

**238. Zur Kenntnis der Triterpene.**135. Mitteilung<sup>1)</sup>.**Über die gegenseitigen Beziehungen und Umwandlungen bei Hetero-lupeol, Taraxasterol, Faradiol und Arnidiol**

von G. Lardelli, Hs. K. Krüsi, O. Jeger und L. Ruzicka.

(3. IX. 48.)

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Triterpenalkohole Taraxasterol (I)<sup>2)</sup> und Hetero-lupeol (II)<sup>3)</sup> sowie die Diole Faradiol (III) und Arnidiol (IV)<sup>4)5)</sup> das Kohlenstoffgerüst des Hetero-lupans<sup>6)</sup> besitzen. Über die Lage der Doppelbindung in den Verbindungen I und II wusste man bisher nur, dass sie an verschiedenen Stellen der Molekel sitzt. Bei den Diolen III und IV hatte man in dieser Beziehung überhaupt keine Anhaltspunkte.

Es gelang nun, Übereinstimmung in der Lage der Doppelbindung bei Faradiol und Hetero-lupeol nachzuweisen und ebenso bei Arnidiol und Taraxasterol.

Bei vorsichtiger Oxydation des Faradiols (III) mit Chromsäure entsteht das bereits von J. Zimmermann beschriebene Diketon Faradion (V)<sup>4)</sup>, in welchem auf Grund des Absorptionsspektrums im U.V.<sup>7)</sup> ( $\lambda$  max. bei 290 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,85$ ) sowohl die beiden Carbonylgruppen, wie auch die Doppelbindung in isolierter Lage vorliegen. Durch Reduktion des Faradions nach Wolff-Kishner erhielten wir das Hetero-lupen (VII)<sup>6)</sup>. Daraus kann geschlossen werden, dass im Hetero-lupeol und Faradiol die Doppelbindung zwischen den gleichen Kohlenstoffatomen sitzt.

In ähnlicher Weise erhält man durch Oxydation von Arnidiol (IV) mit Chromsäure das Arnidion (VI)<sup>8)</sup>, dessen funktionelle Gruppen gleichfalls nicht konjugiert sind, da es dasselbe Absorptionsspektrum aufweist wie Faradion. Bei der Reduktion des Arnidions nach Wolff-Kishner entstand der Kohlenwasserstoff Taraxasten (VIII)<sup>9)</sup>, wodurch bewiesen wurde, dass Arnidiol und Taraxasterol

<sup>1)</sup> 134. Mitt. Helv. **31**, 1760 (1948).

<sup>2)</sup> G. Lardelli und O. Jeger, Helv. **31**, 813 (1948).

<sup>3)</sup> G. Lardelli, Hs. K. Krüsi, O. Jeger und L. Ruzicka, Helv. **31**, 1159 (1948).

<sup>4)</sup> J. Zimmermann, Helv. **26**, 642 (1943).

<sup>5)</sup> O. Jeger und G. Lardelli, Helv. **30**, 1020 (1947).

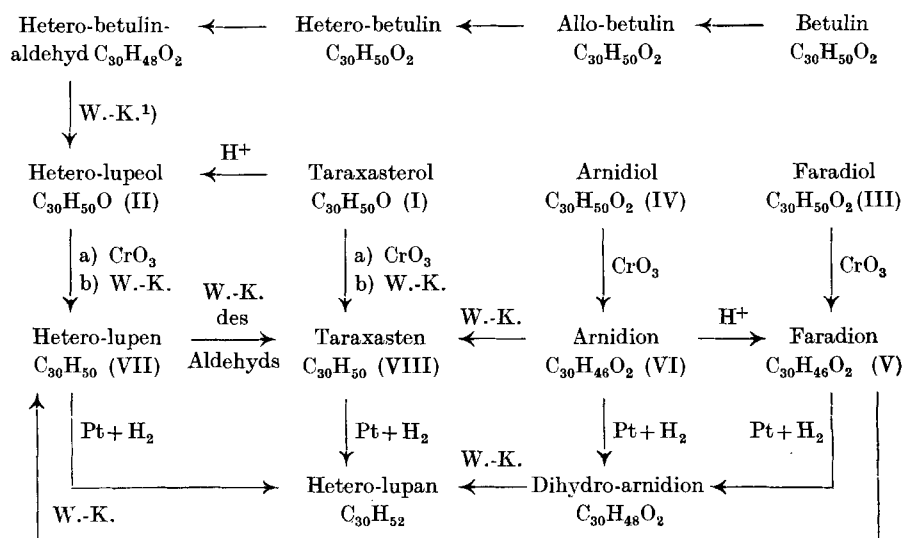
<sup>6)</sup> O. Jeger, Hs. K. Krüsi und L. Ruzicka, Helv. **30**, 1048 (1947).

