

3a-p-Toluolsulfonyloxy-24-hydroxy-urs-12-en: 0.7 g *If* werden in 10 ccm Pyridin mit 0.5 g *p-Toluolsulfochlorid* 2 Stdn. auf 90° erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wird nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird in 500 ccm Petroläther (30–50°) gelöst und an 20 g Al₂O₃ chromatographiert. Nach Entwicklung mit 1 l Petroläther und 1 l Petroläther/Benzol (2:1) werden mit 1.5 l Petroläther/Benzol (1:1) 0.4 g farblose Substanz eluiert, die aus Petroläther kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol resultiert der Ester in Blättchen vom Schmp. 179–180° und $[\alpha]_D^{25}$: +55.7° (c = 1.65, in Chlf.).

C₃₇H₅₆O₄S (596.8) Ber. C 74.46 H 9.45 Gef. C 74.81 H 9.71

SIEGFRIED HUNECK

Notiz über das epi-Zeorin

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Die LiAlH₄-Reduktion von Zeorinon zu epi-Zeorin sowie die Darstellung von Anhydrozeorinin und Acetyl-epi-zeorinin werden beschrieben.

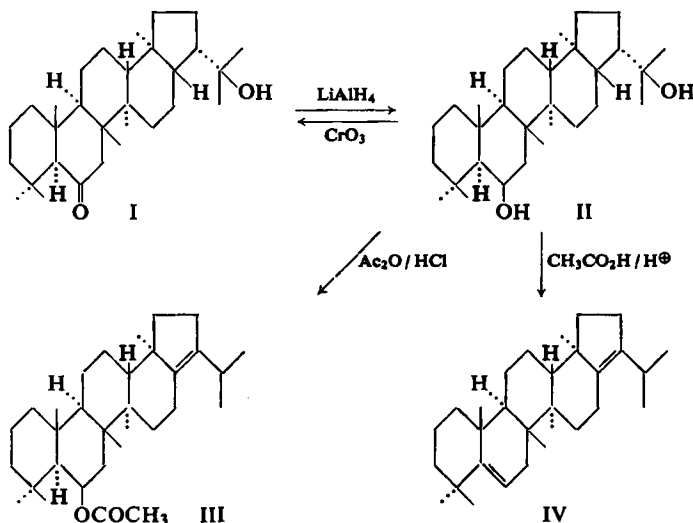
Zeorin, das im Ring B am C-Atom 6 eine äquatoriale Hydroxylgruppe besitzt, kann leicht zum entsprechenden Keton, dem Zeorinon (I), oxydiert werden. Letzteres liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Zeorin zurück¹⁾. Reduziert man jedoch Zeorinon mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther, so erhält man das epi-Zeorin (II) mit einer axialen Hydroxylgruppe. epi-Zeorin wird mit Chromsäure in Essigsäure ebenfalls zum Zeorinon rückoxydiert. Bereits D. H. R. BARTON und T. H. BRUUN¹⁾ erhielten in einer analogen Reaktion aus Desoxyzeorinon epi-Desoxyzeorin. Die Hydroxylgruppe am C-Atom 6 im epi-Zeorin ist sterisch stark gehindert und läßt sich mit Acetanhydrid in Pyridin in 24 Stunden bei 20° nicht acetylieren. Beim Versuch, epi-Zeorin analog dem Sumaresinolsäure-methylester mit Acetanhydrid und HCl zu verestern²⁾, wurde erwartungsgemäß unter Abspaltung der säureempfindlichen Hydroxylgruppe am C-Atom 22 das Acetyl-epi-zeorinin (III) erhalten. Der Veresterungsversuch mit Acetanhydrid und Bortrifluorid-ätherat führte zu einem dunkelrot-braunen Ansatz, aus dem kein kristallines Produkt gefaßt werden konnte. In Analogie zur Sumaresinolsäure ist auch die Hydroxylgruppe am C-Atom 6 des epi-Zeorins säureempfindlich. So resultiert bei der Einwirkung von HCl auf eine Lösung von epi-Zeorin in Eisessig unter Abspaltung sowohl der Hydroxylgruppe am C-Atom 22 als auch am C-Atom 6 Anhydrozeorinin (IV), das im IR-Spektrum keine Hydroxylbande mehr aufweist. Auch die Einwirkung einer 6-proz. Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig auf epi-Zeorin verläuft unter Bildung von Anhydrozeorinin.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 1683.

²⁾ L. RUZICKA, O. JEGGER, A. GROB und H. HÖSLI, Helv. chim. Acta 26, 2283 [1943].

Beim Versuch, Zeorinon mit Natriumdiäthylenglykolat bei 200° nach C. S. BARNES und A. PALMER³⁾ zum *epi-Zeorin* zu reduzieren, wurde in 18stündiger Reaktionsdauer nach Chromatographie an Al_2O_3 neben 2.5% einer nicht näher untersuchten Substanz vom Schmp. 217–220° nur unumgesetztes Zeorinon gefunden.

