

Nadeln vom Smp. 234°. Das zweimal aus Wasser-Methanol umkristallisierte Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 65° im Hochvakuum getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 4,519 mg CO<sub>2</sub> und 1,629 mg H<sub>2</sub>O

4,989 mg Subst. gaben 0,225 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 718 mm)

4,287 mg Subst. gaben 1,812 mg J<sub>2</sub>

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NJ Ber. C 32,12 H 4,72 N 4,68 J 42,43%

Gef. „ 32,29 „ 4,77 „ 4,95 „ 42,27%

Die wässrige Lösung des Präparats schied bei Zugabe von Silbernitratlösung sofort AgJ in quantitativer Ausbeute aus.

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

### Zusammenfassung.

Aus Diäthanolamin und N-Oxyäthyl-morpholin wurden die im Formelschema mit II, III, V und VI bezifferten Verbindungen und davon III, V, VI erstmals hergestellt. Die Konstitution von III ist nicht gesichert.

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

## 25. Cordeauxiachinon, ein Blattfarbstoff aus *Cordeauxia edulis*

von J. H. Lister, C. H. Eugster und P. Karrer.

(14. XII. 54.)

In wasserarmen Gebieten von Britisch- und Italienisch-Somaliland sowie in Äthiopien wächst ein Strauch, *Cordeauxia edulis* (*Hemsl.*), Familie Leguminosae, Unterfamilie Caesalpinioideae, dessen essbare, kastanienähnliche Frucht<sup>1)</sup> für die Eingeborenen ein Nahrungsmittel darstellt<sup>2)</sup>. Der Strauch ist sehr dicht verzweigt und mit paarig gefiederten Blättern belaubt, welche an ihrer Unterseite mit roten Drüsen besetzt sind. Beim Berühren und Reiben der Blätter wird die Haut blutrot gefärbt, wie schon in den ersten botanischen Beschreibungen der Pflanze angegeben wird<sup>3)</sup>. Dieser Farbstoff ist offenbar noch nie untersucht worden.

Herr P. R. O. Bally in Nairobi hatte die Freundlichkeit, uns auf die Pflanze aufmerksam zu machen und uns eine gewisse Menge der Blätter dieser Pflanze zu beschaffen. Wir danken Herrn Bally für diese Hilfe aufs beste und möchten auch Herrn J. M. Watson, Director of the Agricultural and Veterinary Services in Nairobi, für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Untersuchung unseren verbindlichsten Dank ausdrücken.

<sup>1)</sup> Eingeborenennamen sind: Yeheb, Gieheb, Geheb, Gud, Guda.

<sup>2)</sup> Allgemeine Untersuchung z. B. F. Carlisi, Ann. chim. applicata **27**, 564 (1937).

<sup>3)</sup> Kew Bulletin **1907**, 361. E. Chiovenda, Flora Somala, S. 156 (Rom 1929). Hooker, Icones plantarum, Vol. IX, tabulae 2838 et 2839 (London 1907). (Hier auch genaue Beschreibung der Farbstoffdrüsen.)

Das Pigment der Blattdrüsen liess sich mit Benzol leicht extrahieren und kristallisierte aus diesem Lösungsmittel in granatroten Prismen. Smp. 193°. Die Ausbeute betrug aus 380 g trockenen Blättern 2,7 g Farbstoff. Völlig rein erhielt man die Substanz durch Umkristallisieren aus Methanol-Wasser. Der Smp. stieg dann auf 194°.

Bisher konnten wir in den Mutterlaugen kein weiteres Pigment feststellen, so dass der Farbstoff sicher den Hauptteil des gefärbten Drüsensekretes ausmacht. Er enthält weder Stickstoff noch Schwefel oder Halogene. Aus den Analysenwerten berechnet sich die Bruttoformel zu  $C_{14}H_{12}O_7$ .

