

161. Zur Kenntnis der Triterpene.

(71. Mitteilung¹⁾).Versuche zur Umwandlung der Chinovasäure in sauerstoff-
ärmere Triterpen-Derivate

von L. Ruzicka und A. Marxer.

(1. XI. 42.)

Vor einigen Jahren haben wir²⁾ in der Chinovasäure, die von dem *Wieland'schen* Arbeitskreis eingehend bearbeitet wird³⁾, eine Doppelbindung und dadurch das Vorliegen eines pentacyclischen Systems nachgewiesen²⁾.

In der Folge beschäftigten wir uns mit Versuchen zur Überführung der Chinovasäure in sauerstoffärmere Derivate, worüber wir jetzt berichten wollen. Der Zweck dieser Arbeitsrichtung war, zu einer Verbindung zu gelangen, die sich vielleicht mit einer anderen natürlichen Triterpenverbindung oder einem Umwandlungsprodukt einer solchen als identisch erweisen könnte. In mehreren analogen Fällen⁴⁾ haben wir uns bei der Umwandlung einer Carboxylgruppe in eine Methylgruppe der Hydrierung des Säurechlorides zum Aldehyd nach *Rosenmund* und der nachherigen Behandlung des Semicarbazons nach *Wolff-Kishner* bedient. Bei der Übertragung dieser Methode auf die Chinovasäure sind wir auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen. Wird nämlich das schon früher bekannte, und von uns nach einer einfacheren Methode dargestellte Acetyl-chinovasäuredichlorid bei verschiedenen Temperaturen der Reduktion nach *Rosenmund* unterworfen, so erhält man⁵⁾ statt des zu erwartenden Acetoxydialdehyds einen Acetoxy-nor-monoaldehyd der Zusammensetzung $C_{31}H_{46}O_3$, der durch Reduktion nur einer Säurechloridgruppe und gleichzeitige Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden ist. Dabei wird eine zweite Doppelbindung in die Molekel eingeführt und zwar konjugiert zur ersten. Die beiden Doppelbindungen des nach Verseifung der Acetylgruppe erhaltenen Nor-chinovadienolals⁶⁾ müssen auf zwei verschiedene Ringe verteilt sein, da die Sub-

¹⁾ 70. Mitt. Helv. **25**, 1409 (1942).

²⁾ *Ruzicka* und *Prelog*, Helv. **20**, 1570 (1937).

³⁾ 8. Mitt. *Schmitt* und *Wieland*, A. **542**, 258 (1939).

⁴⁾ s. die Zusammenstellung in Helv. **23**, 144 (1940).

⁵⁾ Bei kürzerer Reaktionsdauer, bzw. tieferer Reaktionstemperatur erhält man eine Säure. Nach der Veresterung mit Diazomethan konnte sie mit dem Acetyl-brenzchinovadiensäure-methylester identifiziert werden.

⁶⁾ Zur eindeutigen Bezeichnung dieses und gewisser anderer Umwandlungsprodukte möchten wir eine rationelle Nomenklatur benützen, die sich auf die Benennung „Chinovenol-disäure“ für Chinovasäure stützt. Danach wäre Brenz-chinovasäure als „Nor-chinovenol-säure“ zu bezeichnen.

stanz eine Absorptionsbande im U.V. mit einem Maximum bei $245\text{ m}\mu$ und $\log \varepsilon = 4,1$ zeigt. Sie gibt ein gut krystallisiertes Semicarbazon, das nach *Wolff-Kishner* mit Natriumäthylat auf 200° im Einschlussrohr erhitzt wurde. Dabei erhielten wir ein Gemisch von drei verschiedenen Verbindungen, die durch systematische chromatographische Trennung gereinigt werden konnten¹⁾. Die im experimentellen Teil erwähnten zwei verschiedenen Benzol-Eluate 3a/b und 7c/e erwiesen sich als isomere Oxyverbindungen $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ mit zwei Doppelbindungen und zeigen analog der Brenz-chinovasäure eine negative Drehung. Es handelt sich also wohl um zwei isomere Nor-chinova-dienole. Das Produkt 3a/b (Smp. $197\text{--}199^\circ$) bildet ein Acetyl-Derivat (Smp. 187°) und zeigt eine Absorptionsbande im U.V. mit einem Maximum bei $245\text{ m}\mu$ und $\log \varepsilon = 4,1$. Eine der zwei konjugierten Doppelbindungen konnte in Eisessig-Essigester-Lösung katalytisch mit Platin hydriert werden. Das Hydrierungsprodukt, in welchem die charakteristische Absorptionsbande verschwunden ist, dreht noch stärker negativ als das zweifach ungesättigte Ausgangs-Dienol und gibt mit Tetranitromethan nur eine Gelbfärbung, während das Dienol dabei eine Braunfärbung zeigt. Das zweite Benzol-Eluat 7c/e vom Smp. 88° ist ein isomeres Nor-chinova-dienol und gibt ein bei $152\text{--}155^\circ$ schmelzendes Acetat. Die Isomerie scheint auf einem Unterschied in der Lage der Doppelbindungen zu beruhen, die auch in diesem Falle auf zwei verschiedene Ringe verteilt sein müssen, denn das Absorptionsmaximum im U.V. liegt gleichfalls bei $245\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,1$. Zum Unterschied vom Dienol 3a/b konnte das zweite Isomere katalytisch nicht hydriert werden.

