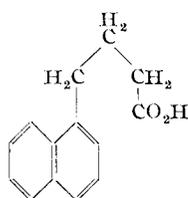


**124. Chang-Kong Chuang, Yao-Tseng Huang und Chi-Ming Ma:**  
**Synthetische Studien in der Sterin- und Sexualhormon-Gruppe,**  
**II. Mitteil.: Synthese eines 3-Keto-hexahydrochrysens.**

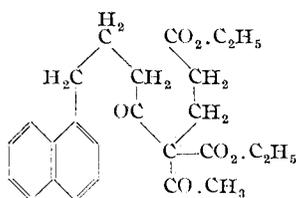
[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Schanghai.]

(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

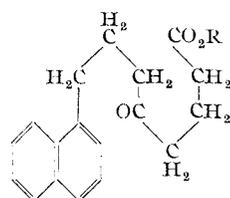
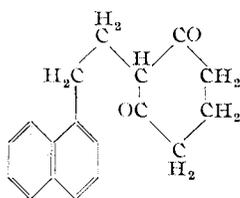
Unter Anwendung ähnlicher Verfahren, wie in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben, erhielten wir 5-Keto-8-[naphthyl-(1)]-octansäure (III, R = H) durch Kondensation des Chlorids der  $\gamma$ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (I) mit Natrium- $\alpha$ -acetyl-glutarsäure-äthylester und nachfolgender Hydrolyse des Keto-esters II. Die Kondensation verlief aber hier nicht so vollständig wie mit  $\gamma$ -[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure-chlorid (I. Mitteil.). Eine beträchtliche Menge der Säure I wurde unverändert wiedergewonnen. Der Keto-ester III (R = CH<sub>3</sub>) wurde in das Diketon IV übergeführt, das farblose Krystalle vom Schmp. 199—200° bildet, und dieses in 3-Keto-hexahydrochrysen (Va oder Vb), gelbliche Nadeln vom Schmp. 160—161°. Als zusätzliche Kontrolle der Konstitution wurde das Keton V nach Clemmensen reduziert und das erhaltene Öl mit Selen dehydriert, wobei Chrysen in guter Ausbeute entstand. Wie in der I. Mitteil. wurde der Ort der Doppelbindung bisher noch nicht bestimmt, jedoch darf eine zu den beiden Brücken-Kohlenstoffatomen konjugierte Lage entspr. Formel Va als die wahrscheinlichste gelten.



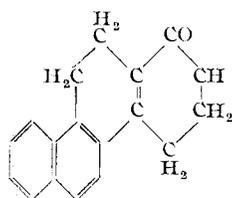
I.



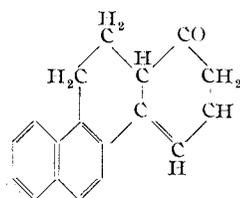
II.

III. R = H oder CH<sub>3</sub>.

IV



Va.



Vb.

Die Ausdehnung der Arbeit auf die Synthese von 7-Methoxy-3'-keto-3,4-dihydro-[cyclopenteno-1'.2':1.2-phenanthren]-Derivaten durch Kondensation von Acetylbernsteinsäure-äthylester mit  $\gamma$ -[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäurechlorid und mit  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -[6-methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäurechlorid hat interessante Ergebnisse gezeitigt und soll in einer folgenden Mitteilung beschrieben werden.

<sup>1)</sup> C. K. Chuang, Y. L. Tien and Y. T. Huang, B. **70**, 858 [1937].

### Beschreibung der Versuche.

5-Keto-8-[naphthyl-(1)]-octansäure (III, R = H).

$\gamma$ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (I) wurde durch Clemmensen-Reduktion von  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]-propionsäure nach dem Verfahren von Haworth<sup>2)</sup> erhalten; die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmp. 106—107°. 14.2 g davon wurden ins Chlorid verwandelt durch 1-stdg. Erhitzen mit 14.2 ccm Thionylchlorid in trockenem Chloroform unter Rückfluß und nachfolgendes Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüss. Reagenses unter vermindertem Druck. Die Lösung des Chlorids in trockenem Benzol wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung und Suspension von 17.8 g  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäure-äthylester und 1.8 g feingepulvertem Natrium in Benzol zugegeben. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei 0° und 16-stündigem bei Raumtemperatur wurde die Mischung 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, abkühlen gelassen und in Wasser eingerührt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Benzols blieben 22 g des rohen Esters II als Sirup. Durch Ansäuern der wässrig-alkalischen Flüssigkeit wurden 6.2 g unveränderte Säure I wiedergewonnen. Die gleichen Ergebnisse lieferte eine Wiederholung des Versuchs, bei der das Kondensationsgemisch 2 Stdn. in Eis, 28 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen und 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt wurde.

