

Zusammenfassung.

Die Konstitution des von *L. C. Craig & W. A. Jacobs*¹⁾ durch Oxydation des Cevins erhaltenen (-)-5-Methyl-piperidons-(2) wurde durch Synthese seines Enantiomeren aus D-(+)-Citronellal bestätigt und gleichzeitig seine absolute Konfiguration bestimmt. Dadurch konnte die früher angenommene Konstitution des Ringes F von Cevin bewiesen und die absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms 25 festgelegt werden.

Converse Memorial Laboratory,
Harvard University, Cambridge, Mass. und
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

268. Zur Kenntnis der Triterpene.

182. Mitteilung²⁾.

Konstitution und Konfiguration von Euphol und iso-Euphenol

von D. Arigoni, R. Viterbo, M. Dünnenberger, O. Jeger und L. Ruzicka.

(13. X. 54.)

1. Einleitung.

Vor zwei Jahren wurden Reaktionen an sämtlichen vier Ringen des tetracyclischen Alkohols Euphol (Euphadienol) beschrieben, welche zur Aufstellung einer vorläufigen Konstitutionsformel für diese Verbindung führten³⁾. Es konnte damals gezeigt werden, dass die Ringe A und B des Euphadienols die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome wie die entsprechenden Ringe des C₃₀-Steroids Lanosterin (Lanostadienol) (I)⁴⁾ besitzen, und dass der Grund für die Isomerie zwischen den beiden Verbindungen im Bezirke des Ringes D zu suchen ist.

Besonders wichtig war die Feststellung, dass bei der Behandlung des Euphenol-acetats mit Mineralsäuren die ringständige, ditertiäre Doppelbindung von der Verknüpfungsstelle der Ringe B/C in eine andere ditertiäre Lage in den Ring D wandert, unter Entstehung des

¹⁾ J. Biol. Chem. **141**, 267 (1941); **134**, 129 (1940).

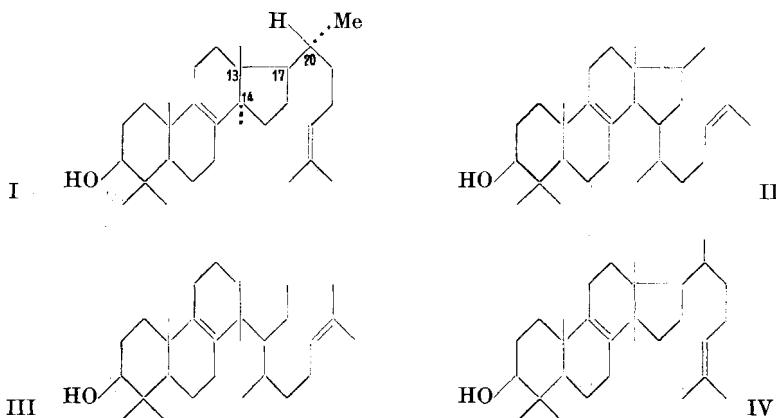
²⁾ 181. Mitt., Helv. **37**, 2173 (1954).

³⁾ K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, H. Heusser & O. Jeger, Helv. **35**, 1756 (1952).

⁴⁾ W. Voser, M. V. Mijović, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 2414 (1952). Die Konfiguration wurde durch die stereospezifisch verlaufende Totalsynthese des Lanostenols bestätigt; R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & R. B. Kelly, Am. Soc. **76**, 2852 (1954).

iso-Euphenol-acetats. Darin liegt ein wesentlicher Unterschied gegenüber Lanosterin, dessen ringständige Doppelbindung sich bei der gleichen Behandlung in den Ring B (Stellung 7/8) verschiebt. Für diese auffallende Abweichung vom Verhalten der „klassischen“ Δ^8 -Steroide – deren Doppelbindung wie bei Euphenol, in den Ring D wandert – ist die 14ständige Methyl-Gruppe des Lanosterins verantwortlich, die den Weg in den Ring D versperrt. Es war naheliegend, die Analogie im Verhalten des Euphenols und der „klassischen“ Steroide zunächst so zu deuten, dass auch im Euphol-Gerüst in der Stellung 14, im Gegensatz zu Lanosterin, keine Methyl-Gruppe, sondern ein Wasserstoffatom sitzt. Anhand dieser Annahme und des weiteren Abbaus des iso-Euphenol-acetats wurde daher die Formel II für Euphol in Erwägung gezogen¹⁾.

Eine solche Formulierung widerspricht allerdings dem Resultat der Dehydrierung mit Selen, die beim Euphol, gleich wie beim Lanosterin, zum 1,2,8-Trimethyl-phenanthren führte. Diese Dehydrierungsergebnisse und ganz besonders die Anschauungen über die Biogenese der Triterpene und Sterine deuteten an, dass zwischen den beiden isomeren Naturstoffen wohl nähere strukturelle Zusammenhänge bestehen müssen als die durch die Formeln I und II ausgedrückten. Für das Euphol wurden deshalb auch die Konstitutionsformeln III und IV zur Diskussion gestellt²⁾. Das wesentliche Merkmal dieser Formeln ist die an der Ringverknüpfungsstelle C-14 hafende Methyl-Gruppe. Der Unterschied zwischen Lanosterin und Euphol bei der Wanderung der ringständigen Doppelbindung wäre dann durch eine verschiedene räumliche Anordnung der Methyl-Gruppe in 14 zu erklären, die bei Euphol β -ständig sein müsste.



¹⁾ K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, H. Heusser & O. Jeger, Helv. **35**, 1756 (1952).

²⁾ L. Ruzicka, Exper. **9**, 359 (1953).

2. Die Konstitution des iso-Euphenols und Euphols.

Wir haben zunächst versucht, genaueren Einblick in den Bau des iso-Euphenols zu erhalten. Bereits früher konnte das iso-Euphenol-acetat unter Öffnung des Ringes D zu einem tricyclischen Acetoxy-diketon $C_{32}H_{54}O_4$ abgebaut werden¹⁾. Wenn der Ring D wirklich fünfgliedrig ist, so müsste hier eine 1,5-Diketo-Verbindung vorliegen, die sich durch eine *Michael*-Spaltung abbauen lassen sollte. Tatsächlich konnten beim Erhitzen des Acetoxy-diketons mit Kalium-hydroxyd in Diäthylenglykol²⁾ auf $170-200^\circ$ niedermolekulare Ketone erhalten werden, die für eine *Michael*-Spaltung typisch sind und daher bestätigen, dass die Diketo-Verbindung aus einem fünfgliedrigen Ring entstanden war.

Die Produkte der *Michael*-Spaltung bestanden aus einem bei 200° leichtflüchtigen und einem nichtflüchtigen Anteil. Das leichtflüchtige Spaltprodukt wurde anhand von Smp., Misch-Smp. und IR.-Absorptionsspektrum seines Semicarbazons $C_{11}H_{23}ON_3$ als racemisches 3,7-Dimethyl-octanon-(2) (IX) identifiziert³⁾. Die bei 200° nichtflüchtigen Spaltprodukte liessen sich chromatographisch in ein tricyclisches Oxy-keton $C_{19}H_{32}O_2$ und ein Diol $C_{19}H_{34}O_2$ auftrennen, die beide von den Ringen A, B und C herrühren. Das Oxy-keton $C_{19}H_{32}O_2$ wurde durch ein Oxim und ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert. Beide Spaltprodukte – das Diol und das Oxy-keton – wurden durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd in das gleiche Diketon $C_{19}H_{30}O_2$ übergeführt, aus welchem ein Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon bereitet werden konnte. Das Diol ist anscheinend aus dem primären Produkt der *Michael*-Spaltung, dem Oxy-keton, durch die reduktive Wirkung des alkoholischen Alkalis entstanden.