Es wurde noch in geringer Menge eine dritte Verbindung (Chromatogramm 6b) isoliert, die bei 166° schmilzt, der Analyse nach ein Nor-chinovadien-diol vorstellt, nur schwer zu reinigen war, und daher noch nicht genauer untersucht werden konnte.

Die, vom Standpunkt der beabsichtigten Umwandlung der Chinovasäure in ein bekanntes Triterpen, negativen Resultate dieser Reaktionsreihe veranlassten uns, analoge Versuche auch mit Novasäure zu unternehmen, weil hier das leicht abspaltbare Carboxyl der Chinovasäure mit dem Hydroxyl lactonisiert und daher fest gebunden ist. Nach der Umwandlung des freien Carboxyls der Novasäure in eine Methylgruppe beabsichtigten wir, den Lactonring aufzuspalten und dann die Reduktionsoperation mit der zweiten Carboxylgruppe zu wiederholen.

Novasäure liess sich nach *Rosenmund* erwartungsgemäss glatt zum Nova-aldehyd reduzieren, dessen Semicarbazon nach *Wolff-Kishner* ein neutrales Produkt $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ lieferte, in welchem das ursprüngliche Carboxyl als Methyl vorliegt, die Lactongruppe aber unverändert blieb. Novasäure, die diesem neutralen Lacton entsprechende Lactonsäure, ist

¹⁾ Näheres im experimentellen Teil.

dagegen mit 3-n. alkoholischer Kalilauge unter Wasserabspaltung zur Anhydro-chinovasäure aufspaltbar. Das von uns erhaltene neutrale Lacton vom Smp. 150—153° muss entweder unter den Bedingungen der Reaktion eine nicht genauer aufgeklärte Umgestaltung erlitten haben, oder aber die Überführung der Novasäure in Anhydro-chinovasäure wird durch die Anwesenheit der anderen Carboxylgruppe stark erleichtert. Beim Übergang der Novasäure ($\alpha_D = +123^\circ$) zu Anhydro-chinovasäure ($\alpha_D = +294^\circ$) wird ein starkes Ansteigen der Drehung beobachtet, welches durch die Entfernung des Asymmetriezentrums am Kohlenstoffatom 2 des hydrierten Picengerüsts oder durch eine noch nicht aufgeklärte Umlagerung in der Molekel bedingt wird. Ein noch stärkeres Ansteigen der spezifischen Drehung stellten wir beim neutralen Lacton fest; diese Beobachtungen könnten zur Vermutung einer ähnlichen Umwandlung in beiden Fällen führen.

Eine andere Versuchsreihe beschäftigte sich mit der Ortsbestimmung des einen Carboxyls der Chinovasäure. *Wieland* glaubte früher¹⁾, auf oxydativem Wege den Beweis erbracht zu haben, dass das Carboxyl der Brenz-chinovasäure sekundär gebunden sei. In der neuesten Abhandlung²⁾ wird dagegen die tertiäre Bindung dieses Carboxyls gefolgert.