<sup>7)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten U.V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>8)</sup> J. Zimmermann, Helv. **26**, 642 (1943).

<sup>9)</sup> G. Lardelli und O. Jeger, Helv. **31**, 813 (1948).

die Doppelbindung an der gleichen Lage des Kohlenstoffgerüsts aufweisen.

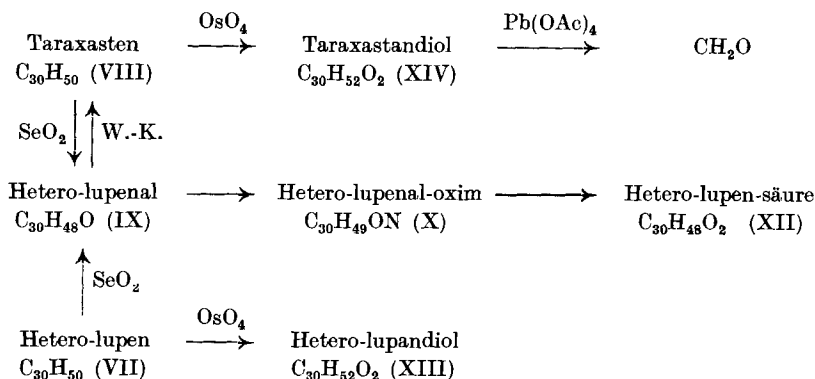


Zwischen den Verbindungspaairen *Faradiol-Hetero-lupeol* und *Arnidiol-Taraxasterol*, für die oben paarweise übereinstimmende Lage der Doppelbindung nachgewiesen wurde, konnten durch die unten beschriebene Isomerisierungsreaktionen gegenseitige Umwandlungen durchgeführt werden.

Beim Kochen des Taraxasterols (I) mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure erhielten wir in ausgezeichneter Ausbeute das Hetero-lupeol (II), und in analoger Umsetzung aus Arnidion (VI) das Faradion (V).

Eine Überführung des Hetero-lupens (VII) in Taraxasten (VIII) gelang unter Benützung eines aus beiden Kohlenwasserstoffen zugänglichen Zwischenproduktes. Bei der Oxydation des Taraxastens und des Hetero-lupens mit Selendioxyd in Dioxan-Eisessig-Lösung bei Siedehitze entstand das gleiche neutrale Oxydationsprodukt  $C_{30}H_{48}O$  (IX), welches im U. V. die für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen typische Absorptionsbande bei  $235 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2$  aufweist. Über die Zwischenstufen Aldoxim X und Nitril XI liess sich aus der Verbindung IX eine Säure  $C_{30}H_{48}O_2$  (XII) gewinnen, wodurch der Beweis erbracht wurde, dass in IX ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyd (Hetero-lupenal) vorliegt. Bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* lieferte dieser Aldehyd einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, der nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung mit dem Taraxasten (VIII) identisch ist.

<sup>1)</sup> W.-K. lies *Wolff-Kishner*.



Wir haben schliesslich das Hetero-lupandiol (XIII), welches bei der Oxydation des Hetero-lupens mit Osmiumtetroxyd entsteht<sup>1)</sup>, und das mit ihm isomere, in dieser Arbeit durch analoge Umsetzung des Taraxastens hergestellte, Taraxastandiol (XIV) der Glykolspaltung mit Blei(IV)-acetat unterworfen. Bei der Oxydation des Hetero-lupandiols konnten keine leichtflüchtigen Spaltprodukte nachgewiesen werden. Die Umsetzung des Taraxastandiols lieferte dagegen Formaldehyd, der als 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 70-proz. Ausbeute nachgewiesen wurde. Darnach sitzt die Doppelbindung bei Hetero-lupen und Faradiol in einem Ring, während sie bei Taraxasterol und Arnidiol in einer Seitenkette als Methylengruppe vorliegt.