Eine erste Orientierung über die Konstitution des Oxy-ketons $C_{19}H_{32}O_2$ lieferte sein IR.-Absorptionsspektrum (Fig. A, Kurve 1)⁴⁾, das eine schwache Bande bei 3500 cm^{-1} (Hydroxyl) und eine starke bei 1710 cm^{-1} (6-Ring-Keton) aufweist.

Durch diese Produkte der *Michael*-Spaltung sind 29 Kohlenstoffatome des iso-Euphenols erfasst worden. Das dreissigste Kohlenstoffatom muss in Form einer Methylen-Gruppe Glied der 1,5-Diketo-Gruppierung gewesen sein und ist bei der *Michael*-Spaltung wohl als Formaldehyd⁵⁾ verloren gegangen.

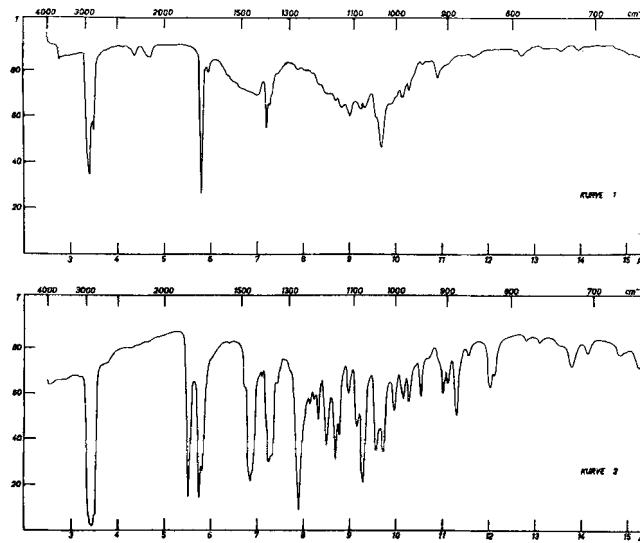
¹⁾ Helv. **35**, 1756 (1952).

²⁾ β,β -Dioxy-diäthyl-äther.

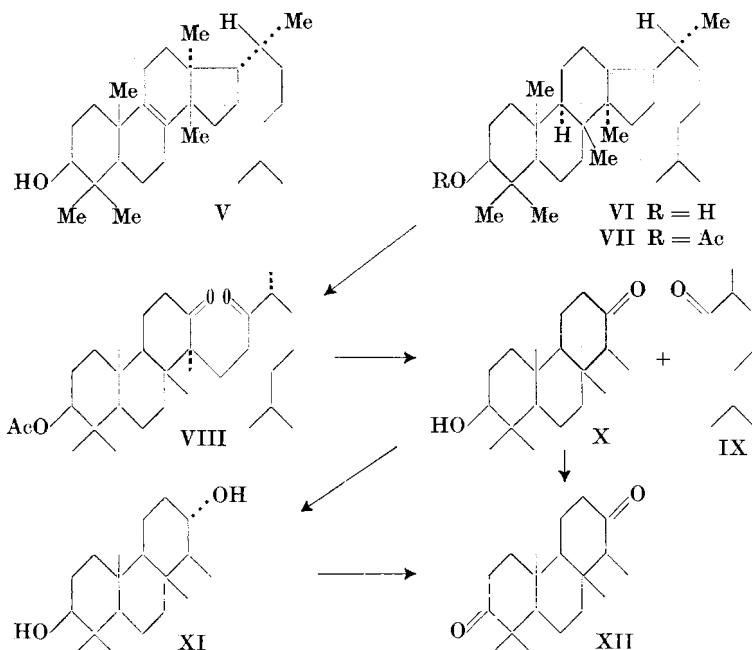
³⁾ J. Colonge & J. Dreux, C. r. **230**, 1776 (1950).

⁴⁾ Die in dieser Arbeit abgebildeten IR.-Absorptionsspektren der Verbindungen X und XIX wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Der CIBA Aktiengesellschaft in Basel, sowie Herrn Dr. E. Ganz danken wir für die Aufnahme dieser Spektren.

⁵⁾ Vgl. z. B. S. A. Julia, A. Eschenmoser, H. Heusser & N. Tarköy, Helv. **36**, 1855 (1953).

Fig. A^{1).}

Kurve 1: Oxy-keton X.

Kurve 2: Acetoxy-enol- γ -lacton XIX.

¹⁾ Die Kurve 1 wurde in Schwefelkohlenstoff-Lösung, die Kurve 2 in Nujol-Paste aufgenommen.

Anhand dieser Feststellung lässt sich nun mit Bestimmtheit ableiten, dass im Oxy-keton $C_{19}H_{32}O_2$ und somit in den Ringen A, B und C des iso-Euphenols sämtliche 5-Methyl-Seitenketten des Euphol-Gerüstes enthalten sind, also auch diejenige, die bisher nur auf Grund der Dehydrierung (1,2,8-Trimethyl-phenanthren), nicht aber durch Abbaureaktionen nachgewiesen wurde. Bei der Verschiebung der Doppelbindung des Euphenols in den Ring D hat also tatsächlich eine Umlagerung stattgefunden. Die Zahl 19 der Kohlenstoffatome des Oxy-ketons deutet an, dass in demselben eine gewanderte Methyl-Gruppe anwesend ist, die ursprünglich am Ringglied 13 des Euphols gebunden war und der Methyl-Gruppe 2 des 1,2,8-Trimethyl-phenanthrens entspricht. Die Formel II des Euphols, die zu einem Oxy-keton $C_{18}H_{30}O_2$ führen würde, musste daher endgültig fallen gelassen werden. Die Formeln III und IV erlauben dagegen die Bildung eines Oxy-ketons $C_{19}H_{32}O_2$. Es sei hier zur Vereinfachung unserer Ausführungen vorausgeschickt, dass nur eine leicht modifizierte Formel IV des Euphols, mit α -ständigem Methyl in 13 und α -ständiger langer Seitenkette in 17 (= Formel V) sowohl die bisher beschriebenen als auch die noch zu besprechenden Reaktionen befriedigend zu deuten erlaubt. Dem iso-Euphenol kommt danach Formel VI zu, dem Acetoxy-diketon $C_{32}H_{54}O_4$ Formel VIII und dem Oxy-keton bzw. Diol und Diketon mit 19 C-Atomen die Formeln X, XI und XII.

Die Oxydation von iso-Euphenol-acetat (VII) mit tert. Butyl-chromat erlaubte eine Entscheidung zugunsten der Euphol-Formel V (und gegen die Formel III), ohne Berücksichtigung der Konfiguration in 13/14¹⁾. Aus dem entstandenen Reaktionsgemisch konnten durch chromatographische Trennung das bereits früher beschriebene Epoxid $C_{32}H_{54}O_3$ (XIII)²⁾ und zwei noch unbekannte neutrale Verbindungen $C_{32}H_{52}O_4$ (XIV) und $C_{32}H_{52}O_3$ (XV) gewonnen werden.

