

papierchromatographische Untersuchung der flüchtigen Abbausäuren ergab die Anwesenheit von Essigsäure. Höhere Fettsäuren, die bis  $C_5$  auf diese Weise leicht nachgeworden können, waren auch nicht in Spuren nachweisbar.

### Zusammenfassung.

Aus den Blättern der afrikanischen Pflanze *Cordeauxia edulis* (*Hemsl.*) wurde der in Farbstoffdrüsen enthaltene rote Farbstoff in kristallisierter Form isoliert. Es handelt sich bei diesem um p-Naphtochinonderivat und zwar ein substituiertes Naphtazin, dessen Konstitution durch Abbau im Sinne der Formel III vorgehend aufgeklärt worden ist. Das Pigment hat die Bezeichnung Cordeauxiachinon erhalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

## 26. Zur Kenntnis der Triterpene.

183. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Konstitution und Konfiguration von Tirucallol, Euphorbol und Elemadienolsäure<sup>2)</sup>

von D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka.

(14. XII. 54.)

Vor kurzem konnte gezeigt werden<sup>3)4)</sup>, dass bei der säurekatalysierten Isomerisierung von Euphol (I)<sup>5)</sup> Umlagerungen stattfinden, wobei in einer „concerted reaction“ das iso-Euphol (II) entsteht. In diesem Verhalten gegenüber Mineralsäuren findet man charakteristischen Unterschied zwischen Euphol und dem isomeren Lanosterin (III)<sup>6)</sup>, dessen Konfiguration in 13/14 unter den gleichen Bedingungen der Isomerisierung lediglich eine Verschiebung der ringständigen Doppelbindung in die Stellungen 7/8 des Ringes zulässt (vgl. Formel IV)<sup>7)</sup>. Gestützt auf diese Beobachtungen hat

<sup>1)</sup> 182. Mitt. Helv. **37**, 2306 (1954).

<sup>2)</sup> Schon ganz kurz mitgeteilt in einer „Anmerkung bei der Korrektur“, Helv. **37**, 2315 (1954).

<sup>3)</sup> D. Arigoni, R. Viterbo, M. Dünninger, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **37**, 2315 (1954).

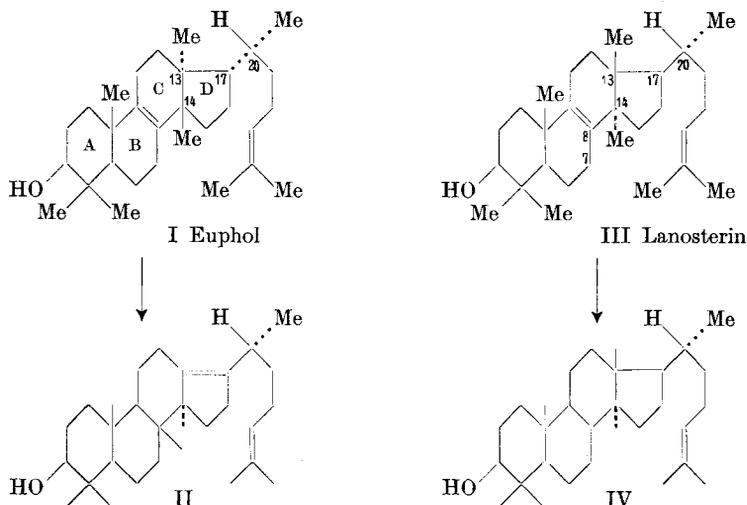
<sup>4)</sup> D. H. R. Barton, J. F. McGhie, M. K. Pradhan & S. A. Knight, J. Soc. Chem. Ind. **1954**, 1325.

<sup>5)</sup> Zur Formel I des Euphols vgl. Fussnote 3.

<sup>6)</sup> W. Voser, M. V. Mijović, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 1000 (1952).

<sup>7)</sup> Vgl. R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & Kelly, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2852 (1954).

wir geprüft, wie sich andere, noch nicht vollständig aufgeklärte tetracyclische Naturstoffe vom Typus des Lanosterins bzw. Euphols bei der Behandlung mit Mineralsäuren verhalten.



