

a good result.

The compound (VI) was converted to 5-methyl-2,3-dimethoxy-*p*-phenylenediamine (VII) [dihydrochloride, m.p. 245°(decomp.)] in three ways. (i) The compound (VI) suspended in aqueous hydrochloric acid was hydrogenated catalytically using palladium carbon as the catalyst to afford VII directly. But it required a considerably long reaction time and a large amount of catalyst. (ii) The second method involved 4-dichloromethyl-3,6-dinitroveratrole (VIII), m.p. 144°, as an intermediate which was obtained by chlorination of VI with phosphorus pentachloride in anhydrous benzene. The compound (VIII) was converted into VII by treatment with tin and hydrochloric acid or on catalytic hydrogenation. (iii) The most sufficient result was obtained when the aldehyde (VI) was first converted into the corresponding benzylalcohol (IX), m.p. 49°, in an almost quantitative yield by the Meerwein-Ponndorf reduction with aluminium isopropoxide in isopropanol, and then IX was catalytically reduced to VII with palladium-carbon in aqueous hydrochloric acid. Oxidation of VII with ferric chloride in acidic medium furnished the desired quinone (X) in an excellent yield. The overall yield of X from I was about 47%.

Satisfactory analytical data were obtained for all the new compounds described above.

The authors express their deep gratitude to Dr. J. Shinoda, the president of this company for his kind encouragement during the course of this work. The authors are much indebted to Mr. T. Takegoshi for his technical assistance, and to Messrs. B. Kurihara and K. Abe for elemental analyses.

Central Research Laboratory
Daiichi Seiyaku Co., Ltd.
Minami-funabori-machi,
Edogawa-ku, Tokyo

Masao Shimizu (清水正夫)
Katsumi Koshi (越克己)

October 10, 1962

UDC 547.92.07

Über die Synthese von 7-Oxo-5,8(9)-dienosterin und seine Aromatisierungsreaktion mittels Zink

Über die Photooxydation des 7-Dehydrocholesterins (Ib) wurde bereits von Schenck *et al.*¹⁾ berichtet, wobei sich als Reaktionsprodukt ein Peroxyd, nämlich 5 α ,8 α -Epidioxycholest-6-en-3 β -ol (II b) isolieren ließ. Wir haben diese Reaktion unter folgenden Bedingungen nachgeprüft: Cholesta-5,7-dien-3 β -ol-acetat (Ia) wurde in Äthanol gelöst und als Sensibilisator Eosinblau zugefügt. Unter Bestrahlung mit 300-Watt-Tungstenreflektorlampe wurde 2,5 Std. ein Sauerstoff-Strom durch die Lösung geleitet. Dabei ließ sich neben dem II b-Acetat, nämlich 3 β -Acetoxy-5 α ,8 β -epidioxycholest-6-en (II a) vom Schmp. 155~156°, C₂₉H₄₆O₄ (Ber. : C, 75.94; H, 10.11; O, 13.95. Gef. : C, 75.88; H, 10.10; O, 14.08), noch eine Verbindung vom Schmp. 169~171°, C₂₉H₄₄O₃ (Bel. : C, 79.04; H, 10.07; Gef. : C, 79.14; H, 10.05), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 246.5 m μ (ϵ 13000), erhalten. Die physikalischen Daten der letzten Verbindung waren denen des von Inhoffen *et al.*²⁾ beschriebenen 3 β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-ons (III a) sehr ähnlich. Wir haben deshalb das III a aus

1) Fr. Schenck, K. Buchholz, O. Wiese : Chem. Ber., **69**, 1696 (1936).

2) H. H. Inhoffen, W. Mengel : *Ibid.*, **87**, 146 (1954).

dem Peroxyd IIa nach Vorschrift von Bergmann *et al.*,³⁾ die sich auf die Synthese von 3 β -Acetoxyergosta-5,8(9),22-trien-7-on (IIIc) anwenden läßt, über mehrere Zwischenstufen hergestellt und mit der obengenannten Verbindung vom Schmp. 169~171° direkt verglichen. Dabei wurde bewiesen, daß die beiden identisch sind. Die Ausbeute von IIa bzw. IIIa betrug 71% bzw. 15%. Die Bildung des homoannularen Dienon-Systems im B-Ring wurde schon bei der Photooxydation von Lumisterylacetat erkannt⁴⁾, obwohl die Ausbeute sehr schlecht ist. Es war für uns von Interesse, diese Photooxydation als allgemeine Darstellungsmethode des 5,8(9)-dien-7-on-Sterins zu entwickeln, da das letztere wegen der vielen Reaktionsstufen und der schlechten Ausbeuten immer schwer zu gewinnen ist.