Die Verbindung XIV ist ein Keton-epoxid, das im IR.-Absorptionsspektrum³⁾ neben der Acetathande bei 1735 cm^{-1} eine weitere einfache Bande bei 1706 cm^{-1} zeigt, die auf eine Keton-Gruppe in einem 6-gliedrigen Ring zurückgeführt werden darf. Darin liegt ein Hinweis, dass die Doppelbindung des iso-Euphenols tatsächlich zwischen den C-Atomen 13 und 17 liegt. Ein Isomeres des iso-Euphenol-acetats mit Lage der Doppelbindung in 14/15 könnte zu keinem 6-gliedrigen Keton führen.

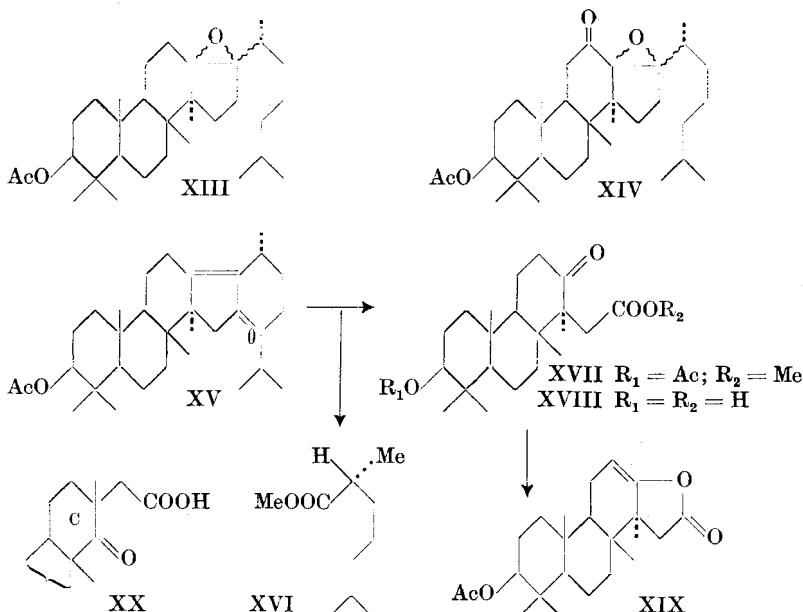
Das dritte und wichtigste Produkt der Oxydation von iso-Euphenol-acetat mit tert. Butylchromat ist ein α, β -ungesättigtes Ring-D-Keton XV, das glatt ein Oxim liefert. Beide Präparate – das Keton und das Oxim – weisen im UV.-Absorptionsspektrum

¹⁾ Der Einfachheit halber sind auch für die Oxydationsprodukte sofort die Raumformeln angegeben, die erst im 3. Kapitel abgeleitet werden.

²⁾ Helv. **35**, 1756 (1952).

³⁾ Aufgenommen in Schwefelkohlenstoff-Lösung.

ein Maximum bei $243 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$, auf. Im IR.-Spektrum des Ketons¹⁾ findet man neben der Acetat-Bande bei 1734 cm^{-1} ein Dublett der α, β -ungesättigten Keton-Gruppierung bei $1692/1637 \text{ cm}^{-1}$, dessen Lage ungewöhnlich ist und daher keine Schlussfolgerung auf die Grösse des carbonylhaltigen Ringes zuließ. Beweisend für die Konstitutionsformel XV dieses Ketons war aber der Abbau mit Ozon. Nach der Behandlung des Ozonids mit Zink in Eisessig bei 80° und Veresterung der erhaltenen Säuren mit Diazomethan liessen sich aus dem Reaktionsgemisch der optisch reine D-($-$)-2,6-Dimethyl- α -önanthsäure-methylester (XVI)²⁾, $[\alpha]_D^{20} = -17^\circ$, und ferner ein tricyclischer Acetoxy-keto-methylester $C_{24}H_{38}O_5$ (XVII) isolieren.



Das Abbauprodukt XVII reagiert nicht mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin³⁾. Es wurde alkalisch zur entsprechenden Oxy-keto-säure XVIII hydrolysiert und diese letztere durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat zum Acetoxy-enol- γ -lacton XIX cyclisiert, dessen IR.-Absorptionsspektrum Banden bei 1710 ($C=C-O$ -Gruppe)⁴⁾, 1740 (Acetat) und 1812 cm^{-1} (Enol- γ -lacton⁵⁾ zeigt

¹⁾ Aufgenommen in Nujol-Paste.

²⁾ J. v. Braun & W. Teuffert, B. **62**, 235 (1929) geben für ein aus D-(+)-Citronellal erhaltenes Präparat der D-($-$)-2,6-Dimethyl- α -önanthsäure $[\alpha]_D^{20} = -14,1^\circ$ an. Vgl. auch F. Kögl & A. G. Boer, R. **54**, 779 (1935).

³⁾ Die Keto-Gruppe war aber durch das IR.-Spektrum nachweisbar; Bande bei 1708 cm^{-1} (Nujol).

⁴⁾ Vgl. H. Rosenkrantz & M. Gut, Helv. **36**, 1000 (1953).

⁵⁾ Vgl. R. S. Rasmussen & R. R. Brattain, Am. Soc. **71**, 1073 (1949).

(Fig. A, Kurve 2). Es ist offensichtlich, dass eine ohne Umlagerung des Gerüstes stattfindende Bildung dieser Enol-lacton-Gruppierung¹⁾ nur dann möglich ist, wenn in α -Stellung zum Keton-Carbonyl im Ring C noch mindestens 1 H-Atom gebunden ist. Ein Isomeres des iso-Euphenol-acetats mit einer Lage der Doppelbindung in 14/15 würde zur Ketosäure der Teilformel XX führen, die kein zur Keton-Gruppe α -ständiges H-Atom aufweist. Es liegt somit ein eindeutiger Beweis vor für die Struktur VI des iso-Euphenols (Doppelbindung in 13/17; alle 5 Methyl-Gruppen in den Ringen A – C).

Das α, β -ungesättigte Ring-D-Keton XV wurde noch mit Ameisensäure-äthylester in Anwesenheit von Natriumäthylat kondensiert, wobei ein in 2-n. wässriger Natronlauge lösliches Produkt resultierte. Dieses konnte noch nicht in reiner Form erhalten werden, liess sich jedoch durch die stark positive Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid als eine Oxymethylen-Verbindung charakterisieren, worin ein Hinweis auf die Anwesenheit der CH_2 -Gruppe in 15 zu erblicken ist.

Schliesslich wollen wir noch über eine Abbaufolge berichten, deren Resultat bereits vor Jahresfrist kurz mitgeteilt worden ist²⁾. Das tricyclische Acetoxy-diketon VIII wurde dabei zunächst in eine amorphe, in Form des kristallinen Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazons analysierte Oxymethylen-Verbindung übergeführt. Die Spaltung dieser Oxymethylen-Verbindung mit alkalischem Wasserstoffperoxyd führte zu einem Säuregemisch, welches mit Diazomethan verestert und chromatographisch getrennt wurde. Auf diese Weise liess sich ein teilweise racemisches Präparat des L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylesters mit $[\alpha]_D = \text{ca. } +6^\circ$ isolieren. Diese (+)-Drehung steht im Widerspruch zu der (-)-Drehung des oben beschriebenen optisch reinen D-(-)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylesters (XVI). Es darf wohl mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die beim Abbau der Oxymethylen-Verbindung entstehende α -Diketo-Verbindung in Gegenwart von Alkali eine starke Neigung zur Enolisierung zeigt, die zu einer Umkehrung und teilweisen Racemisierung am C-20 führt. Es kommt danach dem Kohlenstoffatom 20 des Euphols die in der Formel V angedeutete Konfiguration zu.