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

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### Herstellung von Arnidion (VI).

500 mg reines Arnidiol-diacetat (hergestellt nach *J. Zimmermann*<sup>3)</sup>) (Smp. 190—191°;  $[\alpha]_D = +79^\circ$ ) wurden mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluss erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene rohe Arnidiol (IV) wurde in 20 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 200 mg Chromtrioxyd in 3 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 430 mg Diketon, das an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II) adsorbiert wurde. 600 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1) eluierten 350 mg Arnidion, das nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 264—265° schmolz<sup>4)</sup>. Mit Arnidiol gemischt zeigte das Produkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 35°.

Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiertes Präparat.

3,810 mg Subst. gaben 11,434 mg CO<sub>2</sub> und 3,624 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,14 H 10,57%

Gef. „ 81,90 „ 10,64%

$[\alpha]_D = +100^\circ$  (c = 0,54)

Es liegt Arnidion (VI) vor.

<sup>1)</sup> O. Jeger, Hs. K. Krüsi und L. Ruzicka, Helv. 30, 1048 (1947).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugschmolzenen Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>3)</sup> Helv. 26, 642 (1943).

<sup>4)</sup> J. Zimmermann, Helv. 26, 642 (1943) gibt für Arnidion Smp. 254° an.

Reduktion des Arnidions (VI) nach *Wolff-Kishner*.

100 mg Arnidion wurden kurz mit 0,8 cm<sup>3</sup> Hydrazin-hydrat und 8 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol erhitzt, dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 300 mg Natrium und 6 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, versetzt und über Nacht im Einschlussrohr auf 220° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 90 mg Rohprodukt, das an 10 g Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert wurde. 200 cm<sup>3</sup> Petroläther eluierten 40 mg Nadeln, die aus Chloroform-Methanol umgelöst bei 209–210° schmolzen und mit Taraxasten keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gaben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,861 mg Subst. gaben 12,406 mg CO<sub>2</sub> und 4,238 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 87,73 H 12,27%

Gef. „ 87,69 „ 12,28%

$[\alpha]_D = +97^\circ$  ( $c = 0,45$ )

Es liegt Taraxasten (VIII) vor<sup>1</sup>).

## Herstellung von Faradion (V).

100 mg reines Faradiol-diacetat vom Smp. 162–164° und  $[\alpha]_D +56^\circ$  wurden mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluss verseift und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Faradiol (III) wurde direkt in 10 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 40 mg Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 70 mg Diketon, das an 5 g Aluminiumoxyd (Akt. II) adsorbiert wurde. 200 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-Gemisch (3:1) eluierten 60 mg Faradion (V), das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 249–250° schmolz<sup>2</sup>). Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat.

3,634 mg Subst. gaben 10,934 mg CO<sub>2</sub> und 3,444 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,14 H 10,57%

Gef. „ 82,11 „ 10,61%

$[\alpha]_D = +22^\circ$  ( $c = 0,82$ )

Reduktion von Faradion (V) nach *Wolff-Kishner*.

30 mg Faradion wurden kurz mit 0,3 cm<sup>3</sup> Hydrazin-hydrat und 8 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol erhitzt, dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 200 mg Natrium und 6 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, versetzt und über Nacht im Einschlussrohr auf 210° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 20 mg Rohprodukt, das an 5 g Aluminiumoxyd adsorbiert wurde. Mit 100 cm<sup>3</sup> Petroläther eluierte man Krystalle, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 181–183° schmelzendes, reines Hetero-lupen lieferten. Zur Analyse sublimierte man im Hochvakuum bei 140° Blocktemperatur.

3,486 mg Subst. gaben 11,159 mg CO<sub>2</sub> und 3,769 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 87,73 H 12,27%

Gef. „ 87,36 „ 12,10%

$[\alpha]_D = +48^\circ$  ( $c = 0,38$ )

Es liegt Hetero-lupen (VII) vor<sup>3</sup>).

