

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

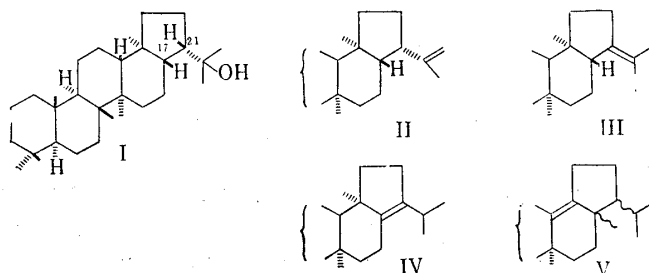
In the previous paper¹⁾, Kariyone and Ageta reported the isolation of a new triterpenoid, C₃₀H₅₀O, named diplopterol, m.p. 254.0~256.0°, *¹ $[\alpha]_D^{25} +44.5^\circ$ (c=1.00, CHCl₃), from a fern, *Diplopterygium glaucum* (HOULT.) NAKAI (*Gleichenia glauca* HOOKER, Gleicheniaceae). Now diplopterol 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.

$[\alpha]_D^{16} +56.3$, and hopene-a (III)⁴⁾ m.p. 179.0~181.0°, $[\alpha]_D^{16} +25.0^\circ$; 2) boiling with benzoyl chloride, hopene-I (IV),^{5,6)} m.p. 183.5~185.0°, $[\alpha]_D^{26} +49.0^\circ$; and 3) boiling diploptene with formic acid, hopene-II (V),⁶⁾ m.p. 197.0~198.5°, $[\alpha]_D^{20} +2.0^\circ$. The formation of hopene-II from diploptene seems to support the 17,21 *cis* system of diplopterol, comparing with the formation of heterolupene and olean-18-ene from α -lupene in the same condition.⁷⁾



Diplopterol is a rare example of the isolation of naturally occurring pentacyclic triterpenoid with no oxygen function on nucleus.

The authors are grateful to Dr. Kariyone, National Institute of Hygienic Sciences, for his kind encouragement, and also to Dr. Halsall, University of Oxford, for the donation of the authentic sample of hopene-I.

Shôwa College of Pharmacy,
3-577, Tsurumaki-chô,
Setagaya-ku, Tokyo

Hiroyuki Ageta (上田博之)
Kenji Iwata (岩田憲治)
Yoshiyuki Ôtake (大竹良幸)

December 25, 1962

5) K. Schaffner, L. Cagliotti, D. Arigoni, O. Jeger: *Helv. Chim. Acta*, **41**, 152 (1958).

6) H. Fazakerley, T.G. Halsall, E.R.H. Jones: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1877.

7) T.G. Halsall, E.R.H. Jones, R.E.H. Swayne: *Ibid.*, **1954**, 1902.

UDC 547.91:582.394

Fern Constituents: Fernene and Diploptene, Triterpenoid Hydrocarbons Isolated from *Dryopteris crassirhizoma* NAKAI

Two triterpenoid hydrocarbons were separated by chromatography from the methanol extract of the leaflets of *Dryopteris crassirhizoma* NAKAI (Aspidiaceae), distributed at Mt. Nyûgasa, Nagano. The less polar hydrocarbon (0.02% of the dried material), named fernene, $C_{80}H_{50}$, m.p. 170.0~171.0°,*¹, $[\alpha]_D^{16} -16.5^\circ$ ($c=0.79$, $CHCl_3$), (*Anal. Calcd.*: C, 87.73; H, 12.27. Found: C, 87.58; H, 12.39. M.W. 410 in mass analysis), shows a pink Liebermann reaction and a positive tetranitromethane test. Treatment of fernene with 6 v/v % or 15 v/v % H_2SO_4 in benzene-acetic acid afforded an isomer, isofernene, m.p. 184.0~185.0°, $[\alpha]_D^{16} +15.2^\circ$ ($c=1.05$, $CHCl_3$), infrared and nuclear magnetic resonance spectra of which showed that an original tri-substituted double bond had migrated to a tetra-substituted type.

*¹ All melting points are corrected.