Eine solche Verbindung, die mit Lanosterin und Euphol isomer ist, liegt im sekundären Alkohol Tirucallol (V)<sup>1)</sup> vor. Beim Beginn dieser Untersuchung war die Konstitution von Tirucallol bereits weitgehend geklärt. Schon *D. W. Haines & F. L. Warren*<sup>2)</sup> haben darauf hingewiesen, dass die ringständige, nicht hydrierbare Doppelbindung zwischen den Ringen B/C im gleichen Bezirk wie bei I und III liegt. Durch den Nachweis der Identität von Tirucallenol<sup>3)</sup> (Dihydrotirucallol, VI) mit dem lange bekannten  $\Delta^8$ -3- $\beta$ -Oxy-elemen, das aus der Elemadienonsäure durch Reduktion der Keto-Gruppe zum Hydroxyl (3  $\beta$ ) sowie Umwandlung des Carboxyls in eine Methyl-Gruppe bereitet worden war<sup>3)</sup>, konnten wir unlängst zeigen, dass diese Annahme tatsächlich zutrifft<sup>4)</sup>. Gleichzeitig wurde dadurch die Konstitution des Tirucallols bis auf die genaue Struktur des Ringes D klargelegt. Bereits anhand der erwähnten Ergebnisse war es sehr wahrscheinlich, dass der Grund für die Isomerie zwischen Tirucallol und Euphol (bzw. Lanosterin) nur im Ringe D oder in der langen Seitenkette zu suchen ist. Es kamen dafür die asymmetrischen Kohlenstoffatome 13, 14 und 17 des Ringes D und (oder) das C-Atom 20 in der langen Seitenkette in Betracht.

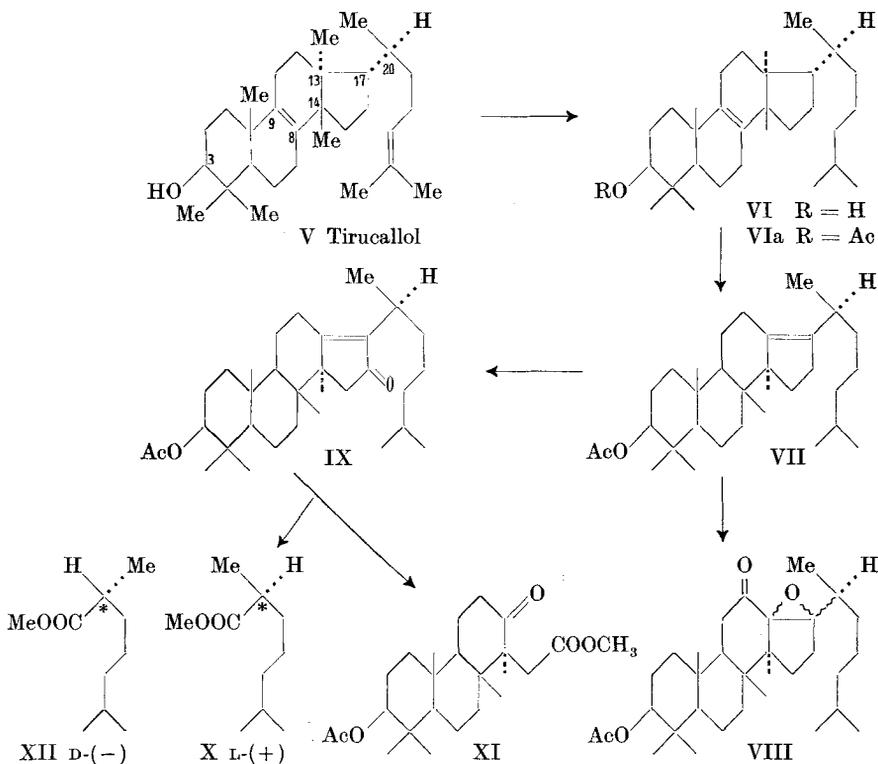
<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber sind für Tirucallol und seine Abbauprodukte sofort die vollständigen Formeln angegeben, die erst in dieser Arbeit abgeleitet werden.

<sup>2)</sup> *J. chem. Soc.* **1950**, 1562.

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka & H. Häusermann*, *Helv.* **25**, 439 (1942).

<sup>4)</sup> *D. Arigoni, H. Wytler & O. Jeger*, *Helv.* **37**, 1553 (1954).