## Überführung von Arnidion (VI) in Faradion (V).

100 mg reines Arnidion, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Benzol, wurden 5 Stunden mit 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure am Rückfluss erhitzt. Nach dem Aufarbeiten und wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol erhielt man ein Diketon, das

<sup>1</sup>) G. Lardelli und O. Jeger, *Helv.* **31**, 813 (1948).

<sup>2</sup>) J. Zimmermann, *Helv.* **26**, 642 (1943) gibt Smp. 242° an.

<sup>3</sup>) O. Jeger, Hs. K. Krüsi und L. Ruzicka, *Helv.* **30**, 1048 (1947).

bei 249–250° schmolz und mit Faradion (Smp. 250) gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gab. Mit Arnidion (Smp. 266°) erhielt man einen Schmelzpunkt von 247–248°. Eine Probe reines Arnidion und Faradion gemischt schmolz ebenfalls bei 246–248°.

$$[\alpha]_D = +22^\circ \quad (c = 0,82)$$

Es liegt Faradion (V) vor.

#### Überführung des Taraxasterols (I) in Hetero-lupeol (II).

100 mg reinstes Taraxasterol, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Benzol, wurden 5 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure am Rückfluss erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man aus Chloroform-Methanol reines, bei 218–219° schmelzendes Hetero-lupeol. (Mit dem Ausgangsmaterial beobachtete man eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 15°.) Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert.

3,865 mg Subst. gaben 11,930 mg CO<sub>2</sub> und 4,028 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,24 „ 11,66%

$$[\alpha]_D = +50^\circ \quad (c = 0,66)$$

Es liegt Hetero-lupeol (II) vor.

#### Oxydation von Taraxasten (VIII) mit Selendioxyd.

400 mg Taraxasten vom Smp. 208–210° löste man in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig und 40 cm<sup>3</sup> Dioxan und versetzte mit 400 mg pulverisiertem Selendioxyd. Nach dreistündigem Kochen am Rückfluss wurde vom abgeschiedenen Selen filtriert und das Reaktionsprodukt gut mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. I) adsorbiert. 200 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-Mischung (3:1) eluierten 180 mg Krystalle, die, zuerst aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert, dann sublimiert und wieder umkrystallisiert, bei 225–226° schmolzen und mit Tetranitromethan keine Farbreaktion gaben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,702 mg Subst. gaben 11,496 mg CO<sub>2</sub> und 3,726 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 84,84 H 11,39%

Gef. „ 84,74 „ 11,26%

$$[\alpha]_D = +87^\circ \quad (c = 0,99)$$

Es liegt die Verbindung IX vor.

#### Oxydation von Hetero-lupen (VII) mit Selendioxyd.

Nach gleicher Vorschrift wie oben wurden 750 mg Hetero-lupen vom Smp. 181–181,5°, gelöst in 75 cm<sup>3</sup> Eisessig und 75 cm<sup>3</sup> Dioxan, mit 750 mg Selendioxyd 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 680 mg Krystalle, die aus Chloroform-Methanol umgelöst bei 225–225,5° schmolzen. Sie sind nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung mit dem Produkt der Umsetzung des Taraxastens mit Selendioxyd identisch. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,720 mg Subst. gaben 11,550 mg CO<sub>2</sub> und 3,795 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 84,84 H 11,39%

Gef. „ 84,73 „ 11,42%

$$[\alpha]_D = +86^\circ \quad (c = 2,5)$$

Es liegt IX vor.

Aldoxim. 50 mg Substanz wurden mit 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 100 mg geschmolzenem Natriumacetat in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol-Benzol-Mischung (1:1) während 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man Krystalle vom Smp. 257,5–259° (unter Zersetzung). Das Analysenpräparat wurde 1 Tag bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,642 mg Subst. gaben 10,939 mg CO<sub>2</sub> und 3,706 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>ON Ber. C 81,94 H 11,23%

Gef. „ 81,97 „ 11,39%

[α]<sub>D</sub> = +137° (c = 0,93)

Es liegt X vor.

