

## 298. Zur Kenntnis der Diterpene.

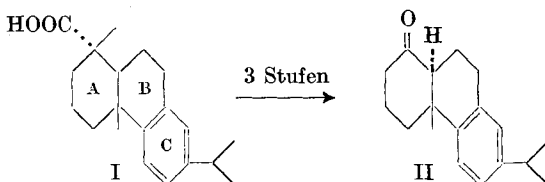
61. Mitteilung<sup>1)</sup>).

## 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

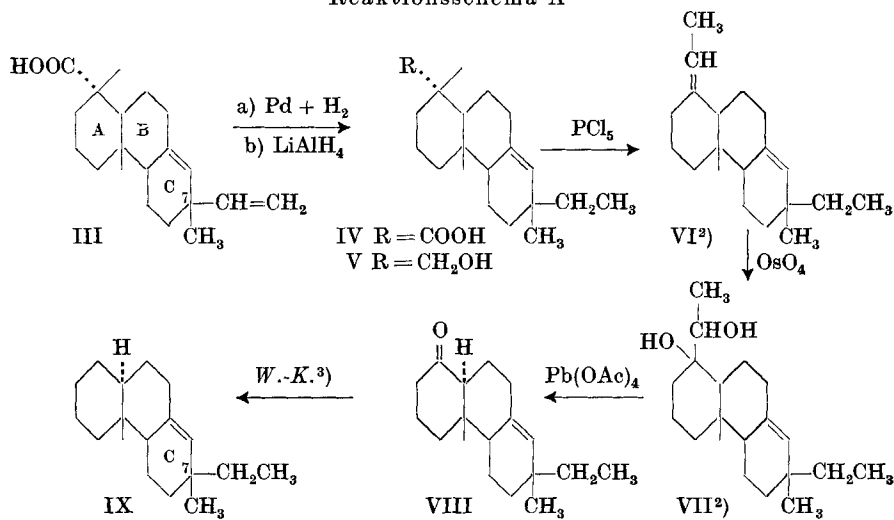
(27. X. 51.)

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-



schrieben<sup>1)</sup>. 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



<sup>1)</sup> 60. Mitt. Helv. 33, 1730 (1950).

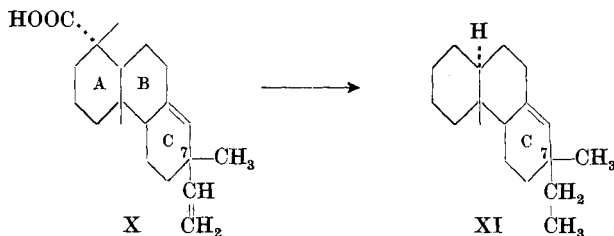
<sup>2)</sup> In reiner Form nicht isoliert.

<sup>3)</sup> W.-K. lies Wolff-Kishner.

aufweist<sup>1)</sup>. 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)<sup>2)</sup> 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 Teil<sup>3)</sup>.

*Dihydro-dextro-pimarol* (V). 7,8 g Dihydro-dextro-pimarsäure (IV)<sup>4)</sup> wurden in einer Mischung von 100 cm<sup>3</sup> 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.<sub>0,07</sub> 150–156° (Badtemperatur, Kragenkolben).

2,352 mg Subst. gaben 7,100 mg CO<sub>2</sub> und 2,441 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O Ber. C 82,69 H 11,80% Gef. C 82,38 H 11,61%  
 [α]<sub>D</sub> = + 40° (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 CO<sub>2</sub> und 2,585 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,92 H 7,49% Gef. C 66,87 H 7,50%

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

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

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> L. Ruzicka & Fr. Balas, *Helv.* **6**, 677 (1923).

*Wasserabspaltung aus Dihydro-dextro-pimarol (V).* 5,6 g Substanz wurden in 70 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Petroläther liessen sich insgesamt 2,5 g einer chlorfreien Kohlenwasserstofffraktion isolieren, die im Hochvakuum in einem Kragenkolben destilliert wurde. Sdp.<sub>0,08</sub> 132—136° (Badtemperatur);  $n_D^{23} = 1,526$ . Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum nochmals destilliertes Präparat, welches mit Tetranitromethan eine dunkelgelbe Farbreaktion gab.

3,106 mg Subst. gaben 10,022 mg CO<sub>2</sub> und 3,271 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 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<sub>20</sub>H<sub>32</sub> (VI und Isomere) vor<sup>1)</sup>.

*Überführung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> (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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Äther wurden insgesamt 660 mg einer Diolfraction (wohl VII) eluiert, die in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 12 Std. bei Zimmertemperatur mit 3,0 g Blei(IV)-acetat oxydiert wurde. Es wurden dann 15 cm<sup>3</sup> 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-Dinitro-phenylhydrazon 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 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 3,569 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>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-phenylhydrazon nach 3maliger Kristallisation aus Chloroform-Methanol bei 173—174° schmilzt.

3,789 mg Subst. gaben 9,084 mg CO<sub>2</sub> und 2,496 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und nach Zugabe von 250 mg Hydrazinhydrat im Einschlussrohr 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 cm<sup>3</sup> Petroläther wurden insgesamt 100 mg Substanz eluiert, die zur Analyse im Hochvakuum destilliert wurde. Sdp.<sub>0,01</sub> 94—96° (Kragenkolben, Tempera-

<sup>1)</sup> 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  $\text{CO}_2$  und 3,662 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$  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<sup>1)</sup> 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 durchgezogen 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 konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Labhart & H. Staub, Helv. **30**, 1954 (1947).

<sup>2)</sup> W. Lotmar, Helv. **32**, 1847 (1949).