Eine fast vollständige Auskunft über den Unterschied in der Konfiguration von Tirucallol und Euphol konnte in folgender Weise erzielt werden. Die Umsetzung von Tirucallenol-acetat (VIa)<sup>1)</sup> mit Salzsäure in Eisessig-Lösung führte zu einer glatten und stereospezifisch verlaufenden Isomerisierung, wobei in hoher Ausbeute das iso-Tirucallenol-acetat (VII) entstand. Die Verbindung VII enthält im



Ringe D zwischen den C-Atomen 13 und 17 eine nicht hydrierbare Doppelbindung, die sich also an der gleichen Stelle befindet, wie beim isomeren iso-Euphenol-acetat (XIX)<sup>2)</sup>. Bei der Behandlung von VII mit tert. Butylchromat bildete sich ein Gemisch von Oxydationsprodukten, aus welchem nach chromatographischer Trennung ein kristallines Keton-epoxyd C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> (VIII) und ein amorphes  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Ring-D-Keton IX isoliert werden konnten. Die Verbindung IX weist im UV. ein Absorptionsmaximum bei 243 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,1, auf (in Alkohol), im IR.-Absorptionsspektrum findet man in der 6  $\mu$ -Region ein Dublett bei 1692/1643 cm<sup>-1</sup> (in Schwefelkohlenstoff-Lösung)<sup>3)</sup>.

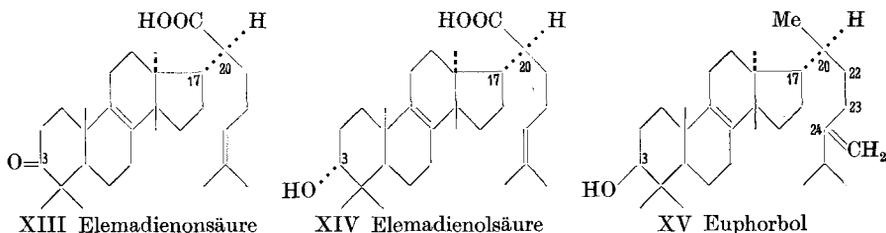
<sup>1)</sup> D. W. Haines & F. L. Warren, J. chem. Soc. 1949, 2554.

<sup>2)</sup> Vgl. Fussnoten 3 und 4, Seite 222.

<sup>3)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher mit einem Baird-, „double-beam“-Spektrographen aufgenommen.

In der Folge wurde das Ring-D-Keton IX in Essigester bei  $-70^{\circ}$  ozonisiert und das Ozonid mit Zink und Eisessig gespalten. Es resultierte dabei ein Säuregemisch, das mit Diazomethan verestert und chromatographisch in den L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester (X),  $[\alpha]_D = +18^{\circ}$ , sowie in den bereits früher beim Abbau von iso-Euphenol-acetat (XIX) erhaltenen, tricyclischen Acetoxy-ketomethylester  $C_{24}H_{38}O_5$  (XI)<sup>3)</sup> aufgetrennt werden konnte. Es sei darauf hingewiesen, dass im Gegensatz dazu als zweites Abbauprodukt von iso-Euphenol-acetat der D-(-)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester (XII),  $[\alpha]_D = -17^{\circ}$ , gefasst wurde<sup>1)</sup>.

Aus den Ergebnissen dieser Abbaufolge kann geschlossen werden, dass sich das Verbindungspaar iso-Euphenol-acetat (XIX) und iso-Tirucallenol-acetat (VII) lediglich durch verschiedene Konfiguration des Kohlenstoffatoms 20 unterscheidet. Da diese beiden Isomeren unter den genau gleichen Bedingungen aus dem Euphenol-acetat bzw. Tirucallenol-acetat in einer „concerted reaction“ entstehen, so müssen die Ausgangsprodukte nicht nur in den Ringen A/B sondern auch in bezug auf die beiden Verknüpfungsstellen der Ringe C/D, die an dieser „concerted reaction“ teilnehmen (C-13 und C-14), in jeder Hinsicht übereinstimmen. Ferner ist eine vorläufige Aussage über die Konfiguration von C-17 beim Tirucallol möglich. Bei der Aufstellung der Raumformel I des Euphols haben wir versuchsweise angenommen<sup>1)</sup>, dass während der säurekatalysierten Isomerisierung nicht nur C-13 und C-14, sondern auch C-17 an der „concerted reaction“ gleichzeitig teilnehmen, und leiteten daraus die Konfiguration von C-17 ab. Wenn man die gleiche Annahme auch auf das Tirucallol überträgt, so folgt für diese Verbindung die vollständige Raumformel V, mit der  $\alpha$ -ständigen, langen Seitenkette. Das Tirucallol wäre demnach als ein 20-iso-Euphol zu bezeichnen, was speziell im Hinblick auf die biogenetischen Zusammenhänge zwischen diesen Naturstoffen bedeutsam sein dürfte. Es sei erwähnt, dass Euphol und Tirucallol im Milchsaft von *Euphorbia tirucalli*<sup>2)</sup> und *Euphorbia triangularis*<sup>3)</sup> gemeinsam vorkommen.