Wenn das Ergosterin (Id) der Photooxydation unterworfen, das Reaktionsprodukt acetyliert und dann chromatographisch gereinigt wurde, so wurden neben dem von Windaus *et al.*⁵⁾ gewonnenen Produkt, nämlich 3 β -Acetoxy-5 α ,8 α -epidioxy-ergosta-6,22-dien (IIc) (Ausbeute 60~75%), noch zwei weitere Verbindungen, nämlich 3 β -Acetoxy-ergosta-5,8(9),22-trien-7-on (IIIc)^{3,6,7)} vom Schmp. 203~204°, UV: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 246 m μ (ϵ 12800) und Ergosta-3,5,8(9),22-tetraen-7-on (IV) vom Schmp. 169~171°, C₂₈H₄₀O (Ber.: C, 85.65; H, 10.27. Gef.: C, 85.15; H, 10.07), UV: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 272 m μ (ϵ 8100), 304 m μ (Schulter), kristallinisch erhalten. IIIc ließ sich nach der Vorschrift von Bergmann *et al.*³⁾ aus IIc ableiten. Durch Einwirkung von 30%-iger alkoholischer Kalilauge auf IIIc entstand IV. Wir haben die Photooxydation von Id unter den oben beschriebenen Bedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, wobei sich in Benzol-Methanol (10 : 1) bzw. Dimethylformamid die besten Ausbeuten an IIIc erzielen ließen. IIIc bildete sich mit einer Ausbeute von 30~35%. Damit wurde bewiesen, daß die Photooxydation des 5,7-Diens eine handliche Methode für die Synthese des 5,8(9)-Dien-7-ons in der Cholesterin- und Ergosterin-Reihe ist. Dagegen gelang es uns nicht, diese Methode in die Pyro- bzw. Isopyro-ergocalciferol-Reihe anzuwenden, wobei sich immer nur eine geringe Menge eines kristallinen Produktes isolieren ließ.

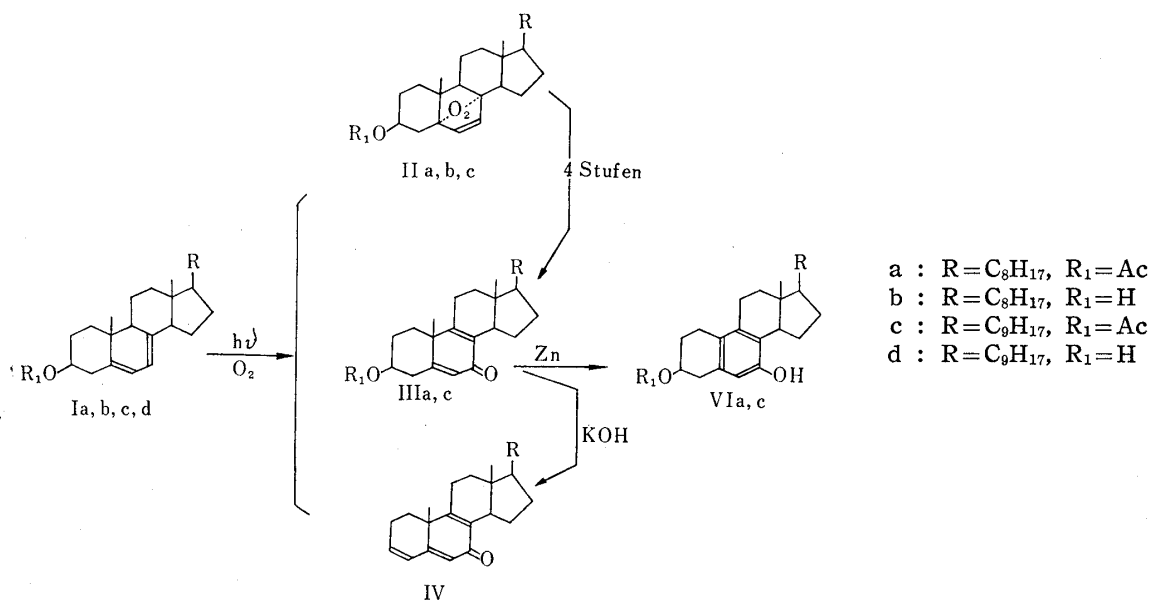


Chart 1.

3) W. Bergmann, M. B. Meyers : *Ann.*, **620**, 46 (1959).

4) P. Bladon : *J. Chem. Soc.*, 2176 (1955).