Wasserabspaltung aus dem Aldoxim X. 100 mg gut getrocknetes Oxim wurden mit 2 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid am Rückfluss gekocht. Nach 5-stündiger Reaktionsdauer wurde abgekühlt; dabei schieden sich dicke Krystallnadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 250–251° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

3,488 mg Subst. gaben 10,911 mg CO<sub>2</sub> und 3,490 mg H<sub>2</sub>O

3,366 mg Subst. gaben 0,105 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°/712 mm Hg)

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>N Ber. C 85,44 H 11,23 N 3,32%

Gef. „ 85,36 „ 11,20 „ 3,40%

[α]<sub>D</sub> = +62° (c = 0,75)

Es liegt das Nitril XI vor.

Saure Verseifung des Nitrils XI. 100 mg Nitril wurden mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure, 7 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5 cm<sup>3</sup> Wasser über Nacht am Rückfluss gekocht. Der nach gewohnter Aufarbeitung erhaltene Natronlauge-Auszug krystallisierte aus Methylenchlorid-Alkohol. Die Krystalle schmolzen bei 359–360°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

3,296 mg Subst. gaben 9,894 mg CO<sub>2</sub> und 3,210 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,76 H 10,98%

Gef. „ 81,92 „ 10,90%

[α]<sub>D</sub> = +93° (c = 0,5)

Es liegt die Säure XII vor.

Methylester. 30 mg Säure wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan versetzt. Aus Methylenchlorid-Alkohol erhielt man Nadeln vom Smp. 206–206,5°. Das Analysenpräparat wurde bei 200° im Hochvakuum sublimiert.

3,630 mg Subst. gaben 10,892 mg CO<sub>2</sub> und 3,603 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,88 H 11,08%

Gef. „ 81,90 „ 11,11%

[α]<sub>D</sub> = +83° (c = 1,0)

Es liegt Hetero-lupensäure-methylester vor.

Reduktion des ungesättigten Aldehyds (IX) nach *Wolff-Kishner*.

50 mg Substanz wurden kurz mit 0,3 cm<sup>3</sup> Hydrazin-hydrat und 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol erhitzt, dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 250 mg Natrium und 4 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, versetzt und über Nacht bei 200° im Einschlussrohr erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde an 5 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Chloroform-Methanol bei 210–211° und zeigte mit Taraxasten keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 190° sublimiertes Präparat.

3,537 mg Subst. gaben 11,352 mg CO<sub>2</sub> und 3,852 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 87,73 H 12,27%

Gef. „ 87,59 „ 12,19%

[α]<sub>D</sub> = +98° (c = 0,99)

Es liegt Taraxasten (VIII) vor.

Oxydation von Taraxasten (VIII) mit Osmium-tetroxyd.

720 mg Substanz wurden in 20 cm<sup>3</sup> reinstem Pyridin und 15 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 440 mg Osmiumtetroxyd versetzt. Die braungefärbte Lösung wurde nach

14 Tagen am Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und 10 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, dazu 3 g Mannit und 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge zugefügt und die Mischung 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in 100 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und über eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	100 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	40 mg Nadeln, 207—208°
2—3	200 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	Spuren
4—8	500 cm <sup>3</sup> Benzol . . . . .	—
9—12	400 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 10:1 . .	Spuren
13	100 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 3:1 . .	10 mg Krystalle
14	100 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 3:1 . .	60 mg Krystalle, 190—209°
15—21	700 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 3:1 . .	650 mg Krystalle, 234—237°
22—23	200 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 3:1 . .	Spuren
23	100 cm <sup>3</sup> Äther . . . . .	—

Fraktion 1 ist Taraxasten.

Fraktionen 2—13 wurden verworfen.

Fraktion 14 wurde 5-mal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und schmolz dann scharf bei 208—210°.  $[\alpha]_D = +3^\circ$  ( $c = 0,64$ ).

Fraktionen 15—21 wurden vereinigt und aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert bis zum konstanten Smp. 236–238°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat.

3,510 mg Subst. gaben 10,353 mg CO<sub>2</sub> und 3,690 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,02 H 11,79%  
Gef. „ 80,49 „ 11,77%

$[\alpha]_D = +10,5^\circ$  ( $c = 1,14$ )

Es liegt Taraxastandiol (XIV) vor.