<sup>1)</sup> D. Arigoni, R. Viterbo, M. Dünnenberger, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **37**, 2306 (1954).

<sup>2)</sup> D. W. Haines & F. L. Warren, *J. chem. Soc.* **1949**, 2554.

<sup>3)</sup> J. B. Barbour, F. L. Warren & D. A. Wood, *J. chem. Soc.* **1951**, 2537.

Auf Grund der Struktur V des Tirucallols kann man nun für die Elemadienonsäure die Formel XIII, für die Elemadienolsäure XIV und für das Euphorbol (Euphorbadienol), einen sekundären Alkohol mit 31 Kohlenstoffatomen<sup>1)</sup>, die Konstitution XV ableiten. Alle diese Verbindungen wurden bereits früher mit dem Tirucallol experimentell in Beziehung gebracht<sup>1)</sup>. In den Verbindungen XIII und XIV muss allerdings noch die Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome 17 und 20 genau überprüft werden. Die Konfiguration am C-17 ist bei der Elemadienon- und Elemadienolsäure vorläufig mit dem gleichen Vorbehalt wie beim Tirucallol (und Euphol) anzunehmen. Ferner lässt sich auch auf Grund der beschriebenen experimentellen Verknüpfung dieser beiden Säuren mit dem Tirucallol noch keine definitive Aussage über die Konfiguration am C-20 machen, da dabei Reaktionen angewandt wurden, die eine Umkehrung am C-20 nicht ausschliessen<sup>2)</sup>. Auch bei der Formel XV des Euphorbols sind noch zwei Punkte zu untersuchen: die Konfiguration am C-17 und die genaue Haftstelle der Methylen-Gruppe, für welche auf Grund von Abbauergebnissen lediglich die Kohlenstoffatome 22, 23 und 24 in der langen Seitenkette in Betracht kommen. Die bevorzugte Formel XV mit der Methylen-Gruppe am C-24 soll lediglich die möglichen biogenetischen Zusammenhänge des Euphorbols mit anderen C<sub>31</sub>-Naturstoffen, wie der Eburicolsäure sowie den Polyporensäuren B und C, hervorheben.

Anschliessend berichten wir noch über einige Umsetzungen, die mit dem iso-Tirucallenol-acetat (VII) vorgenommen wurden. Mit Phtalmonopersäure wurde daraus ein Epoxyd C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> (XVI) bereitet, das bei der Behandlung mit Schwefelsäure glatt in ein Acetoxydien C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> (wohl XVII) überging. Dieses weist im UV. ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit 3 Maxima bei 246, 254 und 264 m $\mu$  auf (log  $\epsilon$  = 4,30, 4,38 bzw. 4,21), also in der genau gleichen Lage wie das isomere Acetoxydien XVIII, das früher aus dem iso-Euphenol-acetat (XIX) bereitet worden war<sup>3)</sup><sup>4)</sup>.

Zu wichtigen Ergebnissen führten endlich die folgenden Reaktionen von VII, die zusätzliche Auskünfte über die Stereochemie am C-20 beim Tirucallol und Euphol lieferten.

