

This sample showed no depression of m.p. with an authentic sample described in a previous paper.<sup>2)</sup>

**4-Amino-6-chloro-3-pyridazinol (III)**—0.5 g. of (I) was heated gently under reflux with 10 cc. of 15% NaOH solution for 30 min. After cool, the solution was acidified with AcOH and the deposited crystals were recrystallized from EtOH or water. Yield, 0.27 g. of m.p. 286°. The mixed m.p. with an authentic sample<sup>2)</sup> prepared from (II) was not depressed.

### Summary

1) 4-Benzamido-6-chloro-3-pyridazinol (IV) was obtained from 4-amino-6-chloro-3-pyridazinol (III) by heating with benzoyl chloride under reflux in the presence of pyridine or nitrobenzene as a solvent.

2) 2-Phenyl-6-chloro-oxazolo[5,4-*c*]pyridazine (I) yielded (III) and (IV) on heating with sodium hydroxide solution and hydrochloric acid, respectively.

(Received October 26, 1959)

UDC 547.92 : 582.26

**Kyosuke Tsuda<sup>\*1</sup> und Kiyoshi Sakai<sup>\*2</sup>** : Untersuchungen über Steroide. XX.<sup>1)</sup> Die Sterine aus grünen Meeres-Algen.\*<sup>3</sup>

(Institut für angewandte Mikrobiologie,<sup>\*1</sup> Universität Tokio,  
und Takamine Forschungslaboratorium, Sankio A.G.<sup>\*2</sup>)

In den vorherigen Mitteilungen<sup>2)</sup> dieser Reihe haben wir Isolierung, Charakterisierung und Strukturbeweis der Sterine aus braunen sowie aus roten Meeres-Algen beschrieben. Der aus diesen Untersuchungen resultierende Schluss, dass die beiden Algen-Stämme sich in charakteristischer Weise hinsichtlich des Sterin-Bestandteils unterscheiden, interessierte uns für das in grünen Meeres-Algen enthaltene Sterin.

Die neun verschiedenen Arten von grünen Meeres-Algen wurden einst durch Carter, *et al.*<sup>3)</sup> betreffs des Sterin-Bestandteils untersucht. Von diesen Autoren wurde gezeigt, dass die geprüften Grünalgen ausnahmslos das  $\beta$ -Sitosterin<sup>\*4</sup> enthielten und dass zwei Arten darunter das Fukosterin<sup>\*4</sup> als das Begleitsterin gaben.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Sterin-Bestandteile der grünen Meeres-Algen, die an der Küste Japans gesammelt worden sind.

**Untersuchung über den unverseifbaren Anteil des Benzol-Extraktes von *Monostroma nitidum* WITTRICK<sup>\*5</sup> (Monostromaceae)**

Die Extraktion und die darauffolgende Verseifung geschahen wie früher beschrie-

\*<sup>1</sup> Yayoi-cho, Bunkyo-ku, Tokio (津田恭介).

\*<sup>2</sup> Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokio (酒井 浩).

\*<sup>3</sup> Vorgetragen bei der Jahresversammlung von Japanischer Pharmazeutischer Gesellschaft in Tokio, April, 1960. Vgl. Referatenband, 221(1960).

\*<sup>4</sup> Betreffs der Identifizierung dieser beiden Sterine wurden nur die physikalischen Konstanten des freien Sterins bzw. Sterylacetates mit den bereits in der Literatur vorhandenen Angaben verglichen.

\*<sup>5</sup> Diese Alge heisst "Hitoyegusa" auf Japanisch. Sie wurde im März und April, 1958, in der Bai von Hamana (Aichi-ken) gesammelt.

1) XIX. Mitt. Y. Kishida : Dieses Bulletin, 8, 357(1960).

2) K. Tsuda, R. Hayatsu, Y. Kishida, S. Akagi : J. Am. Chem. Soc., 80, 921(1958); R. Hayatsu : Dieses Bulletin, 5, 452(1957); K. Tsuda, S. Akagi, Y. Kishida : Science, 126, 927(1957); Dieses Bulletin, 6, 101(1958); K. Tsuda, S. Akagi, Y. Kishida, K. Sakai : Dieses Bulletin, 6, 724(1958).