Das kristallisierte Pigment ist in den üblichen organischen Solvenzien in der Kälte schwer löslich, ziemlich löslich in heissem Chloroform, Benzol, Äthanol, kaum in Petroläther und Wasser. Im Hochvakuum lässt sich der Farbstoff fast unzersetzt, wenn auch sehr langsam, sublimieren. Die Analysen und Schmelzpunkte dieser Präparate entsprechen denen der umkristallisierten Proben. In Adsorptionsversuchen haftete der Farbstoff an Aluminiumoxyd (aller Aktivitäten und Aciditäten) äusserst fest (Rotviolette Zone). Gips und Magnesiumsulfat adsorbieren nur schwach. Die offenbar saure Natur und das starke Komplexbildungsvermögen zeigten sich auch in einer Reihe von Farbreaktionen.

Alkoholische und wässrige Lösungen des Farbstoffes schlugen bei Zusatz von NaOH, Soda oder  $NH_3$  von rotorange nach tiefpurpurrot bis blauviolett um. Hydrogencarbonat löst rotviolett. Diesen alkalischen Lösungen entzieht Äther den Farbstoff erst wieder beim Ansäuern. Mit Kupferacetat entsteht eine purpurblaue Färbung, die sich weder mit Chloroform noch Benzol noch Äther extrahieren lässt. Es liegt offenbar ein Salz vor. Bleiacetat (in Methanol) gibt eine intensiv purpurrote Färbung. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein amorpher, gelber Niederschlag ab.

Die katalytische Hydrierung des Pigmentes mittels Pd oder Pt in Äthanol führt zu einer schnellen Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff, worauf die Hydrierung langsamer weitergeht. An der Luft oxydiert sich die farblos gewordene Lösung zu einem roten Farbstoff zurück.

Dithionit bleicht ebenfalls rasch aus. Die Farbe der hellgelben Lösung kehrt jedoch beim Schütteln mit Luft allmählich zurück. In Hydrogencarbonatlösung beobachtet man ein analoges Verhalten. Wir konnten aber die violette Zwischenstufe nicht beobachten, welche nach *R. Kuhn & K. Wallenfels*<sup>1)</sup> am Spinon A (V) und 2-Acetyl-3-oxy-naphtochinon bei Reduktion mit Dithionit auftritt und die mit der Anwesenheit einer Acetylgruppe in Zusammenhang gebracht wurde.

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 1594 (1941).

Im Gitterspektroskop zeigen Lösungen des Pigmentes breite, etwas verwaschene, aber dennoch deutliche Absorptionsbanden:

CS <sub>2</sub>	500 m $\mu$	537 m $\mu$
Chlf.	496 m $\mu$	534 m $\mu$
Benzol	499 m $\mu$	536 m $\mu$ (sehr unscharf)

Diese Daten und Beobachtungen kennzeichnen unser neues Pigment als ein Chinon, weshalb wir die Verbindung nach ihrem Vorkommen Cordeauxiachinon nennen.

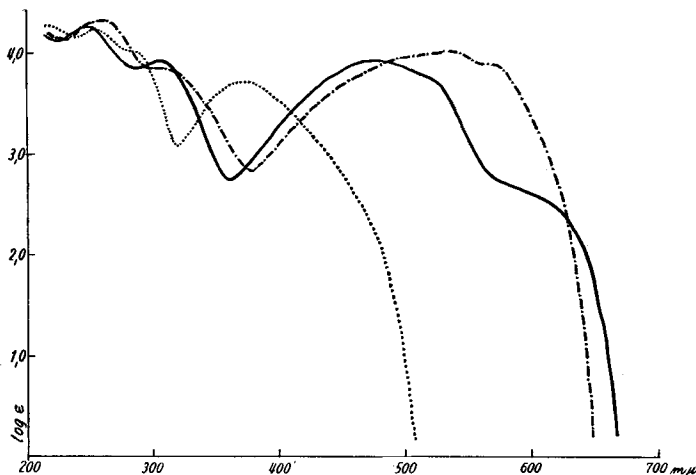


Fig. 1.

- Cordeauxia-chinon in Alkohol.
- - - - - Cordeauxia-chinon in 0,1-n. Natriumhydroxyd.
- ..... Tetramethoxyl-Derivat in Alkohol.

