) ist schon seit längerer Zeit bekannt. Es wurde von uns aus 2-Phenyl-indan (I) nach der Diazo-essigester-Methode (I → II → III) hergestellt³⁾. Bei der analogen Umsetzung

¹⁾ 93. Mitteilung, *Helv.* **33**, 1663 (1950).

²⁾ Postdoctorate Research Fellow of the National Institute of Health, U.S. Public Health Service 1948—49.

³⁾ *Pl. A. Plattner*, *R. Sandrin* & *J. Wyss*, *Helv.* **29**, 1604 (1946).