3) P. W. Carter, I. M. Heilbron, B. Lythgoe : Proc. Roy. Soc. (London), B 128, 82(1939).

ben.<sup>2)</sup> Der hierbei erhaltene unverseifbare Anteil ergab nach chromatographischer Reinigung mittels Aluminiumoxid die zwei folgenden kristallinischen Fraktionen. Die erste kristallinische Fraktion, die viel schwächer als die zweite Fraktion adsorbiert wurde, lieferte nach nochmaliger Chromatographie eine Verbindung,  $C_{30}H_{50}O$ , vom Schmp. 260~262°, welche gegen Tetranitromethan gesättigt war und im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1713  $\text{cm}^{-1}$  (Nujol) aufwies. Das Vorhandensein einer Carbonyl-Gruppe im  $C_{30}H_{50}O$ -Molekül wurde auch von der Oxim- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Bildung nachgewiesen. Durch Reduktion von  $C_{30}H_{50}O$  mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther entstand das Mono-ol,  $C_{30}H_{52}O$ , vom Schmp. 286°, welches zu einem Mono-O-acetyl-Derivat führte. Alle diese chemischen Reaktionen sowie physikalischen Konstanten von  $C_{30}H_{50}O$  waren denjenigen des Friedelins<sup>4)</sup> ähnlich.

Der direkte Vergleich beider Präparate<sup>5)</sup> und ihrer Reduktionsprodukte in Mischprobe sowie der Vergleich der Rotationsdispersionskurven<sup>6)</sup> ergab, dass die Substanz  $C_{30}H_{50}O$  mit Friedelin identisch ist. Die Ausbeute von Friedelin wird in Tabelle III gezeigt.

Die zweite kristallinische Fraktion, die den Sterin-Bestandteil enthält, wurde mit Acetanhydrid und Pyridin behandelt und das erhaltene Acetat chromatographisch gereinigt. Dieses letztere liess sich mit ethanolischer Kalilauge zum freien Sterin verseifen, das nach Chromatographieren und Umkristallisieren einen Schmp. 134~136° zeigte. Die Ausbeute wird in Tabelle III gegeben. Zur weiteren Reinigung wurde es in das *p*-Phenylazobenzoyl-Derivat übergeführt und nach der Methode von Idler, *et al.*<sup>5)</sup> chromatographiert. Bei diesem Versuch konnte ein einheitlicher *p*-Phenylazobenzoylester vom Schmp. 176~177° gewonnen werden, welcher nach Verseifung ein reines Sterin,  $C_{28}H_{48}O$ , vom Schmp. 139° lieferte. Physikalische Eigenschaften des freien Sterins sowie einiger von uns hergestellter Derivate sind in Tabelle I zusammengestellt. Daneben haben wir die damit in Zusammenhang stehenden Daten von Haliclonasterin aufgeführt, welches von Bergmann, *et al.*<sup>6)</sup> aus dem Schwamm *Haliclona longleyi* isoliert und charakterisiert wurde.<sup>7)</sup>

Wie Tabelle I zeigt, sind beide Sterine in allen Daten ähnlich, so dass die Identität beider Substanzen höchst wahrscheinlich ist.

TABELLE I.

Formel	Sterin aus <i>Monostroma nitidum</i>		Haliclonasterin <sup>6)</sup>		
	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D(\text{CHCl}_3)$	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D(\text{CHCl}_3)$	
Sterin	$C_{28}H_{48}O$	139	-41.9°	141	-42°
Sterylacetat	$C_{30}H_{50}O_2$	140	-46.5°	141	-46°
Sterylbenzoat	$C_{35}H_{52}O_2$	147	-16.5°	146.5	-15°
Stanylacetat	$C_{30}H_{52}O_2$	134	—	136.5	+11°
Sterylacetat-Dibromid	$C_{30}H_{50}O_2Br_2$	125	—	126	—

\*<sup>6</sup> Wir danken den Herren Prof. Dr. S. Nonomura, Universität Kumamoto, und Prof. Dr. T. Takemoto, Universität Osaka, für die freundliche Überlassung von Friedelin.