Das Absorptionsspektrum (siehe Fig. 1) und mehrere der genannten Beobachtungen sind zudem charakteristisch für ein Naphtazarinderivat. Analytisch sind ferner nachweisbar: 1 Methoxylgruppe und 3 methylierbare OH-Gruppen; der Abbau mit Chromsäure weist auf die Anwesenheit von 2 C-CH<sub>3</sub>-Gruppen hin. Die flüchtige Säure besteht aus Essigsäure; Propionsäure ist nicht nachzuweisen. Schliesslich führt die Oxydation mit Natriumhypoiodit zur Bildung von Jodoform (maximale erreichte Ausbeute 0,72 Mol), so dass offenbar eine kernständige Acetylgruppe vorhanden ist. Die Jodoformbestimmung wurde spektrometrisch nach der von *Stephen dal Nogare, T. O. Norris & John Mitchell, Jr.*<sup>1)</sup> beschriebenen Methode vorgenommen. Unter diesen Bedingungen lieferte Phthiocol im Gegensatz zu den Angaben von *S. Weiss & F. F. Nord*<sup>2)</sup> kein Jodoform.

Für eine Ketogruppe spricht ferner die Bildung eines Dinitrophenylhydrazons, das allerdings schlecht kristallisierte und nicht ganz analysenrein gewonnen werden konnte.

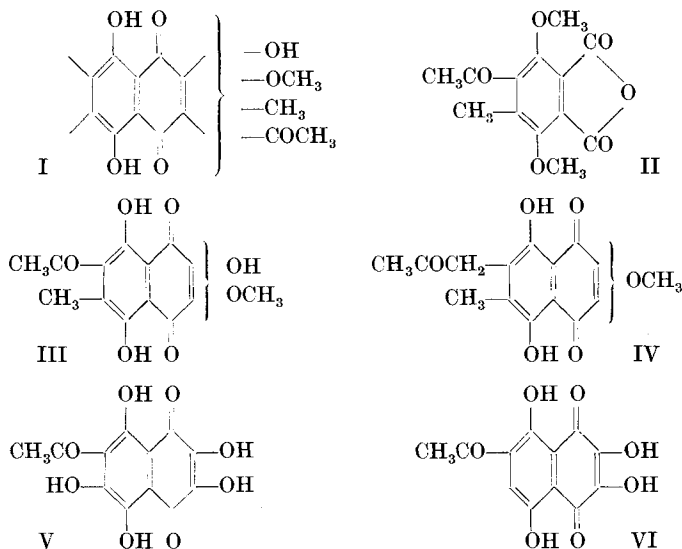
<sup>1)</sup> *Analyt. Chemistry* **23**, 1473 (1951).

<sup>2)</sup> *Arch. Biochemistry* **22**, 288 (1949).

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann für Cordeauxiachinon zunächst die Partialformel I aufgestellt werden.

Der Test mit Pyroboracetat<sup>1)</sup> auf periständige OH-Gruppen ist allerdings aus uns nicht bekannten Gründen am Cordeauxiachinon negativ, doch sind die Reaktionen mit Bleiacetat<sup>2)</sup> und vor allem die Absorptionsspektren positiv zu werten.

Methylierung des Cordeauxiachinons mit Dimethylsulfat und wasserfreier Pottasche in Aceton ergab in guter Ausbeute den gelben, gut kristallisierten Trimethyläther des Chinons,  $C_{17}H_{18}O_7$ , der somit im ganzen 4 Methoxylgruppen enthält. Diese Verbindung haben wir mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oxydiert<sup>3)</sup> und dabei nach Aufarbeitung und Sublimation des Reaktionsproduktes eine farblose, kristallisierte Verbindung in guter Ausbeute erhalten, welche nach den Analysen die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}O_6$  besitzt. Sie enthält 2 Methoxylgruppen, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2 Mole Essigsäure und enthält somit 2 C-Methylgruppen. Es liegt somit das Dimethoxy-methyl-acetyl-phtalsäureanhydrid II vor.