Wir versuchten daher, unter Benützung der Dehydrierungsmethodik, eine unabhängige Entscheidung zu treffen. Aus Acetyl-brenz-chinovasäure wurde das Säurechlorid dargestellt. Durch Reduzieren desselben nach *Rosenmund* entstand der Acetyl-brenz-chinovaldehyd (Acetat des Nor-chinovenolals), der bei der Reduktion seines Semicarbazons nach *Wolff-Kishner* in sehr guter Ausbeute das erwartete Nor-chinovenol (Smp. 86—90°, $\alpha_D = -84^\circ$) lieferte. Die aus der Carboxylgruppe entstandene Methylgruppe sollte nun bei der Dehydrierung in Form eines Trimethyl-picens fassbar sein, wenn sie sekundär gebunden wäre. Die Dehydrierung des Nor-chinovenols lieferte in ziemlich befriedigender Ausbeute (10%) ein Picen, das nach wiederholtem Sublimieren und Umkrystallisieren bei 308—310° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem 1,8-Dimethyl-picen (Smp. 306°), liegt bei 300°, jener mit synthetischem 1,2,8-Trimethyl-picen³⁾ (Smp. 308—309°) zeigte dagegen keine Erniedrigung. Der Identitätsbeweis konnte ferner noch durch die Feststellung praktisch vollständig übereinstimmender Absorptionsspektren im U.V. (Fig. A) bekräftigt werden.

Die Isolierung des durch eine Retropinakinoliumlagerung entstandenen 1,2,8-Trimethyl-picens, führt zu zwei Schlussfolgerungen. Die

¹⁾ *Wieland, Schmitt und Hrubesch, A. 539, 219 (1939).*

²⁾ *Schmitt und Wieland, A. 542, 258 (1939).*

³⁾ *Ruzicka und Hoffmann, Helv. 22, 126 (1939).*

eine ist die Anwesenheit von zwei Methylgruppen am Kohlenstoff 1, die zweite ist die Annahme einer tertiären Bindung des Carboxyls in der Brenz-chinovasäure. Eine sekundäre Lagerung des Carboxyls würde bei der Dehydrierung des Nor-chinovenols das Entstehen eines 1,8,x-Trimethyl- bzw. eines 1,2,8,x-Tetramethyl-picens¹⁾ bedingen.

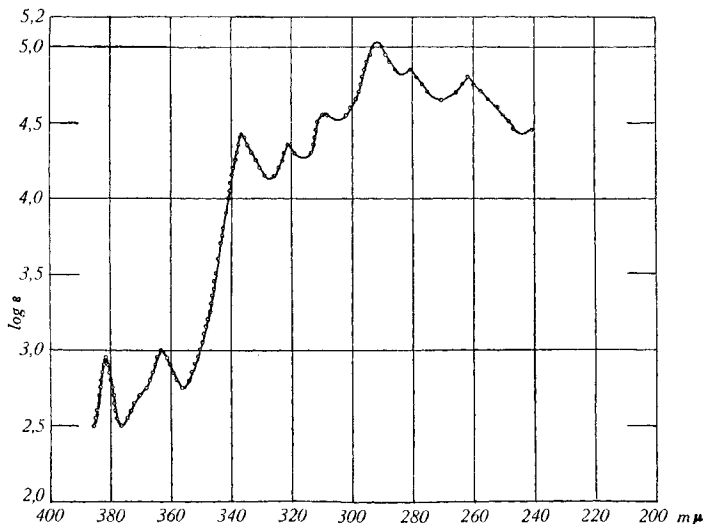


Fig. A²⁾.

U.V.-Absorptionsspektrum von 1,2,8-Trimethyl-picen aus Nor-chinovenol und von synthetischem 1,2,8-Trimethyl-picen.

Die bei der Dehydrierung verschiedener pentacyclischer Triterpene gewonnene Picenfraktion kann nach unseren Erfahrungen nur dann mühelos bis zum Smp. 306° des reinen 1,8-Dimethyl-picens gebracht werden, wenn in der Stellung 1 neben der einen Methylgruppe eine sauerstoffhaltige Gruppe (CHO im Gypsogenin, CH₂OH im Hederagenin) vorhanden ist, die als solche bei der Dehydrierung abgespalten wird und daher eine Retropinakolin-Umlagerung ausschliesst. 2-Oxy-triterpene mit zwei Methylgruppen in Stellung 1 (wie die Amyrine, Oleanolsäure u. a.) liefern dagegen ein nur schwer über den Smp. von 300° hinaus zu reinigendes Picen-präparat. So gelang es weder *Wieland*, *Hartmann* und *Dietrich*³⁾ noch uns, die bei der

¹⁾ Die zweite Schlussfolgerung hat nachträglich durch die in unserem Laboratorium festgestellte Eliminierung einer sekundär gebundenen Methylgruppe in einem analogen Fall an Bedeutung verloren. Bei der Dehydrierung von Methyl-dehydro-β-amyren konnte nämlich statt des zu erwartenden 1,5,8-Trimethyl-picens nur das 1,8-Dimethyl-picen isoliert werden. Vgl. Diss. *M. Winter*, E.T.H. Zürich, 1942.