\*<sup>7</sup> Diese Kurven wurden von den Herrn Dr. A. Kato im Industriellen Laboratorium Tokio (Leitung Dr. Y. Mashiko) aufgenommen, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Bezuglich der Rotationsdispersionskurve von Friedelin siehe C. Djerassi, R. Riniker, B. Riniker: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6362(1956).

\*<sup>8</sup> Damit wurde dem Haliclonasterin die Struktur von 24 $\alpha$ -Methyl-20-isocholest-5-en-3 $\beta$ -ol gegeben.

4) P. de Mayo: "The Higher Terpenoids," 202(1959). Interscience Publishers, New York. Vgl. auch A. Weizmann, A. Meisel, Y. Mazur: *J. Org. Chem.*, **20**, 1178(1955).

5) D. R. Idler, S. W. Nicksie, D. R. Johnson, V. W. Meloche, H. A. Schuette, C. A. Baumann: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1712(1953).

6) W. Bergmann, R. J. Feeney, A. N. S. Wift: *J. Org. Chem.*, **16**, 1337(1951); W. Bergmann, R. J. Feeney: *Ibid.*, **14**, 1078(1949). W. Bergmann, F. H. Mctigue, E. M. Sow, W. M. Stokes, R. J. Feeney: *Ibid.*, **15**, 96(1950).

**Untersuchung über den unverseifbaren Anteil des Benzol-Extraktes von *Enteromorfa linza* L.\*<sup>9</sup> (Ulvaceae)**

Bei diesem Fall arbeitete man in analoger Weise wie oben auf und isolierte ein Sterin vom Schmp. 131~133° in der in Tabelle III bezeichneten Ausbeute. Die Reinigung dieses Sterins nach der Methode von Idler<sup>5</sup> führte zum einheitlichen Sterin,  $C_{29}H_{48}O$ , vom Schmp. 135.5~136.5° welches im IR-Spektrum (KBr) ausser den Banden von C-5-Doppelbindung bei 838 und  $801\text{ cm}^{-1}$ <sup>10</sup> noch eine Doppelbindung-Bande bei  $812\text{ cm}^{-1}$  aufwies. Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen im Sterin-Molekül konnte auch mit der Tatsache, dass das Sterylacetat mit Brom in Essigsäure ein Tetrabromid lieferte, bestätigt werden. Dieses Algen-Sterin lieferte bei der Oppenauer-Oxydation ein Stenon,  $C_{29}H_{46}O$ , welches in UV-Spektrum ein Maximum bei  $240\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon=17,000$ ), und im  $6\mu$ -Gebiet des IR-Spektrums (KBr) Banden bei 1681 und  $1621\text{ cm}^{-1}$  (4-en-3-on-System) aufwies. Die Hydrierung des Sterylacetates,  $C_{31}H_{50}O_2$ , mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig unter etwas Überdruck führte zum Tetrahydro-Derivat,  $C_{31}H_{54}O_2$ , vom Schmp. 133~134°, welches gegen Tetranitromethan gesättigt war und sich nach Schmp., Mischprobe und IR-Spektrum als identisch mit dem bekannten Stigmastanylacetat erwies. Damit war bewiesen, dass dieses Algen-Sterin selbstverständlich ein Mono-en-Derivat von Stigmast-5-en-3 $\beta$ -ol war.

Als Stigmastadienol, welches diesem Algen-Sterin gleicht, kann man in den Literaturen das von Idler, *et al.*<sup>5</sup> aus Haferkorn isolierte und charakterisierte  $\Delta^5$ -Avenasterin<sup>11</sup> finden. Beide Sterine werden betreffs der Daten des freien Sterins sowie einiger Derivate in Tabelle II verglichen. Wir vermuten also, dass beide Substanzen identisch sind.