Das Infrarot-Spektrum dieser Substanz (Fig. 2) ist mit der Struktur II vereinbar. Nach Auffassung von Hrn. Prof. H. H. Günthard (Zürich), dem wir für die Besprechung des Spektrums bestens danken, können dessen wichtigste Banden folgendermassen inter-

<sup>1)</sup> O. Dimroth & T. Faust, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 3020 (1921); Liebigs Ann. Chem. **446**, 99, 123 (1925).

<sup>2)</sup> R. Kuhn & K. Wallenfels, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 1411 (1939); H. R. V. Arnstein & A. H. Cook, J. chem. Soc. **1947**, 1021.

<sup>3)</sup> Vgl. die Oxydation des Dunnions zu Phtalsäure: J. R. Price & R. Robinson, J. chem. Soc. **1939**, 1522.

pretiert werden:  $1840\text{ cm}^{-1}$  und  $1778\text{ cm}^{-1}$  Anhydridgruppierung,  $1715\text{ cm}^{-1}$   $\text{COCH}_3$ -Gruppe. Diese Frequenz ist für ein Acetophenonderivat bemerkenswert hoch und dürfte durch die vollständige Substitution des Benzolkerns, insbesondere durch die beiden  $\alpha$ -ständigen

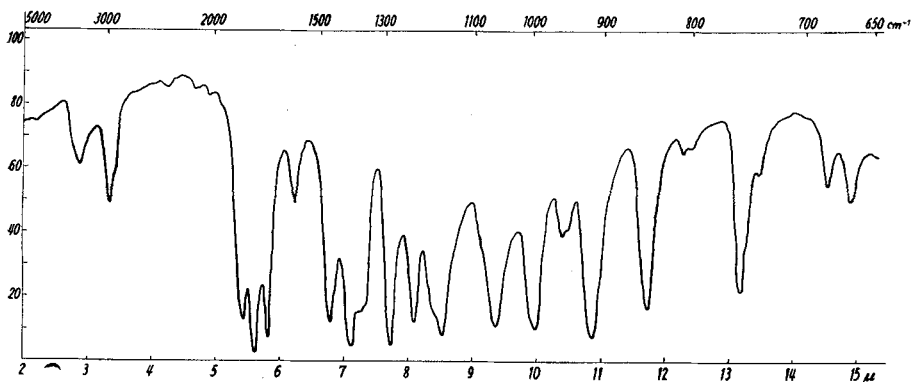


Fig. 2.

IR.-Spektrum von Cordeauxia-chinon. Aufnahme in KBr.

Substituenten, verursacht sein.  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen dieser Höhe entsprechen normalerweise nichtkonjugierten Acetylgruppen, an Acetophenonen treten meistens Absorptionsbanden bei  $1685\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$  auf. Die an unserer Substanz beobachtete hohe Ketonfrequenz kann auf Grund der Annahme erklärt werden, dass die  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe infolge der Raumbeanspruchung der dazu o-ständigen  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen nicht koplanar mit dem Benzolring steht. Dieser Effekt ist deshalb bemerkenswert, als Systeme vom Typus



sehr tiefe  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen<sup>1)</sup>. Abweichungen von der Koplanarität bei Acetophenonen sind kürzlich von Braude et al.<sup>2)</sup> untersucht worden. An Kalottenmodellen des Cordeauxia-chinons (III) und des Anhydrids II lässt sich die zum Benzolring nicht koplanare Lage der Carbonylgruppe gut erkennen.

Die Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1475\text{ cm}^{-1}$  scheinen auf einen Benzolkern mit Substituenten des Typus  $-\text{OR}$  hinzuweisen.

Cordeauxiachinon hat demnach die Konstitution, welche der Formel III (oder tautomeren Formen) entspricht, wobei einzig die relative Lage der vier Substituenten der Naphtazarinmolekel unbestimmt bleibt, weil beide Ringe unsymmetrisch substituiert sind.

<sup>1)</sup> H. L. Hergert & E. F. Kurth, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1622 (1952).

<sup>2)</sup> E. A. Braude, F. Sondheimer & B. F. Forbes, Nature **173**, 117 (1954).

Es darf darauf hingewiesen werden, dass diese Unsicherheit noch in keinem verwandten Fall gelöst werden konnte.