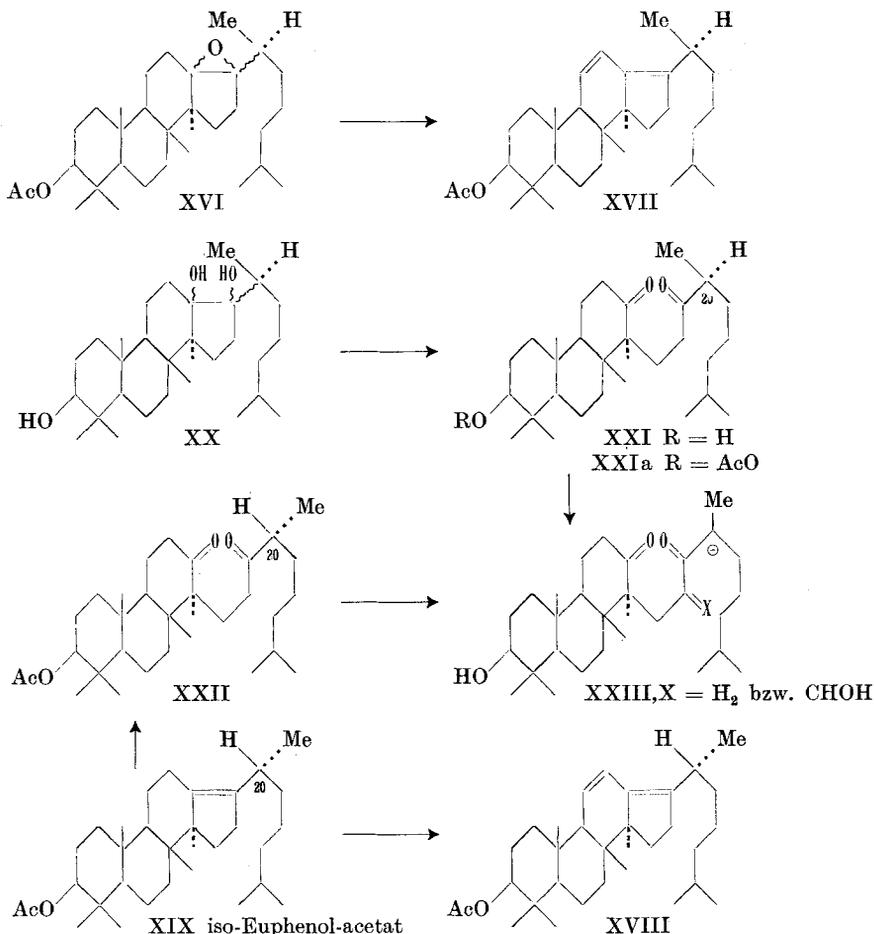
<sup>1)</sup> Vgl. *D. Arigoni, H. Wyler & O. Jeger*, *Helv.* **37**, 1553 (1954).

<sup>2)</sup> Zusatz bei der Korrektur am 8. I. 1955. Inzwischen hat *H. Wyler* die epi-Elemadienolsäure auf einem Wege, der Umkehrung am C-20 ausschliesst, in das Tirucallol (V) übergeführt. Ferner ist es gelungen, aus der epi-Elemadienolsäure unter Umkehrung am C-20 das Euphol (I) zu bereiten. Über Einzelheiten wird später berichtet.

<sup>3)</sup> *M. Vilkas*, *Bull. Soc. chim. France*, **1950**, 582, vgl. auch *K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, H. Heusser & O. Jeger*, *Helv.* **35**, 1756 (1952).

<sup>4)</sup> Die Formel XVIII wurde von *D. H. R. Barton, J. F. McGhie, M. R. Pradhan & S. A. Knight*, *J. chem. Soc.* **1955**, im Druck, zur Diskussion gestellt. Prof. *D. H. R. Barton*, Birkbeck College, London, danken wir für die freundliche Überlassung des Manuskriptes dieser Arbeit.

Die Oxydation des iso-Tirucallenol-acetats (VII) mit Osmium-tetroxyd und reduktive Spaltung des Osmiumkomplexes mit Lithium-aluminiumhydrid ergab das Triol XX. Dieses wurde mit Blei(IV)-acetat zum tricyclischen Oxy-diketon XXI abgebaut, das jedoch in reiner Form nicht isoliert werden konnte und daher mit Acetanhydrid-Pyridin in das kristallisierende Acetoxy-diketon XXIa übergeführt wurde. Dieses liess sich durch ein Di-oxim und ein Mono-2,4-dinitro-phenylhydrazon weiter charakterisieren. Das Acetoxy-diketon XXIa wurde noch in eine amorphe Oxymethylen-Verbindung übergeführt und diese mit alkalischem Wasserstoffperoxyd gespalten.