Formel	Sterin aus <i>Enteromorfa linza</i>		$\Delta^5$ -Avenasterin <sup>5</sup>	
	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D(\text{CHCl}_3)$	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D(\text{CHCl}_3)$
Sterin	$C_{29}H_{48}O$	136.5	-35.8°	137
Sterylacetat	$C_{31}H_{50}O_2$	134	-41.3°	134
Sterylphenyl-azobenzoat	$C_{42}H_{56}O_2N_2$	190	—	191
Sterylbenzoat	$C_{36}H_{52}O_2$	159	-10.4°	157
Stanylacetat	$C_{31}H_{54}O_2$	134	—	134
Sterylacetat-Tetrabromid	$C_{31}H_{50}O_2Br_4$	160	—	—
Stenon	$C_{29}H_{46}O$	67	+86.2°	—

Grüne Algen	Ausbeute* (%)		
	Benzol-Extrakt	Unverseifbarer Anteil	Produkt
<i>Monostroma nitidum</i>	0.59	8.8	6.2 (Haliclonasterin) 5.25 (Friedelin)
<i>Enteromorfa linza</i>	0.40	14.2	10.5 ( $\Delta^5$ -Avenasterin)

\* Die Prozentzahlen der Ausbeute beziehen sich jeweils auf die Vorstufe.

Die in dieser Arbeit beschriebenen, sowie unsere früheren Versuche<sup>2</sup> lassen die Schlussfolgerung zu, dass drei Algen-Stämme, d.h. *Phaeophyta*, *Rhodophyta* und *Chlorophyta*, jeder für sich, ihre spezifischen Sterine enthalten. Von Bedeutung ist ferner die Isolierung des Friedelins aus grünen Algen. Dieses im Pflanzenreich so weit verbreitete Triterpenoid wurde von uns zuerst aus Meeres-Algen isoliert.

\*<sup>9</sup> Diese Alge heisst in Japan "Usuba-aonori" und wurde im Februar und März, 1958, an der Küste von Chiba-ken gesammelt.

\*<sup>10</sup> Sterine, die an C-5 eine Doppelbindung besitzen, weisen im IR gewöhnlich zwei Banden bei ca.  $840$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  auf.

\*<sup>11</sup> Die Autoren gaben ihm eine Struktur von Stigmasta-5,11-dien-3 $\beta$ -ol, obwohl die zweite Doppelbindung an C-11 betreffs der Stellung etwas fraglich war.

Experimentelles\*<sup>12</sup>

**Isolierung des Friedelins sowie eines Sterins, welches vermutlich das Haliclonasterin darstellt, aus *Monostroma nitidum* WITTROCK**—52.5 kg der getrockneten Algen wurden pulverisiert, zweimal mit je 200 L Benzol in der Hitze extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels konnte man 310 g von öligem Rückstand erhalten. Er gab nach 2.5 std. Erhitzen mit einer Lösung von 60 g NaOH in 700 ccm MeOH-H<sub>2</sub>O-Benzol (8:3:3.2) 27.3 g der unverseifbaren Substanz.

Diese wurde an 1.4 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Eluieren diente zuerst Petroleumbenzin-Benzol (1:1)-Gemisch, wobei 2.1 g der Substanz für die erste kristallinische Fraktion und 11.4 g der ölichen Substanz für den Nachlauf erhalten wurde. Eluierte man weiter mit Benzol-MeOH (1:1)-Gemisch, so erhielt man die zweite kristallinische Fraktion, die 7.1 g betrug. Diese zwei kristallinischen Fraktionen wurden weiter untersucht.

**Die erste Fraktion (Friedelin)**—2.1 g Kristalle wurden an 150 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert und die erhaltene Substanz aus Benzol-EtOH umkristallisiert, wobei Nadeln vom Schmp. 260~262° erhalten wurden. Ausbeute, 0.85 g. Zur Analyse wurden sie 7 Stdn. bei 90° im Hochvakuum getrocknet.  $[\alpha]_D^{28} - 28.4^\circ$  (c=1.011 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O—Ber.: C, 84.44; H, 11.81. Gef.: C, 84.33; H, 11.46.