Cordeauxiachinon ist somit in seinem Aufbau mit Javanicin<sup>1)</sup> (IV), Solanion<sup>2)</sup>, Alkannin<sup>3)</sup>, Hydroxy-droseron<sup>4)</sup> und anderen natürlich vorkommenden Naphtazarinfarbstoffen, ganz besonders aber mit gewissen Seeigelfarbstoffen, so Spinon A und Spinochrom B<sup>5)</sup> verwandt, denen die naheverwandten Strukturen V und VI zugeschrieben werden.

Das IR.-Spektrum wurde im Laboratorium der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel, aufgenommen, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Ferner danken wir dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der Untersuchung.

Der eine von uns (*J. H. Lister*) spricht der *Huddersfield Chamber of Commerce* für ein Stipendium seinen besten Dank aus.

### Experimenteller Teil.

Extraktion und Reindarstellung des Cordeauxiachinons. 380 g trockene Blätter von *Cordeauxia edulis* wurden dreimal mit je 2,5 l Benzol je 2 Std. ausgekocht. Die drei Benzolextrakte hat man getrennt auf je 150 cm<sup>3</sup> eingengt. Aus dem ersten Extrakt schieden sich nach dem Erkalten 2,5 g schön kristallisiertes Cordeauxiachinon ab, während sich aus den beiden nachfolgenden Extrakten zusammen nur noch 0,2 g der gleichen Substanz abschieden.

Wir versuchten, aus den Mutterlaugen noch mehr Farbstoffe zu gewinnen, und liessen zu diesem Zwecke die Benzol-Mutterlaugen durch eine Säule von Bariumsulfat-Celit laufen. Dabei blieb das Pigment als rote Zone im obersten Teil der Säule haften. Da es durch die verschiedenen Lösungsmittel in der Säule nicht weiter getrieben werden konnte, haben wir die Farbstoffzone mit wenig Eisessig-haltigem Methanol ausgekocht. Aus dem Extrakt wurde nach dem Einengen noch eine kleine Menge Cordeauxiachinon erhalten.

Nach der Kristallisation wurde die Substanz in möglichst wenig heissem Methanol gelöst und etwas heisses Wasser zugefügt. Beim Abkühlen schied sich der Farbstoff in Nadeln ab. Smp. 194°.

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 57,52	H 4,14	OCH <sub>3</sub> 10,62	2 C—CH <sub>3</sub> 10,26	2 akt. H 0,69%
(292,24)	Gef. „ 57,25	„ 4,33	„ 10,52	„ 8,87	„ „ 0,64%
	„ 57,68	„ 4,68	„ 10,86%		
	„ 57,75	„ 4,51	„ 10,47%		

Die Spektren von Cordeauxiachinon in verschiedenen Lösungsmitteln weisen folgende Maxima auf:

#### *In Alkohol.*

$\lambda_{\max}$  = 248 (log  $\epsilon$  = 4,26); 303 (log  $\epsilon$  = 3,88); 485 (log  $\epsilon$  = 3,89)

$\lambda_{\min}$  = 225 (log  $\epsilon$  = 4,11); 288 (log  $\epsilon$  = 3,84); 362 (log  $\epsilon$  = 2,73)

#### *In 0,1-n. Natriumhydroxyd.*

$\lambda_{\max}$  = 257 (log  $\epsilon$  = 4,31); 533 (log  $\epsilon$  = 4,00)

$\lambda_{\min}$  = 228 (log  $\epsilon$  = 4,12); 301 (log  $\epsilon$  = 3,84); 378 (log  $\epsilon$  = 2,83)

<sup>1)</sup> Aus dem Pilz *Fusarium javanicum* isoliert: *H. R. V. Arnstein & A. H. Cook*, J. chem. Soc. **1947**, 1021. S. auch *H. Ruelius & A. Gauhe*, Liebigs Ann. Chem. **569**, 38 (1950).

<sup>2)</sup> Aus dem Pilz *Fusarium Solani* isoliert: *S. Weiss & F. F. Nord*, Arch. Biochemistry **22**, 288 (1949).