5) A. Windaus, J. Brunken : *Ann.*, **460**, 225 (1928).

6) P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, W. Wood, D. C. Eaton : *J. Chem., Soc.*, 2916 (1953).

7) J. Elks, R. M. Evans, A. G. Long, G. H. Thomas : *Ibid.*, 450 (1954).

Durch Erhitzen von IIIa mit Zinkstaub und Dimethylformamid auf 90° entstand eine Verbindung vom Schmp. 193~195° in einer Ausbeute von 75%, wobei sich auch Methan gaschromatographisch nachweisen ließ. Nach der Bruttoformel von C₂₈H₄₂O₃ (Ber. : C, 78.82; H, 9.92. Gef. : C, 78.93; H, 9.93), UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 290 m μ (ϵ 3500) 283 m μ (Schulter) und NMR (Signal des Protons an C-6, bei $\tau=3.66$) handelte es sich bei dieser Verbindung um 3 β -Acetoxy-19-nor-cholesta-5,7,9(10)-trien-7-ol (VIa). IIIc wurde in gleicher Weise mit Zinkstaub und Dimethylformamid behandelt. Dabei entstand einerseits Methan, andererseits eine kristalline Verbindung vom Schmp. 215~217° in einer Ausbeute von 70%. Die Bruttoformel von C₂₈H₄₂O₃ (Ber. : C, 79.40; H, 9.65. Gef. : C, 79.20; H, 9.61.), UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 289 m μ (ϵ 2840) und NMR (Signal des Protons an C-6, bei $\tau=3.68$) dieser Verbindung entsprachen der Struktur von 3 β -Acetoxy-19-nor-ergosta-5,7,9(10),22-tetraen-7-ol (VIc). Bei der Einwirkung von Zinkstaub, Silbernitrat und Eisessig auf IIIc nach Vorschrift von Bladon⁴⁾ ergab sich auch VIc, womit die Struktur des von diesem Autor beschriebenen Sterins aufgeklärt wurde. Daraus folgt, daß die Aromatisierungsreaktion von IIIa bzw. IIIc mittels Zink in gleicher Weise wie in der Lanosterin-Reihe⁹⁾ verläuft.

Wir danken Herrn Dr. K. Takeda (Forschungslaboratorium, Shionogi-AG., Ohsaka) bestens für sein Entgegenkommen, das NMR-Spektrum in seinem Institut aufzunehmen.

Institut für angewandte Mikrobiologie
der Universität, Tokio.
Yayoicho, Bunkyo, Tokyo.

Kyosuke Tsuda (津田 恭介)
Junnosuke Suzuki (鈴木準之助)
Shigeo Iwasaki (岩崎 成夫)

der 24 Dezember, 1962

8) K. Tsuda, E. Ohki, J. Suzuki : This Bulletin, 9, 131 (1961). Siehe auch J. Org. Chem., 26, 2614 (1961).

UDC 547.91:582.394

A Fern Constituent : Diplopterol, a Triterpenoid Isolated from *Diplopterygium glaucum* NAKAI

In the previous paper¹⁾, Kariyone and Ageta reported the isolation of a new triterpenoid, C₃₀H₅₀O, named diplopterol, m.p. 254.0~256.0°, *¹ $[\alpha]_D^{25} +44.5^\circ$ (c=1.00, CHCl₃), from a fern, *Diplopterygium glaucum* (HOUTT.) NAKAI (*Gleichenia glauca* HOOKER, Gleicheniaceae). Now diplopterol has been shown to be identical with hydroxyhopane (I),²⁾ which was derived from hydroxyhopanone³⁾ obtained from cat's eye dammar, through the direct comparison of both compounds.

Diplopterol gave four hydrocarbons, C₃₀H₅₀, which were respectively identified with hopenes derived from hydroxyhopanone as follows : 1) Boiling diplopterol with acetic anhydride and sodium acetate gave hopene-b (diploptene) (II),⁴⁾ m.p. 197.0~198.5°,

*¹ All melting points are corrected.

- 1) T. Kariyone, H. Ageta : Yakugaku Zasshi, 79, 105 (1959).
- 2) W. J. Dunstan, H. Fazakerley, T. G. Halsall, E. R. H. Jones : Croat. Chim. Acta, 29, 173 (1957); G. V. Baddeley, T. G. Halsall, E. R. H. Jones : J. Chem. Soc., 1961, 3891.
- 3) J. S. Mills, A. E. A. Werner : J. Chem. Soc., 1955, 3132.
- 4) G. V. Baddeley, T. G. Halsall, E. R. H. Jones : *Ibid.*, 1960, 1715.