Der sirupöse Ester II (22 g) wurde 40 Stdn. mit 400 ccm 45-proz. Kalilauge und 40 ccm Alkohol geschüttelt; da noch viel öliges Ester vorhanden war, wurden noch 100 ccm Alkohol zugefügt und weitere 20 Stdn. geschüttelt. Die weitere Behandlung und Isolierung des Reaktionsproduktes erfolgte ebenso wie bei der 5-Keto-8-[6-methoxy-naphthyl-(1)]-octansäure in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> Die so erhaltene rohe Ketosäure erstarrte beim Aufbewahren in der Kälte allmählich zu einer leicht gelben Krystallmasse vom Schmp. 90—106°, die offensichtlich noch etwas unveränderte Säure I enthielt. Ausb. etwa 8 g. Da das Ausgangsmaterial in einer späteren Verarbeitungsstufe entfernt werden konnte, wurde die Rohsäure III (R = H) mit Diazomethan behandelt und der rohe Methylester direkt der unten beschriebenen Cyclisierung unterworfen.

$\beta$ -[Naphthyl-(1)]-äthyl-cyclohexan-dion-(2.6) (IV).

7.8 g des Roh-Methylesters III (R = CH<sub>3</sub>) in 60 ccm absol. Äther wurden bei Zimmertemperatur mit alkoholfreiem Natriumäthylat behandelt, welches aus 1.2 g Natrium und wenig Alkohol frisch bereitet worden war. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und dann mit Eis und Wasser zersetzt. Die alkalische Lösung wurde abgetrennt und mit frischem Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen lieferten noch 2.5 g unverändertes Material, das wahrscheinlich aus dem Methylester der  $\gamma$ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure oder einem Estergemisch bestand. Die alkalische Lösung ergab beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure feine Krystalle des Diketons IV, die in viel Äther aufgenommen wurden. Der Ätherauszug wurde getrocknet und zur Trockne verdunstet: Ausb. 4 g Krystalle

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London 1932, 1128.

die aus Alkohol zu farblosen Krystallen des reinen Diketons IV vom Schmp. 199—200° umgelöst wurden. Das Diketon ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, besser in Chloroform und leicht in heißem Alkohol. Es löst sich in starken Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Kohlendioxyd wieder gefällt werden. Mit alkohol. Ferrichlorid gibt es keine Färbung.

3.175, 3.881 mg Sbst.: 9.413, 11.512 mg CO<sub>2</sub>, 1.957, 2.277 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.17, H 6.81. Gef. C 80.86, 80.90, H 6.90, 6.57.

### 3-Keto-hexahydrochrysen (Va oder Vb).

0.9 g des Diketons IV wurden, wie in der I. Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben, mit Phosphorperoxyd in Benzol behandelt. Es entstanden 0.15 g einer neutralen Fraktion in Form eines dunkelbraunen viscosen Sirups, der allmählich teilweise erstarrte; 0.5 g unverändertes Diketon wurden wiedergewonnen. Versuche mit mehr Phosphorperoxyd und längerer Erhitzungsdauer hatten dasselbe Ergebnis. 0.45 g des neutralen Stoffs aus verschiedenen Versuchsansätzen ergaben nach wiederholter Umkrystallisation aus Benzol nur etwa 0.1 g reines Monoketon V (oder Vb) in gelben Nadeln, Schmp. 160—161°; ein beträchtlicher Teil krystallisierte nicht. Das Monoketon ist sehr leicht löslich in Benzol, nur mäßig in Äther und kaltem Methanol. Es entfärbt Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung und gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff einen roten Niederschlag. Durch Erhitzen mit überschüss. Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Methanol bildet sich das Oxim, das aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisiert und in einem auf 225° vorgeheizten Bade bei 235—236° schmilzt. Es löst sich schwer in heißem Alkohol, leichter in verd. Salzsäure.

3.490, 3.727 mg Sbst.: 11.189, 11.913 mg CO<sub>2</sub>, 2.095, 2.152 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.06, H 6.50. Gef. C 87.44, 87.17, H 6.72, 6.46.