Misch.-Schmp. mit authentischem Friedelin vom Schmp. 260° zeigte keine Depression. Rotationsdispersionskurve (c=0.2093 in Dioxan, t=18.2°): Einfache negative Cotton-Effekt-Kurve:  $[\alpha]_{700} - 8.5^\circ$ ,  $[\alpha]_{589} - 14.9^\circ$ ,  $[\alpha]_{500} - 20^\circ$ ,  $[\alpha]_{400} - 59^\circ$ ,  $[\alpha]_{350} - 224^\circ$ ,  $[\alpha]_{330} - 503^\circ$ ,  $[\alpha]_{320} - 976^\circ$ ,  $[\alpha]_{317.5} - 1195^\circ$ ,  $[\alpha]_{315} - 1250^\circ$  (Tal),  $[\alpha]_{312.5} - 1207^\circ$ ,  $[\alpha]_{310} - 1150^\circ$ ,  $[\alpha]_{307.5} - 1080^\circ$  (Infl.),  $[\alpha]_{305} - 1020^\circ$ ,  $[\alpha]_{300} - 413^\circ$ ,  $[\alpha]_{290} + 686^\circ$ . Diese RD-Kurve ist ganz identisch mit derjenigen des Friedelins.\*<sup>7</sup> Zur Vergleichung mit Friedelin haben wir folgende Derivate aus diesem Naturstoff hergestellt.

Oxim: Schmp. 290~292°. C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>ON—Ber.: C, 81.57; H, 11.64; N, 3.17. Gef.: C, 81.43; H, 11.41; N, 3.51.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 280~284°. C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>—Ber.: C, 71.25; H, 8.97; N, 9.23. Gef.: C, 71.38; H, 8.91; N, 9.43.

Oximacetat: Schuppen aus AcOEt, Schmp. 235~237°. C<sub>32</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>N—Ber.: C, 79.45; H, 11.04; N, 2.90. Gef.: C, 79.26; H, 11.12; N, 3.17.

LiAlH<sub>4</sub>-Reduktionsprodukt: Blättchen aus CHCl<sub>3</sub>, Schmp. 286°;  $[\alpha]_D^{18} + 23^\circ$  (c=1.11 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O—Ber.: C, 84.04; H, 12.23. Gef.: C, 84.24; H, 12.07. Es war identisch mit Epifriedelanol.

Acetat: Platten aus CHCl<sub>3</sub>-MeOH. Schmp. 286~288°. C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.64; H, 11.56. Gef.: C, 81.53; H, 11.28.

**Die zweite Fraktion (Haliclonasterin)**—7.1 g des Rohproduktes wurden in üblicher Weise acetyliert und das erhaltene Acetat an einer aus 500 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereiteten Säule chromatographiert. Mit Petroleumbenzin-Benzol (1:1)-Gemisch liessen sich 2.7 g Kristalle eluieren, die nach der Verseifung mit KOH 2.1 g des rohen Sterins lieferten. Zur weiteren Reinigung wurden sie an 150 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Mit Petroleumbenzin-Benzol (1:1)-Gemisch wurde aus der Säule zuerst eine kleine Menge von ölicher Substanz und dann mit Benzol-MeOH (1:1)-Gemisch 1.7 g Kristalle erhalten, die nach Umkristallisation aus MeOH bei 134~136° schmolz. Diese Substanz wurde nach Idler'scher Methode in folgender Weise gereinigt:

500 mg des Sterins vom Schmp. 134~136° wurden 3 Stdn. mit 450 mg *p*-Phenylazobenzoylchlorid und 10 ccm Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt. Anschliessend wurde das Gemisch auf Eiswasser gegossen und die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Nach dem Trocknen betragen sie 680 mg. Diese wurden an SiO<sub>2</sub>-Celite 503 (2:1) chromatographiert. Beim Eluieren mit Petroleumbenzin-Benzol (5:1)-Gemisch liess sich nur eine orange gefärbte Zone auf der Säule feststellen. Die übliche Aufarbeitung gab 490 mg des reinen Azoesters vom Schmp. 176~177°. Nadeln aus Benzol-EtOH. C<sub>41</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>—Ber.: C, 80.87; H, 9.27; N, 4.60. Gef.: C, 80.71; H, 9.06; N, 4.47.