3. Die Konfiguration des Euphols und seine Beziehungen zu den pentacyclischen Triterpenen und den Steroiden.

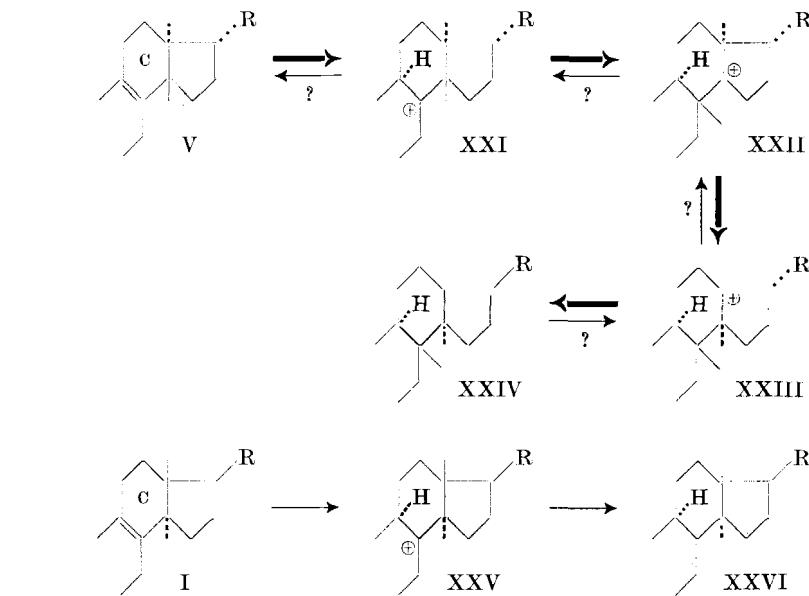
Es sei vorausgeschickt, dass Euphol in der Konfiguration der Ringe A und B mit Lanosterin, dem Cholestanol und den pentacyclischen Triterpenen übereinstimmt³⁾. Die im Kapitel 2 besprochenen Reaktionen, die zur Konstitutionsaufklärung der Ringe C/D

¹⁾ Aus dem Lacton wird durch alkalische Hydrolyse wieder die ursprüngliche Oxy-keto-säure XVIII erhalten.

²⁾ Exper. **9**, 359 (1953).

³⁾ Helv. **35**, 1756 (1952). Vgl. dazu ferner E. Kyburz, B. Riniker, Hs. R. Schenk, H. Heusser & O. Jeger, Helv. **36**, 1891 (1953), sowie auch R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & R. B. Kelly, Am. Soc. **76**, 2852 (1954).

des Euphols (V) und iso-Euphenols (VI) führten, geben auch Auskunft über die Konfiguration dieser Ringe. Für die Methyl-Gruppe an C-14 des Lanosterins wurde durch röntgenographische Untersuchungen¹⁾ sowie durch die Totalsynthese des Lanostenols²⁾ die α -Konfiguration bewiesen. Das verschiedene Verhalten des Euphenols³⁾ und Lanosterins⁴⁾ bei der Behandlung mit Mineralsäuren muss demnach auf die β -Konfiguration der Methyl-Gruppe an C-14 des Euphenols zurückgeführt werden. Wenn man wegen der Stereospezifität der Isomerisierung des Euphenols bzw. Euphols annimmt, dass es sich um eine sogenannte „concerted reaction“ handelt, wobei der Angriff des Protons an die ringständige Doppelbindung, die Wanderung der beiden Methyl-Gruppen und schliesslich die Abspaltung eines Protons vom C-17 simultan stattfinden, so kann man auf Grund der für Umlagerungen geltenden einfachen Gesetzmässigkeiten schliessen, dass die Konfigurationen der beteiligten Kohlenstoffatome im Grundzustand (V), in den Übergangszuständen der „concerted reaction“ (XXI–XXIII) und im Endzustand (VI, iso-Euphenol, bzw. XXIV, iso-Euphol) für eine Wanderung der Methyl-Gruppen im Falle des Euphols günstig sind, dagegen ungünstig im Falle des Lanosterins.



¹⁾ R. G. Curtis, J. Fridrichsons & A. McL. Mathieson, Nature **170**, 321 (1952), sowie J. Fridrichsons & A. McL. Mathieson, Soc. **1953**, 2159.

²⁾ R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & R. B. Kelly, Am. Soc. **76**, 2852 (1954).

³⁾ Vgl. Helv. **35**, 1756 (1952).

⁴⁾ Vgl. Fussnote 2.

Bei Lanosterin ist der Zwischenzustand (XXV) mit der bevorzugten α -Konfiguration des Wasserstoffatoms in 9 für die Wanderung des 14-Methyls ungünstig und führt daher zur Bildung des Isomeren XXVI¹⁾ mit Doppelbindung in 7/8.

Besonders klar wird der Unterschied zwischen Euphol und Lanosterin, wenn man die Verhältnisse an Hand der Projektionsformeln der Ringe C/D betrachtet (XXVII und XXIX). Bei Lanosterin (XXIX) wurde der Angriff des Protons von der stärker gehinderten Vorderseite (β) dargestellt, der nach Wanderung der beiden Methyl-Gruppen zum Zwischenzustand XXX führen würde, worin der Wasserstoff am C-9 die ungünstige β -Konfiguration und der Ring C die Wannenkonstellation aufweisen müsste, damit die Bindung 9/10 in die äquatoriale Lage kommt²⁾. Daher bleibt diese Umlagerung aus. Beim Euphol (XXVII) (bzw. Euphenol) dagegen ist der analoge Zwischenzustand XXVIII in jeder Beziehung günstig, und daher geht die Umlagerung zum iso-Zustand ausserordentlich glatt vor sich.

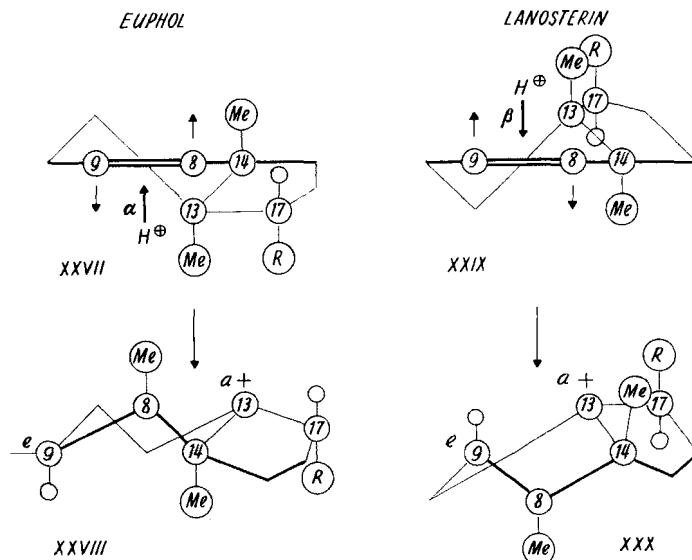


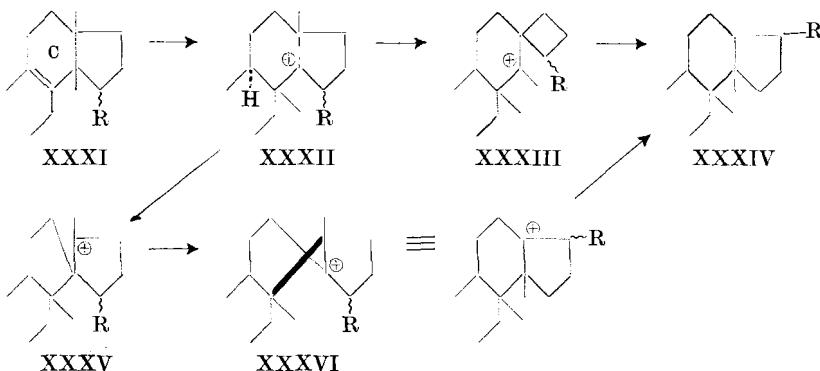
Fig. B.