### Umwandlung von 3-Keto-hexahydrochrysen in Chrysen.

0.05 g reines 3-Keto-hexahydrochrysen (Va oder Vb) wurden unter Rückfluß 20 Stdn. mit einem Gemisch von 3 g amalgamiertem Zink, 8 ccm konz. Salzsäure, 0.7 ccm Toluol und 0.3 ccm Alkohol erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet. Das verbliebene farblose dicke Öl wurde 10 Stdn. mit 0.5 g gepulvertem Selen auf 310—320° erhitzt, wobei das krystallinische Sublimat immer wieder in die Schmelze zurückgebracht wurde, um eine vollständige Dehydrierung sicherzustellen. Nach Aufnehmen in heißem Benzol und Entfernen des Lösungsmittels wog der feste Rückstand etwa 25 g; Schmp. 230—235°. Er wurde bei 250° über Natrium sublimiert und das weiße Sublimat aus Benzol umkrystallisiert. Ausb. 15 mg reines Chrysen; charakteristische Tafeln vom Schmp. 247°. Die Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol bildete aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 184° (Sudborough<sup>3)</sup> gibt 186° an).

Die vorliegende Arbeit war schon 1937 praktisch im wesentlichen abgeschlossen. Infolge der plötzlichen Schließung unseres Laboratoriums in

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **109**, 1344 [1916].

Schanghai hat sich die Veröffentlichung verzögert. Diese wurde uns nunmehr durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Dr. T. Chou, Direktor des Instituts de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Shanghai, ermöglicht. Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture dankt der eine von uns (Chuang) als Foundation Research Professor für finanzielle Unterstützung.

Schanghai, den 27. Januar 1939.

## 125. Kyosuke Tsuda und Zentaro Ichikawa: Über Sojabohnen-Saponin (V. Mitteil.\*).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 9. März 1939.)

H. Adkins und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben durch katalytische Hochdruckhydrierung mit Kupfer-Chrom-Oxyd verschiedene Säureester der Fettreihe in die zugehörigen primären Alkohole übergeführt. Diese Reaktion haben wir auf Triterpene übertragen mit den folgenden Ergebnissen.

Bei katalytischer Hochdruckhydrierung (150 Atm., 3 Stdn.) von Methylhederagenin,  $C_{31}H_{50}O_4$ , unter Anwendung eines Cu-Cr-Oxyd-Kontakts bei 250–260° wurde ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 185° in etwa 40-proz. Ausbeute erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_3$ , bildet ein Monoacetat vom Schmp. 172° und enthält eine Methoxygruppe. Zum Nachweis seiner Doppelbindung wurde das Monoacetat vom Schmp. 172° der Bromierung mit methylalkoholischem Brom und der Benzoesäure-Titration unterworfen. Es gab ein Monobromid vom Schmp. 217°,  $C_{32}H_{46}O_4Br$  und verbrauchte nach etwa 40 Stdn. 1 Atom Sauerstoff. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß die Verbindung  $C_{30}H_{48}O_3$  sich bei der Bromierung und der Benzoesäure-Titration wie Methylhederagenin<sup>2)</sup> verhält.

Erhitzt man  $C_{30}H_{48}O_3$  mit Kupferbronze<sup>3)</sup> und destilliert im Hochvakuum, so erhält man Krystalle vom Schmp. 205.5° (Monosemicarbazon, Schmp. 221°); sie wurden mit Methylhedragon<sup>3)</sup>, das man durch Dehydrierung von Methylhederagenin mit Kupferbronze erhalten kann, durch direkten Vergleich identifiziert.

Bei der Hydrierung ist keine Reduktion der Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe erfolgt, dagegen wurde eine Oxymethylgruppe entfernt. Das Reduktionsprodukt stellt also Des-oxymethylhederagenin-methylester (I. R = H, R' = (H)OH, R'' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) dar.

Soja-Sapogenol B<sup>4)</sup>,  $C_{30}H_{50}O_3$ , wurde nun in analoger Weise katalytisch hydriert. Als Reduktionsprodukt wurden Krystalle,  $C_{29}H_{48}O_2$ , vom

\*) IV. Mitteil.: B. 71, 1604 [1938].

<sup>1)</sup> Reactions of Hydrogen with organic Compounds over Copper-Chromium-Oxide and Nickel Catalysts [1937]; vergl. dazu W. Kimura, T. Omura u. H. Taniguchi, B. 71, 2686 [1938].

<sup>2)</sup> Z. Kitasato, Acta phytochim. 6, 203 [1932].

<sup>3)</sup> B. 71, 1604 [1938].

<sup>4)</sup> B. 70, 2083 [1937].