

298. Zur Kenntnis der Diterpene.

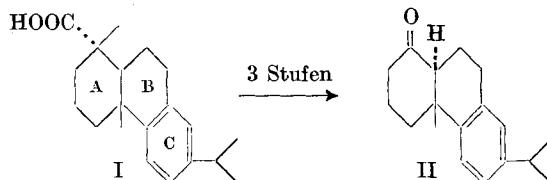
61. Mitteilung¹⁾.

Über den Abbau der Dextro-pimarsäure zum trans-7,12-Dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren

von A. Brossi und O. Jeger

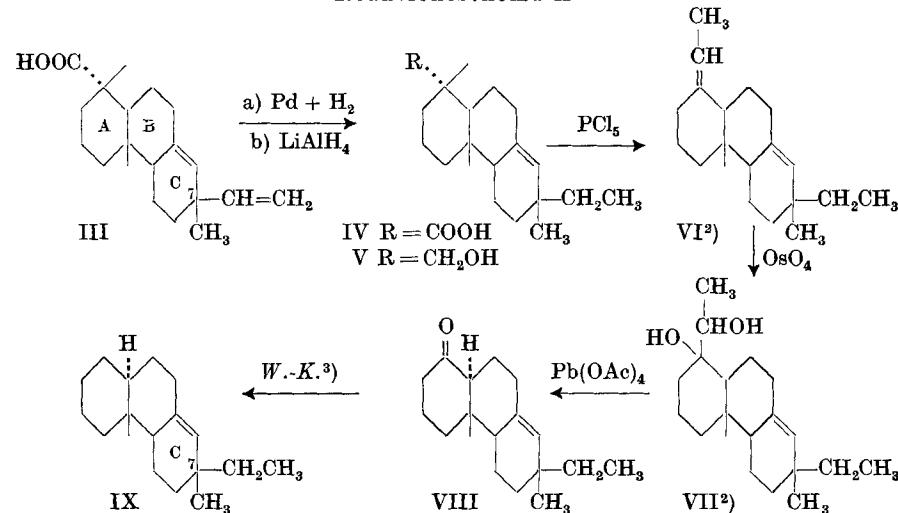
(27. X. 51.)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe wurde die Umwandlung der Dehydro-abietinsäure (I) in das trans-1-Keto-12-methyl-7-isopropyl-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydro-phenanthren (II) be-



schrieben¹⁾. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über analoge Abbaureaktionen im Ringe A der Dextro-pimarsäure (III), welche bekanntlich die gleiche Konstitution und Konfiguration der Ringverknüpfungsstellen der Ringe A und B wie die Dehydro-abietinsäure (I)

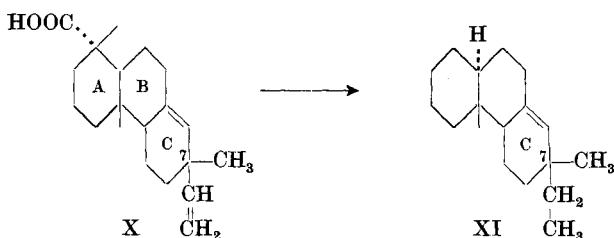
Reaktionsschema A

¹⁾ 60. Mitt. Helv. **33**, 1730 (1950).²⁾ In reiner Form nicht isoliert.³⁾ W.-K. lies Wolff-Kishner.

aufweist¹⁾. Als Endprodukte dieser im Reaktionsschema A zusammengefassten Umwandlungen wurden das Keton trans-1-Keto-7,12-dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren (VIII) und der Kohlenwasserstoff trans-7,12-dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren (IX) erhalten.

Wir sind zur Zeit mit einem analogen Abbau der Isodextro-pimarsäure (X)²⁾ zum Kohlenwasserstoff XI beschäftigt.

Die aus Dextro-pimarsäure (III) und Isodextro-pimarsäure (X) bereiteten Kohlenwasserstoffe dürften sich nur in der Konfiguration des Kohlenstoffatoms 7 unterscheiden. Diese beiden Abbauprodukte der Diterpene sind für den Vergleich der Konfiguration der Ringe A und B der Di- und Triterpene einerseits und der allo-Steroide anderseits wichtig.



Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Dihydro-dextro-pimarol (V). 7,8 g Dihydro-dextro-pimarsäure (IV)⁴⁾ wurden in einer Mischung von 100 cm³ Äther-Dioxan (1:1) gelöst, die Lösung mit 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid versetzt und die Mischung 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 7,4 g eines neutralen, zähflüssigen Öles erhalten, Sdp. _{0,07} 150–156° (Badtemperatur, Kragenkolben).

2,352 mg Subst. gaben 7,100 mg CO₂ und 2,441 mg H₂O
 $C_{20}H_{34}O$ Ber. C 82,69 H 11,80% Gef. C 82,38 H 11,61%
 $[\alpha]_D = +40^\circ$ (c = 3,85)

Das 3,5-Dinitro-benzoat von V wurde in üblicher Weise bereitet. Zur Analyse gelangte ein 3mal aus Äther-Petroläther umkristallisiertes und im Hochvakuum 24 Std. bei 80° getrocknetes Präparat vom Smp. 157–158°.

3,854 mg Subst. gaben 9,444 mg CO₂ und 2,585 mg H₂O
 $C_{27}H_{36}O_6N_2$ Ber. C 66,92 H 7,49% Gef. C 66,87 H 7,50%

¹⁾ L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff, M. W. Goldberg & B. Frank, Helv. **15**, 915 (1932).

²⁾ G. C. Harris & T. F. Sanderson, Am. Soc. **70**, 2079, 2081 (1948).

³⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform-Lösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

⁴⁾ L. Ruzicka & Fr. Balas, Helv. **6**, 677 (1923).

Wasserabspaltung aus Dihydro-dextro-pimarol (V). 5,6 g Substanz wurden in 70 cm³ Petroläther gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt, mit 7,0 g Phosphorpentachlorid versetzt und über Nacht bei 20° stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 5,4 g eines neutralen Rohproduktes, welches in Petroläther gelöst und an einer Säule von 180 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Mit 850 cm³ Petroläther liessen sich insgesamt 2,5 g einer chlorfreien Kohlenwasserstofffraktion isolieren, die im Hochvakuum in einem Kragenkolben destilliert wurde. Sdp. 0,08 132—136° (Badtemperatur); n_D²³ = 1,526. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum nochmals destilliertes Präparat, welches mit Tetranitromethan eine dunkelgelbe Farbreaktion gab.

3,106 mg Subst. gaben 10,022 mg CO₂ und 3,271 mg H₂O
 $C_{20}H_{32}$ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,05 H 11,78%
 $[\alpha]_D = +131^\circ$ (c = 2,11)

Es liegt ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{32}$ (VI und Isomere) vor¹⁾.

Überführung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{32}$ (VI und Isomere) in trans-1-Keto-7,12-dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren (VIII). 1,5 g Substanz wurden in 100 cm³ trockenem Äther gelöst und mit 1,0 g Osmiumtetroxyd 3 Tage im Dunkeln stehengelassen. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum wurde der Rückstand mit einer Lösung von 5 g Natriumsulfit in einem Gemisch von 100 cm³ Feinsprit-Wasser (1:1) 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,2 g Rohprodukt, das an einer Säule von 20 g Aluminiumoxyd (Akt. IV) chromatographiert wurde. Mit 600 cm³ Äther wurden insgesamt 660 mg einer Diolfraktion (wohl VII) eluiert, die in 20 cm³ Eisessig gelöst und 12 Std. bei Zimmertemperatur mit 3,0 g Blei(IV)-acetat oxydiert wurde. Es wurden dann 15 cm³ Äther zum Reaktionsgemisch zugegeben, die leichtflüchtigen Bestandteile vorsichtig abdestilliert und in einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin aufgefangen. Beim Eindampfen dieser Lösung schieden sich 105 mg Nadeln ab, die nach 2maliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol bei 165° schmolzen und nach der Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazen des Acetaldehyds identisch waren.