Herrn Prof. Dr. G. DREFAHL danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

***epi-Zeorin* (II):** Eine Lösung von 0.35 g Zeorinon (I) (Schmp. 251–253°) in 200 ccm Äther läßt man innerhalb von 5 Min. unter Rühren einer Suspension von 1.1 g LiAlH_4 in 100 ccm Äther zutropfen und erhitzt den Ansatz 6 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird nacheinander mit 1.1 ccm Wasser, 1.1 ccm 15-proz. Natronlauge und 3.3 ccm Wasser zersetzt, vom anorganischen Material abgesaugt, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der farblose Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Bei schnellem Abkühlen einer konzentrierten Lösung kristallisiert das *epi-Zeorin* zunächst in dreieckigen Prismen; nach einiger Zeit erscheinen lange Nadeln, und die Dreiecke gehen in Lösung. Die Nadeln kristallisieren mit Lösungsmittel, das i. Vak. von 0.02 Torr bei 110° abgegeben wird. Schmp. 261–265°. $[\alpha]_D^{20}$: +21.5° ($c = 1.16$, in Chlf.). Ausb. 0.28 g.

$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (444.7) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 81.36 H 11.72

Acetyl-*epi-zeorinin*: In eine auf 60–70° erwärmte Lösung von 0.1 g *epi-Zeorin* in 20 ccm Acetanhydrid wird 2 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und die Lösung 24 Stdn. bei 20° stehengelassen. Das Acetanhydrid wird i. Vak. verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird zweimal aus Methanol/Methylenchlorid und einmal aus Aceton umkristallisiert, wobei das Acetyl-*epi-zeorinin* (III) in feinen Nadelchen vom Schmp. 148–150° resultiert. $[\alpha]_D^{20}$: +3.3° ($c = 0.6$, in Chlf.). Ausb. 0.01 g.

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (468.7) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 81.40 H 11.01

³⁾ Austral. J. Chem. 10, 334 [1957].

Anhydrozeorinin (IV): a) In die Lösung von 0.08 g *epi-Zeorin* in 10 ccm Eisessig wird bei 20° während 30 Min. ein lebhafter Strom trockenen *Chlorwasserstoffs* eingeleitet. Nach 10 Min. scheiden sich Kristalle aus, die abgesaugt und zweimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert werden. Das *Anhydrozeorinin (IV)* resultiert in glitzernden Blättchen vom Schmp. 153–154°. $[\alpha]_D^{20}$: +55.3° ($c = 0.85$, in Chlf.). Ausb. 0.016 g.

b) 0.1 g *epi-Zeorin* werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung aus 1.3 ccm konz. *Schwefelsäure* und 2 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich Kristalle aus, die nach 5 stdg. Stehenlassen des Ansatzes bei 20° abgesaugt und aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert werden. Schmp. 152–153°. Ausb. 0.035 g.

$C_{30}H_{48}$ (408.7) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.20 H 11.79

Umsetzung von Zeorinon mit Natriumdiäthylenglykolat: Zu einer Lösung von 2.5 g Na in 120 ccm Diäthylenglykol werden 0.3 g Zeorinon gefügt und das Gemisch 18 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Der dabei hinterbleibende Rückstand wird in Petroläther vom Siedebereich 30–50° gelöst und an 15 g Al_2O_3 chromatographiert. 250 ccm Petroläther/Benzol (9:1) eluieren 0.007 g Substanz, die nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol in Nadelchen vom Schmp. 217–220° und $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 0^\circ$ ($c = 0.47$, in Chlf.) resultiert. Das Produkt gibt mit Tetranitromethan in Chloroform eine Gelbfärbung und einen positiven LIEBERMANN-BURCHARD-Test (rosa). 2 l Benzol/Petroläther (1:1) eluieren Zeorinon vom Schmp. 243° und $[\alpha]_D^{20}$: +22.1° ($c = 1.13$, in Chlf.).

GERALDO VICENTINI, MADELEINE PERRIER und ERNESTO GIESBRECHT

Notiz über die Reaktion von Dioxan mit Perchlorathydraten einiger Übergangselemente

Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras der Universität S^o Paulo (Brasilien)

(Eingegangen am 17. November 1960)

Wir fanden, daß eine Reihe von Perchlorathydraten, besonders der Übergangselemente, schon bei innigem Verreiben mit Dioxan leicht reagieren. Bei der Behandlung der festen Perchlorathydrate oder ihrer konzentrierten wäßrigen Lösungen mit überschüssigem Dioxan setzt eine schwach exotherme Reaktion ein unter Bildung von in kaltem Dioxan unlöslichen Kristallen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

C. SMEETS¹⁾ hat 1937 Verbindungen der Formel $M(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O \cdot 12 C_4H_8O_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) beschrieben. Wir haben in einer früheren Mitteilung²⁾ über Verbindungen von Dioxan mit Titanyl- und Uranylperchlorathydraten berichtet. Komplexe von wasserfreien

¹⁾ Naturwetensch. Tijdschr. 19, 12 [1937]; C. A. 31, 1815 [1937].

²⁾ G. VICENTINI, M. PERRIER, W. G. R. DE CAMARGO und J. M. V. COUTINHO, Chem. Ber. 94, 1063 [1961].