Ein vielleicht in 14 stereoisomereres iso-Euphenol-acetat (XXXIV) könnte formal auch aus einem Isomeren des Euphenols, mit β -cis-ständigen Methyl-Gruppen in 13/14 (XXXI) und der langen Seitenkette in 15, über einen Zwischenzustand mit zwei spirocyclisch angeordneten 5-Ringen (XXXV) abgeleitet werden. Da es sich aber dabei nicht um eine „concerted reaction“ handeln würde, so ist anzunehmen, dass diese Umlagerungen keineswegs stereospezifisch verlaufen würden. Der glatte Verlauf und die vollständige Stereospezifität der Bildung des iso-Euphenols schliessen daher diese Möglichkeit aus.

¹⁾ Vgl. dazu Fussnote 2, Seite 2313.

²⁾ Diese Voraussetzung ergibt sich aus der postulierten trans-Verknüpfung der Ringe B/C im Zwischenzustand XXX.

Ebenso unwahrscheinlich ist eine andere formale Möglichkeit der Bildung eines Stereoisomeren (XXXIV) des iso-Euphenols aus XXXI, da nicht nur der Zwischenzustand mit einem spirocyclischen 4-Ring (XXXIII) sehr ungünstig wäre, sondern auch der Übergang von XXXIII in XXXIV kaum stattfinden würde.



Aus den obigen Überlegungen folgt, dass in Euphol die Methyl-Gruppe in 13 und die lange Seitenkette am C-17 α -Konfiguration besitzen. Die Raumformel des Euphols unterscheidet sich demnach von derjenigen des Lanosterins durch eine spiegelbildliche Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome 13, 14 und 17¹⁾.

Die auf Grund von reaktionsmechanischen Überlegungen abgeleitete Konfiguration des Euphols wird Anlass geben zu weiteren Untersuchungen, von denen einige hier erwähnt seien:

1. Röntgenographische Messungen unter besonderer Beachtung der α -ständigen langen Seitenkette.

2. Umwandlung des Euphols (bzw. des Tirucallols¹⁾) in das 3-Keto-lacton XXXVII, in welchem nur noch die 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome 13, 14, 17 und 20 enthalten sind, und Vergleich dieser Verbindung mit dem enantiomeren Keto-lacton XXXVIII, das seinerseits leicht zugänglich sein wird durch Verseifung und Oxydation des 3-Acetoxy-lactons, das bereits früher durch Umwandlung des Lanosterins bereitet worden war²⁾.

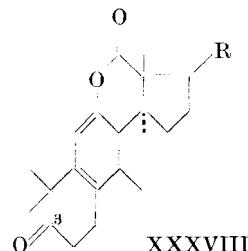
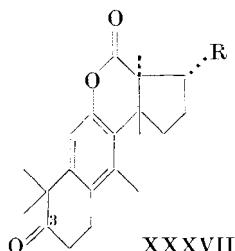
3. Es wurde aus Lanosterin das 14α -Methyl-11-keto-progesteron hergestellt, welches die gleiche hormonale Wirkung aufweist wie das

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (23. X.). Bei der Übertragung der Reaktionsfolge V → VII → XV → XVI + XVII auf das mit Euphol isomere Tirucallol³⁾ waren die Reaktionsprodukte vom Typus VII, XV und XVI verschieden von den ausgehend von Euphol erhaltenen. Es sei hervorgehoben, dass der Ester XVI aus Tirucallol das L-(+)-Enantiomere war, $[\alpha]_D = +18^\circ$. Das Reaktionsprodukt XVII war dagegen in beiden Fällen identisch. Es folgt daraus, dass Tirucallol mit Euphol am C-20 stereoisomer ist. Da epi-Elemadienolsäure und Euphorbol mit Tirucallol in der Konfiguration der C-Atome 3, 5, 10, 13, 14, 17 und 20 übereinstimmen³⁾, so ist nun auch die Konfiguration dieser Verbindungen aufgeklärt. Über Einzelheiten wird später berichtet.

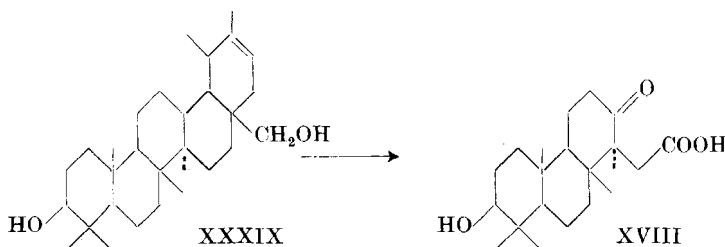
²⁾ C. S. Barnes, D. H. R. Barton, J. S. Fawcett & B. R. Thomas, Soc. 1952, 2339.

³⁾ Vgl. D. Arigoni, H. Wyler & O. Jeger, Helv. 37, 1553 (1954).

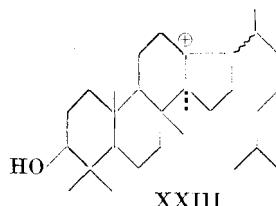
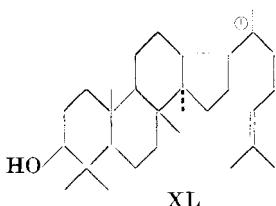
11-Keto-progesteron¹⁾. Die Herstellung von hormonartigen Verbindungen aus Euphol dürfte daher von Interesse sein.



4. Das iso-Euphenol ist in sechs Isoprenreste zerlegbar und stimmt ausserdem im Bau der Ringe A/B/C mit den pentacyclischen Triterpenen überein. Das Hetero-betulin (XXXIX) wäre besonders geeignet für eine direkte Verknüpfung mit dem iso-Euphenol, da es sich wohl in einfacher Weise zu der aus iso-Euphenol bereiteten Oxyketo-säure XVIII abbauen lassen sollte.



5. Der Zwischenzustand XXIII vom Übergang des Euphols in iso-Euphol ist isomer mit dem Zwischenzustand XL der hypothetischen Biogenese der pentacyclischen Triterpene, des Lanosterins und des Cholesterins aus Squalen²⁾. Die Biogenese des Lanosterins aus XL wurde durch 1,3-Wanderung des Methyls von 8 nach 13 erklärt. Die Biogenese des Euphols dagegen könnte ausgehend von einem in Stellung 17 Stereoisomeren des XL durch 1,2-Wanderung der Methylgruppen von C-14 nach C-13 und von C-8 nach C-14 stattfinden³⁾.



¹⁾ W. Voser, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **36**, 299 (1953). Über die Herstellung anderer 14 α -Methyl-Hormone wird später berichtet.

²⁾ L. Ruzicka, Exper. **9**, 363 (1953), wo es als Formel XVIIe angeführt ist.

³⁾ XVIIb in Exper. **9**, 363 (1953).