#### Spaltung des Taraxastandiols mit Blei(IV)-acetat.

500 mg Substanz wurden in 70 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, in einem Destillierkolben mit 670 mg Blei(IV)-acetat in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurden 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zugefügt und die Essigsäure teilweise abdestilliert (10 cm<sup>3</sup>). Der Kolbeninhalt wurde nun weitgehend am Vakuum eingedampft und dann wie üblich aufgearbeitet.

Nachweis des Formaldehyds. Das Destillat wurde mit einer Lösung aus 100 mg 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 0,4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 1,5 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe, filzartige Nadeln aus, die bei 159—161° schmolzen (80 mg). Die Substanz gab mit bei 162—164° schmelzendem Formaldehyd-2,4-dinitrophenyl-hydrazon keine Schmelzpunktniedrigung. Das bei 162—164° schmelzende Analysenpräparat wurde zweimal aus Methanol umgelöst und 50 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,810 mg Subst. gaben 5,585 mg CO<sub>2</sub> und 0,927 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 40,00 H 2,88%  
Gef. „ 40,00 „ 2,73%

Bei einer zur Bestimmung der Ausbeute an Formaldehyd gleichzeitig durchgeführten Blindprobe wurden 36 mg Formaldehyd in 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und durch Destillation eine Fraktion von 10 cm<sup>3</sup> abgetrennt. Diese wurde wie oben mit 100 mg 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 0,4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 1,5 cm<sup>3</sup>

Alkohol versetzt und der Niederschlag in gleicher Weise getrocknet. 110 mg vom Smp. 157–160°. Darnach errechnet sich die Ausbeute an Formaldehyd bei der Spaltung von XIV zu 70% der Theorie.

Spaltung von Hetero-lupandiol (XIII)<sup>1)</sup> mit Blei(IV)-acetat.

150 mg Substanz wurden in gleicher Weise wie Taraxastandiol mit Blei(IV)-acetat gespalten. Das erhaltene Destillat gab aber weder mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, noch mit Dimedon-Lösung Niederschläge. Aus dem Hetero-lupandiol erhält man folglich keine leichtflüchtigen Spaltprodukte.

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

### Zusammenfassung.

Es konnten weitere Beweise für die schon früher abgeleitete Übereinstimmung des Kohlenstoffgerüsts bei Hetero-lupeol, Taraxasterol, Arnidiol und Faradiol aufgefunden werden. Diese einfach ungesättigten Monole und Diole weisen die Doppelbindung paarweise an einer gleichen Stelle des Kohlenstoffgerüsts auf. Bei Hetero-lupeol und Faradiol befindet sich die Doppelbindung in einem Ringe, während sie bei Taraxasterol und Arnidiol semi- oder extracyclisch liegt und mit einer Methylengruppe endigt.

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

---

## 239. Über Steroide und Sexualhormone.

155. Mitteilung<sup>2)</sup>.

### Über 3 $\alpha$ ,5-Dioxy-koprostan und zwei epimere 3,4-Dioxy-cholestane

von Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni.

(3. IX. 48.)

Vor kurzem ist durch Arbeiten aus unserem Laboratorium<sup>3)</sup> eindeutig bewiesen worden, dass Strophanthidin und Periplogenin cis-Verknüpfung der Ringe A und B besitzen und demnach Derivate des 5-Oxy-koprostans sind. 5-Oxy-koprostan selbst bzw. Steroide mit Koprostan-Konfiguration, welche in Stellung 5 eine Oxy-Gruppe tragen, waren bis heute im Gegensatz zu 5-Oxy-cholestan-Derivaten synthetisch nicht zugänglich.

---

<sup>1)</sup> O. Jeger, Hs. K. Krüsi und L. Ruzicka, *Helv.* **30**, 1048 (1947).

<sup>2)</sup> 154. Mitt. *Helv.* **31**, 1455 (1948).

<sup>3)</sup> Pl. A. Plattner, A. Segre und O. Ernst, *Helv.* **30**, 1432 (1947); vgl. dazu W. A. Jacobs und R. C. Elderfield, *J. Biol. Chem.* **113**, 625 (1936); P. Speiser und T. Reichstein, *Exper.* **3**, 323 (1947); *Helv.* **30**, 2143 (1947); *Helv.* **31**, 622 (1948).