400 mg Azoester wurden in 43 ccm Benzol-H<sub>2</sub>O-EtOH (16:7:20) gelöst, mit einer Lösung von 0.8 g KOH in 10 ccm H<sub>2</sub>O-EtOH (7:3) versetzt und 1 Std. zum Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte eine Verbindung, die nach Umkristallisation aus MeOH bei 139° schmolz. Ausbeute, 220 mg.  $[\alpha]_D^{29} - 41.9^\circ$  (c=1.169 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O—Ber.: C, 83.93; H, 12.08. Gef.: C, 83.96; H, 12.00.

Acetat: Blättchen aus MeOH, Schmp. 139~140°.  $[\alpha]_D^{29} - 46.5^\circ$  (c=1.281 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.39; H, 11.38. Gef.: C, 81.49; H, 11.46.

Benzoat: Nadeln aus Benzol-MeOH, Schmp. 147°.  $[\alpha]_D^{29} - 16.5^\circ$  (c=0.945 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 83.28; H, 10.38. Gef.: C, 83.51; H, 10.48.

Sterylacetat-Dibromid: Nadeln aus Et<sub>2</sub>O-AcOH, Schmp. 123~125°. C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>—Ber.: Br, 26.52. Gef.: Br, 26.62.

\*<sup>12</sup> Alle Schmp. sind im Flüssigkeitsbad bestimmt und nicht korrigiert. Elementaranalysen und IR-Spektralaufnahmen wurden im Takamine-Laboratorium ausgeführt. Dafür danken wir den Herren T. Onoe, H. Shindo und H. Higuchi sowie Fr. C. Furukawa und H. Ohtsuka bestens.

Durch Einwirkung von Zn-AcOH konnte das Dibromid in das ursprüngliche Acetat übergeführt werden.

Stanylacetat: Eine Lösung von 35 mg des Sterylacetates in 10 ccm AcOH-AcOEt wurde in Gegenwart von PtO<sub>2</sub> unter Druck von 20 lb hydriert, wobei innerhalb von 3 Std. Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> stattfand. Die übliche Aufarbeitung gab das Dihydro-Derivat vom Schuppen, Schmp. 134°, aus MeOH. C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.02; H, 11.79. Gef.: C, 81.11; H, 11.61.

**Isolierung eines Sterins, welche vermutlich das  $\Delta^5$ -Avenasterin ist, aus *Enteromorpha linza* L.**—107 kg der getrockneten Algen wurden pulversiert, dreimal mit je 250 L Benzol in der Hitze extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurden 430 g des ölichen Rückstands erhalten, welcher bei der Verseifung 61.1 g der unverseifbaren Substanz lieferte. Diese wurde an 3 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Mit Petroleumbenzin-Benzol (1:1)-Gemisch wurden aus der Säule der ölige Vorlauf (36.2 g) und dann mit Benzol-MeOH (1:1) 9.1 g. der Kristalle eluiert. Letztere wurden acetyliert und das chromatographisch gereinigte Acetat (8.9 g) durch Verseifung wieder in das freie Sterin übergeführt. Schmp. 127~129°. Ausbeute, 8.2 g.

Letzteres wurde an 600 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule wurde zuerst mit Petroleumbenzin-Benzol (1:1)-Gemisch und dann mit Benzol-MeOH (1:1)-Gemisch eluiert. Die mit letzterem Lösungsmittel eluierten, bei 128~130° schmelzenden Fraktionen wurden aus MeOH umgelöst, wobei 6.4 g Sterin vom Schmp. 131~133° erhalten wurden. 500 mg dieses Sterins wurden zwecks weiterer Reinigung in den *p*-Phenylazobenzoylester übergeführt und an SiO<sub>2</sub>-Celite 503 (2:1) chromatographiert. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Benzol-EtOH umkristallisiert, wonach das Präparat bei 189~190° schmolz. Ausbeute, 530 mg. C<sub>42</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.24; H, 9.90; N, 4.43. Gef.: C, 81.30; H, 9.15; N, 4.51.

400 mg Azoester wurden in üblicher Weise verseift und das Produkt aus MeOH umkristallisiert, wobei 217 mg der bei 135.5~136.5° schmelzenden Kristalle gewonnen wurden. Zur Analyse wurden sie 10 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet. [α]<sub>D</sub><sup>25.5</sup>—35.8° (c=1.162 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O—Ber.: C, 84.40; H, 11.72. Gef.: C, 84.47; H, 11.71.