Es ist daher naheliegend, zu prüfen, ob nicht die „concerted reaction“ der Umwandlung des Euphenols (bzw. Euphols) in iso-Euphenol (bzw. iso-Euphol) einem Gleichgewichtszustand entspricht und daher umkehrbar ist ($V \leftarrow XXI \leftarrow XXII \leftarrow XXIII \leftarrow XXIV$).

Das Euphol dürfte im Gegensatz zum Lanosterin keine Rolle bei der Biogenese des Cholesterins aus Squalen spielen. Seine Beziehungen zu den pentacyclischen Triterpenen (vgl. oben Punkt 4) veranlassen uns, das Euphol auch weiterhin zu den Triterpenen zu rechnen.

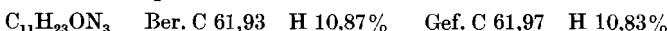
Prof. D. H. R. Barton, Birkbeck College, London, kam auf Grund anderer experimenteller Beweise zu der gleichen Formel VI des iso-Euphenols. Wir sind ihm für die freundliche Überlassung des Manuskriptes einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ zu Dank verpflichtet. In dieser wird auf Grund reaktionsmechanischer Überlegungen die gleiche Formel V für Euphol abgeleitet.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (D. Arigoni) hatte während der Ausführung dieser Untersuchungen ein Stipendium des *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

Experimenteller Teil²⁾.

Überführung des Acetoxy-diketons VIII in 3,7-Dimethyl-octanon-(2) (IX), Oxy-keton $C_{19}H_{32}O_2$ (X) und Diol $C_{19}H_{34}O_2$ (XI). Eine Mischung von 800 mg Acetoxy-diketon VIII, 800 mg Kaliumhydroxyd und 20 cm³ frisch destilliertem Diäthylenglykol wurde 1 Std. in einem *Brassel*-Destillierkolben unter Stickstoff auf 180° erhitzt. Darauf wurden $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels in einem Vakuum von 35 mm Hg abdestilliert, die bei der Reaktion entstandenen leichtflüchtigen Anteile in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen und anschliessend das Destillat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die wasserdampfflüchtigen Produkte wurden erschöpfend mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung vorsichtig eingedampft. Auf diese Weise erhielt man 70 mg eines gelblichen, fruchtartig riechenden Öles, welches zur weiteren Reinigung im Kragenkolben im Wasserstrahlvakuum fraktioniert wurde; Sdp._{11mm} 77—80°, $n_D^{19} = 1,422$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ ($c = 1,632$).

Es liegt das 3,7-Dimethyl-octanon-(2) (IX) vor, dessen Semicarbazone aus Methanol-Wasser in Nadeln vom Smp. 94—95° kristallisierte.



Nach Smp. und Mischprobe war dieses Präparat mit dem auf S. 2322 beschriebenen Derivat des synthetisch bereiteten 3,7-Dimethyl-octanons-(2) identisch.

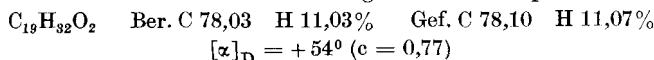
Der dunkelbraune, harzige Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und aufgearbeitet. Man erhielt 653 mg eines amorphen Rohproduktes, das an 20 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. (Siehe Schema S. 2318.)

Die Fraktionen 5—9 wurden erneut in Benzol-Äther gelöst und durch die 30fache Menge Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert. Das zur Trockne eingedampfte Filtrat kristallisierte beim Bespritzen mit Hexan. Zur Analyse wurden die erhaltenen Kristalle siebenmal

¹⁾ D. H. R. Barton, J. F. McGhie, M. K. Pradhan & S. A. Knight, Chem. and Ind. 1954, im Druck.

²⁾ Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

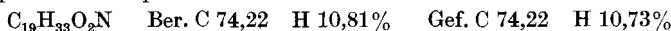
aus einem Äther-Hexan-Gemisch bis zum konstanten Smp. 144° umgelöst. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 48 Std. bei 65° getrocknetes Präparat.



Es liegt das tricyclische Oxy-keton X vor.

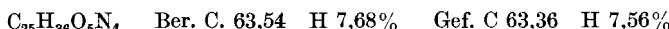
Faktion	Lösungsmittel	cm ³	Eluat mg	Bemerkungen
1—4	Benzol	100	52	gelbliches Öl
5—9	Benzol-Äther (9:1)	125	162	gelbliches Öl
10—14	Benzol-Äther (4:1)	125	106	z. T. kristallin
15—18	Äther	100	49	gelbliches Öl
19—21	Methanol	100	298	z. T. kristallin

Das *Oxim* dieser Verbindung konnte mühelos aus den nicht gereinigten, ölichen Eluaten 1—4 des obigen Chromatogramms durch Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin erhalten werden. Zur Analyse gelangte ein aus Methanol achtmal umkristallisiertes Präparat vom Smp. 189—199°.

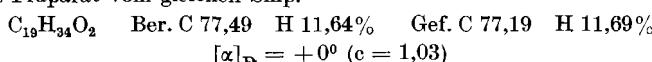


Einstündiges Kochen dieses Oxims mit 20-proz. Schwefelsäure, normales Aufarbeiten der Reaktionsprodukte und anschliessende chromatographische Reinigung lieferten ein Präparat, welches sich durch Smp. und Misch-Smp. mit dem Oxy-keton X als identisch erwies.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 221—222°.

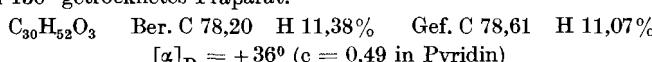


Die Fraktionen 10—14 zeigten nach viermaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Hexan den Smp. 208—209°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 130° sublimiertes Präparat vom gleichen Smp.



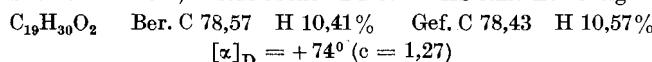
Es liegt das tricyclische Diol XI vor.

Die Fraktionen 19—21 wurden fünfmal aus Aceton-Hexan umkristallisiert, wobei Kristalle vom Smp. 308—310° resultierten. Zur Analyse gelangte ein zwei Tage im Hochvakuum bei 130° getrocknetes Präparat.



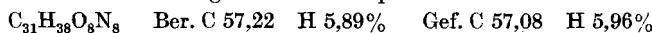
Es liegt ein Cyclisationsprodukt des durch Verseifung von VIII entstandenen Oxy-diketons $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_3$ vor.

Diketon XII. a) 250 mg kristallisierte Mutterlaugen von der Reinigung des Diols XI, in 5 cm³ Eisessig gelöst, wurden tropfenweise mit einer Lösung von 170 mg Chromtrioxyd in 20 cm³ 90-proz. Essigsäure versetzt. Es wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Normale Aufarbeitung lieferte 210 mg Neutralteile, welche an 6 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Die Petroläther-Fraktionen (50 mg) wurden gesammelt und im Kugelrohr bei 0,1 mm und 160—170° Blocktemperatur destilliert. Das Destillat kristallisierte beim Stehen, Smp. 116—117°; Misch-Smp. mit dem unter b) beschriebenen Diketon XII ohne Erniedrigung.