Der Destillationsrückstand (vgl. oben) wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nacheinander mit Kaliumjodid-Lösung, Natriumthiosulfat-Lösung, verd. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und zur Trockene eingedampft. Man erhielt so 610 mg neutrale Produkte, die mit Girard-Reagens T behandelt 560 mg Ketone lieferten. Diese wurden an einer Säule von 12 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit 500 cm³ Petroläther-Benzol-(4:1)-Mischung wurden insgesamt 410 mg eines zähflüssigen Öles eluiert, das zur Analyse im Hochvakuum bei 115° destilliert wurde.

3,667 mg Subst. gaben 11,162 mg CO₂ und 3,569 mg H₂O
 $C_{18}H_{28}O$ Ber. C 83,02 H 10,84% Gef. C 83,06 H 10,89%
 $[\alpha]_D = +43^\circ$ (c = 0,92)

Es liegt die Verbindung VIII vor, deren 2,4-Dinitro-phenylhydrazen nach 3maliger Kristallisation aus Chloroform-Methanol bei 173—174° schmilzt.

3,789 mg Subst. gaben 9,084 mg CO₂ und 2,496 mg H₂O
 $C_{24}H_{32}O_4N_4$ Ber. C 65,43 H 7,32% Gef. C 65,44 H 7,37%

trans-7,12-Dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren (IX). 170 mg des Ketons VIII wurden mit einer Lösung von 250 mg Natrium in 10 cm³ Äthanol versetzt und nach Zugabe von 250 mg Hydrazinhydrat im Einschlusssrohr 12 Std. auf 220° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 120 mg eines neutralen Öles erhalten, welches in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 3 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Mit 50 cm³ Petroläther wurden insgesamt 100 mg Substanz eluiert, die zur Analyse im Hochvakuum destilliert wurde. Sdp. 0,01 94—96° (Kragenkolben, Tempera-

¹⁾ Vgl. dazu die eingehende Diskussion in Helv. 33, 1737 (1950).

tur im Bad gemessen); $n_D^{22} = 1,516$. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine hellgelbe Farbreaktion.

3,368 mg Subst. gaben 10,815 mg CO₂ und 3,662 mg H₂O
 $C_{18}H_{30}$ Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. 87,63 H 12,17%
 $[\alpha]_D = +39^\circ$ (c = 0,82)

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

Zusammenfassung.

Es wird der Abbau der Dextro-pimarsäure (III) zum trans-7,12-Dimethyl-7-äthyl-1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13-dodekahydro-phenanthren (IX) beschrieben. Die Verbindung IX soll zum Vergleich der Konfiguration der Ringverknüpfungsstellen der Ringe A und B der Di- und Triterpene einerseits und der allo-Steroide anderseits verwendet werden.

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

299. Eine interferometrische Mikro-Methode für Diffusionsmessungen

von **H. Labhart, W. Lotmar und P. Schmid**

(25. IX. 51.)

1. Apparatur.

Vor einiger Zeit haben *Labhart & Staub*¹⁾ über ein Verfahren der Mikro-Elektrophorese berichtet, bei welchem die Ausmessung der Konzentrationsstufen auf interferometrischem Wege erfolgt. Es wurde dazu die Interferometeranordnung von *Jamin* benutzt, wobei das durch ein Linsensystem erzeugte Bild der Elektrophoresezelle entsprechend der Konzentrationsverteilung von Interferenzstreifen durchzogen war. Wegen des kleinen Kanalquerschnitts von $1,5 \times 5$ mm konnte auf einen Thermostaten verzichtet werden, ohne dass störende Konvektionsströmungen in der Zelle auftraten.

Nach diesen Prinzipien wurde von der Firma *Kern & Co.*, Aarau, ein Mikro-Elektrophoreseapparat entwickelt, wobei durch Wahl einer abgeänderten Interferometeranordnung noch eine Verdopplung der Empfindlichkeit erreicht werden konnte²⁾.

¹⁾ *H. Labhart & H. Staub*, Helv. **30**, 1954 (1947).

²⁾ *W. Lotmar*, Helv. **32**, 1847 (1949).