Acetat: Blättchen aus MeOH, Schmp. 134°. [α]<sub>D</sub><sup>26</sup>—41.3° (c=0.973 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.88; H, 11.08. Gef.: C, 81.99; H, 11.92.

Benzoat: Blättchen aus Benzol-EtOH, Schmp. 158~159°. [α]<sub>D</sub><sup>24.5</sup>—10.4° (c=1.136 in CHCl<sub>3</sub>). C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 83.66; H, 10.14. Gef.: C, 83.60; H, 10.01.

Stanylacetat-Tetrabromid: 454 mg Sterylacetat wurden in 10 ccm Et<sub>2</sub>O-AcOH (4:10) gelöst, mit einer Lösung von 0.3 g Br<sub>2</sub> in 8 ccm AcOH versetzt und eine Nacht stehengelassen. Die erhaltenen Kristalle schmolzen nach Umkristallisation aus AcOEt bei 159~160°. Ausbeute, 292 mg. C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>—Ber.: C, 48.08; H, 6.58; Br, 41.28. Gef.: C, 48.22; H, 6.54; Br, 41.22.

Das Tetrabromid konnte durch Reduktion mit Zn-AcOH in der Siedehitze in das ursprüngliche Acetat vom Schmp. 134° übergeführt werden.

Stenon: Eine Lösung von 400 mg Sterin in 15 ccm Toluol wurde mit 4.5 ccm Cyclohexanon versetzt und eingedampft, bis das Destillat (Toluol) sich auf 5 ccm erstreckte. Hierauf wurde zu dieser Lösung eine Lösung von 600 mg Al-isopropylat in 4 ccm Toluol dazu gegeben und das Gemisch 1.5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe einer gesättigten wässrigen Lösung von Na-K-Tartrat wurde das Gemisch unter Wasserdampfstrom destilliert und das erhaltene Oxydationsprodukt mit Benzol extrahiert. Die chromatographische Reinigung und darauffolgende Umkristallisation aus MeOH ergaben 210 mg der nadelförmigen Kristalle vom Schmp. 66~67°, [α]<sub>D</sub><sup>24.5</sup> +86.2° (c=1.145 in CHCl<sub>3</sub>). UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  240 m $\mu$  (ε 17000). IR  $\nu_{\text{CO}}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1681 (CO), 1621 (konjugierte Doppelbindung), 816 (isolierte Doppelbindung). C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O—Ber.: C, 84.81; H, 11.29. Gef.: C, 84.77; H, 11.19.

Stanylacetat: 60 mg Sterylacetat wurden in 25 ccm AcOH gelöst, mit PtO<sub>2</sub> versetzt und unter Druck von 20 lb hydriert. Die übliche Aufarbeitung ergab Kristalle vom Schmp. 133~134°. C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>—Ber.: C, 81.26; H, 11.89. Gef.: C, 81.16; H, 11.87. Dieses Tetrahydro-Derivat erwies sich nach Schmp., Mischprobe und IR als identisch mit authentischem Stigmastanylacetat.

Herrn Dr. S. Sudo der Tokai-Versuchsstation für Fischerei (Tokio) hatte die Freundlichkeit die Meeres-Algen zu begutachten; wir möchten ihm dafür herzlich danken.

### Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit den früheren Untersuchungen über Algen-Sterine wurden diesmal die Sterin-Bestandteile der grünen Meeres-Algen untersucht. Aus *Monostroma nitidum* WITTRICK wurden nämlich das Triterpenoid, Friedelin und ein Sterin, das vermutlich das Haliclonasterin war, isoliert. Bei der Aufarbeitung des Sterin-Bestandteils von *Enteromorpha linza* L. ergab sich ein Stigmastadienol, dessen Eigenschaften mit denjenigen des  $\Delta^5$ -Avenasterins identisch waren. Der Sterin-Gehalt der grünen Alge war kleiner als derjenige der roten bzw. braunen Alge.

(Eingegangen am 16. April, 1960)