Durch Veresterung der erhaltenen Säuren mit Diazomethan, chromatographische Trennung des Ester-Gemisches und fraktionierte Destillation wurde ein teilweise racemisches Präparat des L-(+) 2, 6-Dimethyl-önanthsäure-methylesters,  $[\alpha]_D = +7^\circ$ , gewonnen. Ein

Präparat von der gleichen spezifischen Drehung,  $[\alpha]_D = +6^\circ$ , wurde kürzlich auf gleiche Weise durch Abbau des Acetoxy-diketons XXII<sup>1)</sup> erhalten<sup>2)</sup>, welches aus dem iso-Euphenol-acetat (XIX) bereitet worden war und deshalb mit dem Abbauprodukt XXIa des Tirucallols am C-20 stereoisomer ist. Eine Erklärung für diese Befunde ergibt sich, wenn man annimmt, dass im Zuge des Abbaus der Isomeren XXIa und XXII ein identisches Carbanion XXIII entsteht, an welches nachträglich in einem als asymmetrische Synthese zu betrachtenden Vorgang ein Proton angelagert wird. Diese Anlagerung dürfte hauptsächlich durch die bevorzugten Konstellationen der langen Seitenkette geleitet sein, woraus sich auch der Drehungssinn und der tiefe Drehungswert des 2,6-Dimethyl-önanthsäuremethylesters ergeben.

Der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (*D. Arigoni*) hatte während der Ausführung dieser Untersuchungen ein Stipendium des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

iso-Tirucallenol-acetat (VII). 500 mg Tirucallenol-acetat (VIa)<sup>4)</sup> wurden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und die Lösung nach Zugabe von 0,4 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 4 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 500 mg Rohprodukt erhalten, welches mit Methanol bespritzt sofort kristallisierte. Nach dreimaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man feine Blättchen, die zur Analyse am Hochvakuum 5 Tage bei 60° getrocknet wurden.  $[\alpha]_D = -1,4^\circ$  ( $c = 0,88$ ).

$C_{32}H_{54}O_2$  Ber. C 81,64 H 11,56% Gef. C 81,36 H 11,68%

Oxydation von iso-Tirucallenol-acetat (VII) mit tert. Butylchromat. 1 g Substanz VII, gelöst in 15 cm<sup>3</sup> abs. Benzol und 8 cm<sup>3</sup> Eisessig, wurde mit 17,6 cm<sup>3</sup> einer Lösung von tert. Butylchromat in Benzol, welche ca. 160 mg Chrom(VI)-oxyd/cm<sup>3</sup> enthielt, tropfenweise in der Kälte versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur belassen, anschliessend auf Wasser gegossen und im Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wusch man erschöpfend mit verd. Natriumhydrogensulfid-Lösung, verd. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser. Nach der Aufarbeitung wurden 940 mg amorphe Reaktionsprodukte erhalten, welche an einer Säule von 30 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Mit 150 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) liessen sich insgesamt 403 mg eines farblosen Öles eluieren, welches durch Destillation in einem Kugelrohr bei 200° (0,01 mm) gereinigt wurde.  $[\alpha]_D = +8^\circ$  ( $c = 1,07$ ). Es liegt das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ring-D-Keton IX vor.

Mit 50 cm<sup>3</sup> Benzol-Äther (9:1) liessen sich aus der Säule 42 mg Kristalle eluieren, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 131–132° schmolzen. Analysiert wurde ein am Hochvakuum 2 Tage bei 75° getrocknetes Präparat.  $[\alpha]_D = +8^\circ$  ( $c = 0,76$ ).

$C_{32}H_{52}O_4$  Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,46 H 10,29%

Es liegt das Keton-epoxyd VIII vor.

<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1756 (1952).

<sup>2)</sup> Helv. **37**, 2306 (1954).

<sup>3)</sup> Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>4)</sup> *D. W. Haines & F. L. Warren*, J. chem. Soc. **1949**, 2554.