<sup>3)</sup> Aus der Alkannawurzel: *H. Brockmann*, Liebigs Ann. Chem. **521**, 1 (1936).

<sup>4)</sup> Aus den Knollenhüllen von *Drosera Whittakeri*: *A. K. Macbeth, I. R. Price & F. L. Winzor*, J. chem. Soc. **1935**, 327.

<sup>5)</sup> *R. Kuhn & K. Wallenfels*, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 1407 (1939); **74**, 1594 (1941); *F. Lederer*, Bioch. biophys. Acta **9**, 92 (1952).

*In 0,1-n. Schwefelsäure.* $\lambda_{\max} = 247$  (log  $\epsilon = 4,26$ ); 305 (log  $\epsilon = 3,85$ ); 480 (log  $\epsilon = 3,89$ ) $\lambda_{\min} = 225$  (log  $\epsilon = 4,09$ ); 285 (log  $\epsilon = 3,74$ ); 357 (log  $\epsilon = 2,87$ )

Cordeauxiachinon-trimethyläther. 150 mg Cordeauxiachinon wurden in 15 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton suspendiert und mit 7,5 g wasserfreiem, fein gepulvertem Kaliumcarbonat und 4,5 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat versetzt; diese Mischung blieb 24 Std. bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen. Hierauf gab man weitere 7,5 g Kaliumcarbonat und 4,5 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat hinzu und erhitzte das Gemisch 3 Std. am Rückflusskühler. Nach der Abkühlung haben wir das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und hierauf den Farbstoff mittels Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Verdampfen des Lösungsmittels, zuletzt im Hochvakuum bei 70°, blieb ein öliges, grünlich-schwarzer Rückstand zurück, der allmählich fest wurde. Wir chromatographierten die Verbindung aus Benzollösung an einer Schicht von Aluminiumoxyd (Aktivität II) (2×6 cm). Entwickelt wurde mit Benzol, das 2% Äther enthielt. Der Methyläther wanderte als scharfe, zitronengelbe Zone ins Filtrat. Nach dem Eindampfen des Filtrates wurde aus Äthanol-Petroläther und Isopropanol-Petroläther umkristallisiert. Man erhielt den Cordeauxiachinon-trimethyläther in gelben, feinen, verfilzten Nadelchen. Smp. 88–89°. Ausbeute 150 mg.

$C_{17}H_{18}O_7$	Ber. C 61,07	H 5,43	OCH <sub>3</sub> 37,13%
(334,29)	Gef. „ 61,03	„ 5,21	„ 36,50%

In alkoholischer Lösung zeigte das Absorptionsspektrum der Substanz folgende Maxima:

*In Alkohol.* $\lambda_{\max} = 256$  (log  $\epsilon = 4,23$ ); 284 (log  $\epsilon = 4,03$ ); 373 (log  $\epsilon = 3,69$ ) $\lambda_{\min} = 238$  (log  $\epsilon = 4,17$ ); 280 (log  $\epsilon = 4,03$ ); 318 (log  $\epsilon = 3,09$ )

Oxydation des Cordeauxiachinon-trimethyläthers. 50 mg Cordeauxiachinon-trimethyläther wurden in 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 2,5 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoff-superoxyd versetzt und die Mischung auf dem Wasserbad erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden war; dies war nach ungefähr 1 Std. der Fall. Hierauf hat man das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, dessen Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen der Ätherlösung blieb ein gelbes, viskoses Öl zurück, welches sich unter 0,01 mm bei 110° sublimieren liess. Das kristallisierte Sublimat haben wir aus Äther-Petroläther-Mischung umkristallisiert. Smp. 144–145°.

Die Analyse stimmt auf ein Dimethoxy-methyl-acetyl-phthalsäure-anhydrid.

$C_{13}H_{12}O_6$	Ber. C 59,09	H 4,58	OCH <sub>3</sub> 23,48	2 C—CH <sub>3</sub> 11,3%
(264,23)	Gef. „ 59,17	„ 4,80	„ 23,98	„ 9,95%

Das im Äther aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt  $\lambda_{\max}$  344 (log  $\epsilon = 3,71$ );  $\lambda_{\min}$  293 (log  $\epsilon = 3,01$ ).