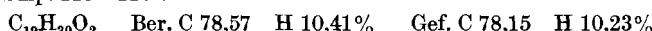


Bis-2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Das in wenig Methanol gelöste Diketon XII wurde 3 Tage mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid stehengelassen. Das ausgefallene Derivat wurde abfiltriert und einmal aus Chloroform um-

kristallisiert; kleine Nadeln vom Smp. 290—291° (u. Zers.). Zur Analyse gelangte ein 2 Tage im Hochvakuum bei 65° getrocknetes Präparat.



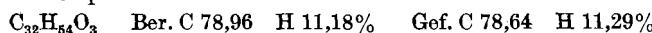
b) 340 mg krist. Mutterlaugenrückstände aus verschiedenen Kristallisierungen des Oxyketons X wurden in wenig Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 283 mg Chromtrioxyd in 26 cm³ 90-proz. Eisessig versetzt und über Nacht stehengelassen. Danach wurde das überschüssige Oxydationsmittel durch Zugabe von wenig Methanol zerstört und das Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt so 300 mg eines neutralen Öles, welches an 9 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Die Petroläther-Eluate (162 mg) kristallisierten erst nach zweimaligem Destillieren bei 160—170° (0,1 mm). Aus Methanol umkristallisiert, bildet die Verbindung zu Büscheln vereinigte Nadeln vom konstanten Smp. 115—116°.



Oxydation von iso-Euphenol-acetat (VII) mit tert. Butylchromat. 1 g Substanz wurde in 15 cm³ abs. Benzol und 8 cm³ stabilisiertem Eisessig gelöst und während 3 Tagen bei Zimmertemperatur mit 17,6 cm³ einer tert. Butylchromat-Lösung behandelt, welche 140 mg Chromtrioxyd/cm³ enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und die ätherische Schicht nacheinander mit Natrium-sulfitlösung, verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Aufarbeitung zweier solcher Ansätze lieferte 1,989 g eines gelblichen Öls, welches nicht kristallisierte und daher an 60 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde.

Faktion	Lösungsmittel	cm³	Eluat mg	Bemerkungen
1-3	Petroläther	150	4	
4-5	Petroläther-Benzol (9:1)	100	262	z. T. kristallin
6-10	Petroläther-Benzol (9:1)	250	456	farbloses Öl
11-15	Petroläther-Benzol (1:1)	250	393	farbloses Öl
16-18	Benzol	150	143	farbloses Öl
19-21	Benzol-Äther (9:1)	150	139	Kristalle
22-23	Äthanol-Methanol (9:1)	100	375	gelblicher Schaum

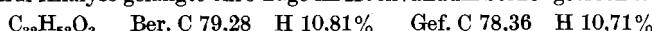
Die Fraktionen 4—5 zeigten den Smp. 125—126°. Zur Analyse wurde die Verbindung viermal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und 5 Tage im Hochvakuum bei 110° getrocknet. Smp. 136—137°.



$$[\alpha]_D = +8^\circ (\text{c} = 0,97)$$

Es liegt das *Epoxyd XIII* vor, welches nach Smp. und Misch-Smp. mit dem früher beschriebenen Präparat¹⁾ identisch war.

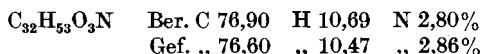
Die Fraktionen 6—15 kristallisierten bei Zimmertemperatur aus einem Gemisch von Methanol und Wasser. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolz die Verbindung unscharf bei 82—84°. Zur Analyse gelangte ein 5 Tage im Hochvakuum bei 20° getrocknetes Präparat.



$$[\alpha]_D = -2^\circ (\text{c} = 0,6)$$

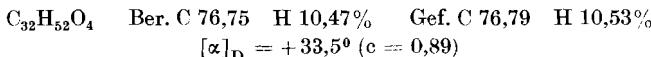
Es liegt das α, β -ungesättigte Ring-D-Keton XV vor.

Das in üblicher Weise hergestellte *Oxim* wurde zur Analyse dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und vier Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknet. Nadeln vom Smp. 181—182°.



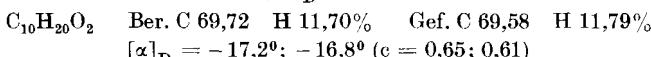
¹⁾ Helv. 35, 1756 (1952).

Die Fraktionen 19—21 wurden zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert, wobei Blättchen vom konstanten Smp. 161—162° resultierten. Zur Analyse gelangte ein 5 Tage im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat.



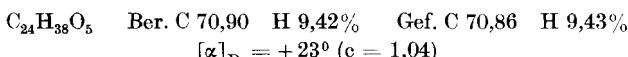
Es liegt das Keton-epoxyd XIV vor.

Ozonisation des α, β -ungesättigten Ring-D-Ketons XV. 1,023 g Substanz wurden in 50 cm³ Essigester gelöst und bei —60° bis zur tiefblauen Färbung der Lösung mit einem Ozonstrom behandelt, welcher 27 mg Ozon im cm³ enthielt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels löste man das Rohprodukt in 50 cm³ Eisessig und behandelte es 2 Std. auf dem Wasserbade mit 1,5 g Zinkstaub. Darauf wurde vom Zink abfiltriert, die Lösung im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Reaktionsprodukte durch Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Natriumcarbonat-Lösung in neutrale und saure Teile aufgetrennt. Der Neutralteil (593 mg) bestand hauptsächlich aus Ausgangsmaterial (UV.-Maximum bei 243 m μ , log ε = 3,85) und wurde daher erneut der Ozonisation unterworfen. Der saure Teil der Ozonisationsprodukte wies einen typischen Fettsäuregeruch auf. Zur weiteren Reinigung wurden die Säuren mit Diazomethan verestert und das resultierende, spontan kristallisierende Produkt (440 mg) an 19 g neutralem Aluminiumoxyd der Akt. II chromatographiert. Mit 25 cm³ Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden 24 mg einer leichtflüchtigen, farblosen Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch eluiert, welche zur Analyse zweimal in einem Kragenkolben destilliert wurde. Sdp. 70—80° (12 mm, Badtemperatur), n_D = 1,420.



Es liegt der D-(—)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester (XVI) vor.

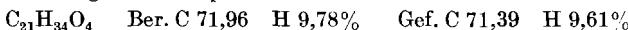
Mit 50 cm³ Benzol und 25 cm³ Benzol-Äther-(9:1)-Gemisch liessen sich insgesamt 126 mg Kristalle eluieren, welche aus Methylenechlorid-Petroläther umgelöst kleine Nadeln vom Smp. 195—196° bildeten. Das Analysenpräparat wurde 4 Tage bei 110° im Hochvakuum getrocknet.



Es liegt der tricyclische Acetoxy-keto-methylester XVII vor.

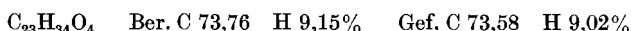
In einem weiteren Ansatz (240 mg Ausgangssubstanz) wurden die sauren Produkte der Ozonisation ohne weitere Reinigung in einem Kragenkolben fraktioniert. Bei 130° (12 mm) destillierten 5 mg einer farblosen Flüssigkeit über, welche zu einem in feinen Blättchen kristallisierenden Benzyl-thiuroniumsalz umgesetzt wurden; Smp. 143°. Das entsprechende Derivat der durch Abbau von D-(+)-Citronellal bereiteten D-(—)-2,6-Dimethyl-önanthsäure schmilzt bei 142°.

Oxy-keto-säure XVIII. 100 mg des Acetoxy-keto-methylesters XVII wurden zur Verseifung 2 Std. mit 15 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Die normale Aufarbeitung lieferte 87 mg kristalline, saure Produkte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz das gegen Tetranitromethan gesättigte Präparat bei 264—265° (u. Zers.). Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum 2 Tage bei 80° getrocknete Probe vom gleichen Smp.