Ozonisation des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ring-D-Ketons IX. 356 mg des chromatographisch gereinigten Materials wurden in 50 cm<sup>3</sup> Essigester gelöst und bis zur tiefblauen Färbung der Lösung bei  $-70^\circ$  mit einem Ozonstrom behandelt, welcher 27 mg Ozon/cm<sup>3</sup> enthält. Darauf entfernte man den grössten Teil des Lösungsmittels am Wasserstrahlvakuum, nahm den Rückstand in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig auf und versetzte ihn bei  $80^\circ$  mit 1,5 g Zinkpulver. Nach zweistündiger Behandlung wurde die Lösung vom Niederschlag abfiltriert und unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur eingeeengt. Die übliche Aufarbeitung des Rückstandes lieferte 167 mg öligen Neutralteil und 207 mg saure Produkte. Die letzteren wurden mit Diazomethan verestert und das Estergemisch an einer Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert.

Mit 50 cm<sup>3</sup> Petroläther wurden 20 mg einer farblosen, fruchtartig riechenden Flüssigkeit eluiert, welche im Kragenkolben bei  $75-80^\circ$  (Badtemperatur 12 mm) destillierte. Zur Analyse gelangte eine zweifach destillierte Mittelfraktion.  $[\alpha]_D = +18^\circ$  ( $c = 1,18$ ).

$C_{10}H_{20}O_2$  Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,81 H 11,68%

Es liegt der L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthensäure-methylester (X) vor.

75 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) eluierten 85 mg Kristalle vom Smp.  $185^\circ$ . Nach dreimaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Petroläther stieg der Schmelzpunkt der kleinen Nadeln auf  $195-196^\circ$ . Zur Analyse wurde eine Probe 3 Tage bei  $70^\circ$  am Hochvakuum getrocknet.  $[\alpha]_D = +21^\circ$  ( $c = 0,78$ ).

$C_{24}H_{38}O_5$  Ber. C 70,90 H 9,42% Gef. C 70,83 H 9,35%

Es liegt der tricyclische Acetoxy-keto-methylester XI vor, welcher nach Smp., Misch-Smp., spezifischer Drehung und dem IR.-Absorptionsspektrum mit einem früher aus Euphol (I) bereiteten Präparat<sup>1)</sup> identifiziert wurde.

iso-Tirucallenol-acetat-epoxyd (XVI). 600 mg iso-Tirucallenol-acetat (VII) wurden in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und über Nacht mit 6 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Benzopersäure stengelassen, welche 7 mg akt. „O“/cm<sup>3</sup> enthält. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierte das ölige Reaktionsprodukt beim Bespritzen mit Methanol. Das Analysenpräparat wurde einmal aus Methylenchlorid-Methanol und zweimal aus Methanol-Wasser umgelöst, wonach es konstant bei  $55-56^\circ$  schmolz.  $[\alpha]_D = -13^\circ$  ( $c = 1,0$ ).

$C_{32}H_{54}O_3$  Ber. C 78,96 H 11,18% Gef. C 79,24 H 11,15%

Acetoxy-dien XVII. 300 mg iso-Tirucallenol-acetat-epoxyd (XVI), gelöst in 8 cm<sup>3</sup> Eisessig, wurden 2 Min. mit 2 cm<sup>3</sup> einer 4-proz. Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig auf  $80^\circ$  erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 280 mg eines spontan kristallisierenden Öls erhalten. Das Analysenpräparat wurde dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und 4 Tage am Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Smp.  $90^\circ$ , Farbreaktion mit Tetranitromethan: braun.  $[\alpha]_D = +69^\circ$  ( $c = 1,03$ ).

$C_{32}H_{52}O_2$  Ber. C 81,99 H 11,18% Gef. C 81,60 H 10,95%

Triol XX. 309 mg iso-Tirucallenol-acetat (VII), gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Pyridin, liess man 4 Tage mit 317 mg Osmiumtetroxyd bei Zimmertemperatur stehen. Danach wurde das Pyridin am Wasserstrahlvakuum abgedampft, der braune Rückstand in 30 cm<sup>3</sup> abs. Benzol gelöst und langsam zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 10 cm<sup>3</sup> abs. Benzol getropft. Nach Zerstörung des entstandenen Komplexes mit kalter verd. Schwefelsäure und üblicher Aufarbeitung wurden 289 mg eines Öls erhalten, welches beim Bespritzen mit Methanol in kleinen, bei  $147-149^\circ$  schmelzenden Prismen kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein wiederholt aus Methanol umkristallisiertes Präparat vom Smp.  $161-162^\circ$ , welches am Hochvakuum 3 Tage bei  $70^\circ$  getrocknet wurde.  $[\alpha]_D = +22^\circ$  ( $c = 0,88$ ).