Dinitrophenylhydrazon des Cordeauxiachinon-trimethyläthers. Einige mg Cordeauxiachinon-trimethyläther wurden in einem Tropfen 95-proz. Äthanol gelöst und zu einer Lösung von etwas Dinitrophenylhydrazin in Schwefelsäure-haltigem Alkohol gegeben. Die Lösung färbte sich sofort braunrot. Man erhitzte zum Sieden und kühlte rasch ab. Beim Reiben kristallisierte das Dinitrophenylhydrazon langsam aus. Die schwärzlich-roten Kristalle hat man abgenutscht und aus Äthanol umkristallisiert. Nach weiteren Kristallisationen aus Chloroform-Methanol und Chloroform-Äther stieg der Smp. bis auf 200–202° (Sintern ab 198°). Zur Analyse wurde bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{23}H_{22}O_{10}N_4$ (514,44)	Ber. N 10,89	Gef. N 10,91%
----------------------------------	--------------	---------------

Oxydation des Cordeauxiachinons mit Chromsäure. 1,231 mg Cordeauxiachinon wurden in der Apparatur nach *Wiesenberger*, nach *Garbers*, *Schmid & Karrer*<sup>1)</sup> mit Chromsäure oxydiert. Statt des Rückflusskochens haben wir aber sofort mit der Destillation begonnen. Es wurden 20×2 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt und überdestilliert. Die

<sup>1)</sup> Helv. **37**, 1336 (1954).

papierchromatographische Untersuchung der flüchtigen Abbausäuren ergab die Anwesenheit von Essigsäure. Höhere Fettsäuren, die bis  $C_6$  auf diese Weise leicht nachgeworden können, waren auch nicht in Spuren nachweisbar.

### Zusammenfassung.

Aus den Blättern der afrikanischen Pflanze *Cordeauxia edulis* (*Hemsl.*) wurde der in Farbstoffdrüsen enthaltene rote Farbstoff in kristallisierter Form isoliert. Es handelt sich bei diesem um p-Naphtochinonderivat und zwar ein substituiertes Naphtazin, dessen Konstitution durch Abbau im Sinne der Formel III vorgehend aufgeklärt worden ist. Das Pigment hat die Bezeichnung Cordeauxiachinon erhalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

---

## 26. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Über die Konstitution und Konfiguration von Tirucallol, Euphorbol und Elemadienolsäure<sup>2)</sup>

von D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka.

(14. XII. 54.)

Vor kurzem konnte gezeigt werden<sup>3)4)</sup>, dass bei der säurekatalysierten Isomerisierung von Euphol (I)<sup>5)</sup> Umlagerungen stattfinden, wobei in einer „concerted reaction“ das iso-Euphol (II) entsteht. In diesem Verhalten gegenüber Mineralsäuren findet man charakteristischen Unterschied zwischen Euphol und dem isomeren Lanosterin (III)<sup>6)</sup>, dessen Konfiguration in 13/14 unter den gleichen Bedingungen der Isomerisierung lediglich eine Verschiebung der ringständigen Doppelbindung in die Stellungen 7/8 des Ringes zulässt (vgl. Formel IV)<sup>7)</sup>. Gestützt auf diese Beobachtungen hat

<sup>1)</sup> 182. Mitt. Helv. **37**, 2306 (1954).

<sup>2)</sup> Schon ganz kurz mitgeteilt in einer „Anmerkung bei der Korrektur“, Helv. **37**, 2315 (1954).

<sup>3)</sup> D. Arigoni, R. Viterbo, M. Dünninger, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **37**, 2315 (1954).

<sup>4)</sup> D. H. R. Barton, J. F. McGhie, M. K. Pradhan & S. A. Knight, J. Soc. Chem. Ind. **1954**, 1325.

<sup>5)</sup> Zur Formel I des Euphols vgl. Fussnote 3.

<sup>6)</sup> W. Voser, M. V. Mijović, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 100 (1952).

<sup>7)</sup> Vgl. R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & J. Kelly, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2852 (1954).