Acetoxy-enol- γ -lacton XIX. 70 mg Oxy-keto-säure XVIII wurden 4½ Std. mit 10 cm³ Acetanhydrid in Gegenwart von 5 mg wasserfreiem Natriumacetat am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen. Die ätherische Schicht wurde mit verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Auf diese Weise erhielt man 74 mg eines neutralen, kristallinen Produktes vom

Smp. 220°, welches mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion zeigte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylchlorid-Hexan stieg der Smp. auf 231—232°. Die in Würfeln kristallisierte Verbindung wurde zur Analyse 3 Tage im Hochvakuum getrocknet.

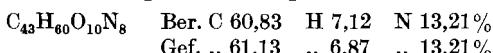


Ein zweites, im Hochvakuum bei 170° sublimiertes Präparat gab folgende Analysenwerte: Gef. C 73,51 H 9,20%.

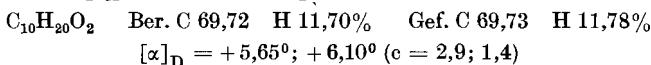
$$[\alpha]_D = +24^\circ (\text{c} = 0,50)$$

Durch Verseifung der Verbindung XIX mit 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge erhielt man die Oxy-ketosäure XVIII, welche durch Smp. und Mischprobe identifiziert wurde.

Abbau des Acetoxy-diketons VIII zum teilweise racemisierten L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester. 1 g Substanz VIII wurde in 50 cm³ abs. Äther mit 2 g Natriumäthylat und 10 cm³ frisch destilliertem Äthylformiat 10 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten 707 mg in 2-n. Natronlauge lösliche Produkte isoliert werden, die nicht kristallisierten, jedoch eine stark positive Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid-Lösung gaben. Die Umsetzung dieser Oxymethylen-Verbindung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ergab ein kristallines Derivat, das aus Methanol in roten Nadeln vom Smp. 248—250° ausfiel. Zur Analyse gelangte ein dreimal umkristallisiertes Präparat vom Smp. 251—252°.



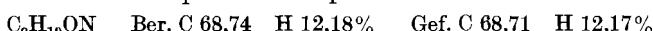
1 g der amorphen Oxymethylen-Verbindung wurde in 20 cm³ 2-n. Natronlauge und 15 cm³ Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd 12 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung vier solcher Ansätze lieferte 681 mg Neutralteile und 3,757 g saure Anteile, die noch mit Eisen(III)-chlorid schwach positive Reaktion gaben. Die Säuren wurden mit Diazomethan verestert und anschliessend bei 12 mm destilliert. Bei einer Badtemperatur von 80—160° wurden insgesamt 339 mg Destillat von fruchtartigem Geruch gewonnen, $n_D = 1,416$. Zur weiteren Reinigung wurde dieses in wenig Pentan gelöst und durch eine Säule von 7 g Aluminiumoxyd (Akt.III) filtriert. 20 cm³ Pentan eluierten 186 mg Substanz, die zur Analyse in einem Kragenkolben destilliert wurde. Sdp.₁₂ 76—80° (Badtemperatur).



Es liegt ein teilweise racemisierter L-(+)-2,6-Dimethyl-önanthsäure-methylester vor.

120 mg dieses Esters wurden mit 8 cm³ 2-n. Natronlauge und 2 cm³ Methanol versetzt und 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde die erhaltene Säure im Vakuum destilliert; Sdp.₁₂ 130° (Badtemperatur), $n_D = 1,428$, $[\alpha]_D = +7,25^\circ (\text{c} = 1,75)$.

Amid. 87 mg der obigen Säure wurden in 7 cm³ Petroläther gelöst und mit 1,5 cm³ Thionylchlorid 1 Std. am Rückfluss gekocht. Alsdann wurde unter Zugabe von Benzol das überschüssige Thionylchlorid am Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in 25 cm³ absolutem Äther gelöst. Diese Lösung behandelte man anschliessend bei 0° mit einem trockenen Strom von Ammoniakgas. Normale Aufarbeitung ergab ein Produkt, das aus Äther-Petroläther Kristalle vom Smp. 98—99° bildete. Zur Analyse gelangte ein dreimal umkristallisiertes Präparat vom Smp. 99—100°.



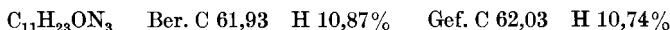
Es liegt das Amid der 2,6-Dimethyl-önanthsäure vor.

Das Produkt ist vollständig racemisiert. Es wurde an Hand der Mischprobe mit einem synthetisch bereiteten Präparat identifiziert.

Herstellung von 3,7-Dimethyl-octanon-(2) aus 2,6-Dimethyl-önanthsäure. 2,022 g 2,6-Dimethyl-önanthsäure wurden mit 2 g Thionylchlorid in 20 cm³ absolutem Benzol 2½ Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids durch wiederholtes Abdampfen mit Benzol am Wasserstrahlvakuum liess man das erhaltene rohe Säurechlorid, mit 45 cm³ abs. Benzol verdünnt, zu einer Dimethylcadmium-Lösung zutropfen, welche aus 0,610 g Magnesium, 5 g Methylbromid und 2,3 g wasserfreiem Cadmiumchlorid in üblicher Weise hergestellt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und nach der Zersetzung mit eiskalter 2-n. Schwefelsäure in üblicher Weise in saure und neutrale Teile getrennt. Der erhaltene Neutralteil wurde zur Entfernung von esterartigen Verunreinigungen mit 10-proz. methanolischer Kaliumhydroxyd-Lösung 3 Std. am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung lieferte ein neutrales, gelbliches Öl, welches im Kragenkolben bei 105° (12 mm) destilliert wurde. Zur Analyse gelangte eine zweifach destillierte Mittelfraktion vom Sdp._{12 mm} 80—82°, n_D = 1,420¹⁾.



Das Semicarbazon kristallisierte aus Methanol-Wasser in Nadeln vom Smp. 97—98°.



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

SUMMARY.

It is shown that the isomeric alcohols euphol and lanosterol differ only in the configuration of carbon atoms 13, 14 and 17. In all further structural and steric details the two alcohols are identical.

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

269. Beitrag zur Kenntnis der Mangan(II)-manganite und des δ-MnO₂²⁾

von **W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht.**

(13. X. 54.)

1. Einleitung.

Durch eine Reihe von Arbeiten ist in den letzten Jahren die Chemie von Produkten, die unter dem Sammelnamen Braunstein zusammengefasst werden können, weitgehend abgeklärt worden. Eine vorzügliche Zusammenstellung über die Struktur und das Reaktionsvermögen der Manganoxyde haben *Wadsley & Walkley*³⁾ veröffentlicht. Hier interessieren in erster Linie die höher oxydierten Mangan-

¹⁾ *C. C. Price & S. L. Meisel*, Am. Soc. **69**, 1497 (1947), finden für dieses Präparat Sdp._{9 mm} 70°, n_D = 1,4252. Für das Semicarbazon geben *J. Colonge & J. Dreux*, C. r. **230**, 1776 (1950), den Smp. 95° an.

²⁾ Auszug aus der Diss. von *P. Graf*, Universität Bern, 1954.

³⁾ *A. D. Wadsley & A. Walkley*, Rev. Pure and Applied Chem. **1**, 203 (1951).