$C_{30}H_{54}O_3$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,55 H 11,82%

Acetoxy-diketon XXIa. 99 mg des Triols XX, gelöst in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig, wurden 2 Tage mit einer Lösung von 210 mg Blei(IV)-acetat in 6 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Zimmertemperatur stengelassen. Das nach der Aufarbeitung erhaltene, nicht kristallisierende Oxydiketon XXI (100 mg) wurde über Nacht kalt mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert.

<sup>1)</sup> Helv. 37, 2306 (1954).

Aus Methanol kristallisierte die Verbindung in Nadeln vom Smp. 116—117°. Zur Analyse gelangte ein 3 Tage am Hochvakuum bei 70° getrocknetes Präparat.  $[\alpha]_D = +16^\circ$  ( $c = 0,90$ ).

$C_{32}H_{54}O_4$  Ber. C 76,44 H 10,83% Gef. C 76,34 H 10,76%

Dioxim. Aus Methanol-Wasser Nadeln vom Smp. 192°.  $[\alpha]_D = -34^\circ$  ( $c = 0,81$ ).

$C_{32}H_{55}O_4N$  Ber. C 72,13 H 10,59 N 5,26% Gef. C 72,20 H 10,60 N 5,37%

Die Mischprobe mit dem Dioxim des isomeren Acetoxy-diketons XXII (aus Euphol; Smp. 188°,  $[\alpha]_D = -34^\circ$  ( $c = 1,03$ ))<sup>1)</sup> gab keine Smp.-Erniedrigung. Die beiden Präparate weisen im IR. im „Fingerprint“-Gebiet sehr ähnliche, jedoch nicht identische Absorptionsspektren auf.

Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon. Nadeln aus Methylchlorid-Methanol Smp. 172°.

$C_{38}H_{58}O_7N_4$  Ber. C 66,83 H 8,56 N 8,21%  
Gef. „ 66,77 „ 8,50 „ 8,25%

Zum Vergleich wurde auch das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon des isomeren Acetoxy-diketons XXII bereitet. Aus Methylchlorid-Methanol Nadeln vom Smp. 172°.

Gef. C 66,91 H 8,54%

Bei der Mischprobe gaben die beiden Präparate eine sehr kleine Smp.-Erniedrigung von 0,5—1°.

Abbau des Acetoxy-diketons XXIa zum teilweise racemisierten L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester. 1 g Substanz wurde in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und die Lösung 5 Tage mit 2 g Natriumäthylat und 10 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Äthylformiat bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 875 mg eines gelben, laugelösliehen Schaumes isoliert, welcher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Verbindung gab mit Eisen(III)-chlorid eine intensive Farbreaktion und zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 288 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,1$ ). Das amorphe, rohe Produkt wurde in 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und 15 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und über Nacht mit 5 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte 116 mg eines amorphen Neutralteiles und 700 mg saure Produkte, welche mit ätherischer Diazomethanlösung verestert und anschliessend bei 12 mm fraktioniert wurden. Bei einer Badtemperatur von 80—120° destillierten 60 mg einer farblosen Flüssigkeit von typischem, fruchtartigem Geruch. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat durch eine kleine Säule von neutralem Aluminiumoxyd der Akt. III filtriert. Die Pentaneluate (42 mg) wurden zur Analyse zweimal in einem Kragenkolben bei 80° (Badtemperatur, 11 mm) destilliert.  $[\alpha]_D = +7^\circ$  ( $c = 1,44$ ).

$C_{10}H_{20}O_2$  Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,82 H 11,65%

An Hand des IR.-Absorptionsspektrums wurde dieses Präparat als ein teilweise racemisierter L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester identifiziert.

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

#### SUMMARY.

1. By degradation of the tetracyclic alcohol tirucallol (V) into the tricyclic compound XI and methyl L-(+)-2,6-dimethyl-önanthate (X) it has been shown that tirucallol differs from the isomeric triterpene euphol (I) only in the configuration of carbon atom 20.

2. On the basis of the formula V of tirucallol the complete structures XIII, XIV and XV can be derived for elemadienonic acid, elemadienolic acid and euphorbol respectively.

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

<sup>1)</sup> Helv. 35, 1772 (1952).