²⁾ Die Absorptionsspektren wurden in Dioxan (nach dem sog. „Picenprogramm“) aufgenommen.

³⁾ A. 522, 191 (1936).

Dehydrierung der Chinovasäure gewonnene Picen-Fraktion über einen Schmelzpunkt von 300° zu bringen. Wir haben vergleichsweise den Schmelzpunkt eines Gemisches gleicher Teile von synthetischem 1,8-Dimethyl-picen und synthetischem 1,2,8-Trimethyl-picen bestimmt, und ihn bei 300° gefunden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beim Dehydrierungs-picen aus Chinovasäure und anderen im Ring A gleich gebauten Triterpenverbindungen ein solches Gemisch vorliegt.

Abschliessend berichten wir noch über Versuche, die in der Absicht begonnen wurden, den der Chinovasäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, das Chinoven, herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Chinovasäure-dimethylester mit Chromsäure zu dem noch unbekanntem Chinovenon-disäure-dimethylester oxydiert. Das Semicarbazon letzterer Verbindung lieferte bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* die gesuchte Chinoven-disäure. Es gelang leider nicht, aus dieser in allen organischen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslichen Säure das Säurechlorid in krystallisiertem Zustand zu erhalten. Die mit dem amorphen Säurechlorid durchgeführten Reduktionsversuche nach *Rosenmund* verliefen ergebnislos.

Experimenteller Teil¹⁾.

Acetyl-chinovasäure-dichlorid.

3 g Acetyl-chinovasäure werden 3 Stunden lang mit einem Gemisch von 20 g Thionylchlorid und 20 cm³ Hexan gekocht und 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus Hexan erhält man Krystalle, die bei 193—194° schmelzen.

3,725 mg Subst.	gaben 9,28 mg CO ₂ und 2,739 mg H ₂ O	
8,444 mg Subst.	gaben 4,360 mg AgCl	
C ₃₂ H ₄₆ O ₄ Cl ₂	Ber. C 67,95	H 8,20 Cl 12,54%
	Gef. „ 67,99	„ 8,23 „ 12,77%

Reduktion des Dichlorids nach *Rosenmund*.

a) 6 Stunden bei 85°. 1 g Substanz in 10 cm³ Benzol wurden während 6 Stunden bei 85° mit 1 g Platin-Katalysator und einem starken Wasserstoffstrom reduziert. Nach dieser Zeit waren 70% der theoretischen Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Es wurde in Äther aufgenommen und in saure und neutrale Anteile getrennt. Nach dem Ansäuern des Laugeauszuges konnten keine sauren Teile isoliert werden. Der Neutralteil, der 710 mg wog, wurde aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Blättchen, die bei 162—164° schmelzen.

3,757 mg Subst.	gaben 11,008 mg CO ₂ und 3,405 mg H ₂ O	
C ₃₁ H ₄₆ O ₃	Ber. C 79,86	H 9,94%
	Gef. „ 79,96	„ 10,14%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Es liegt das acetylierte Nor-chinova-dienolal vor.

b) 2 Stunden bei 85°. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wurde die Reaktion nach 2 Stunden unterbrochen, nach welcher Zeit 45 % Chlorwasserstoff abgespalten waren. Das vom Katalysator und Lösungsmittel befreite Produkt wurde wiederum in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das überschüssige Säurechlorid war danach nicht hydrolysiert. Das getrocknete Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und über Aluminiumoxyd filtriert, wobei 290 mg Substanz ins Filtrat gingen. Der Rest liess sich erst mit Methanol-Eisessig-Mischung (10 : 1) ablösen (350 mg). Der im Benzol-Eluat enthaltene Neutralteil erwies sich als identisch mit dem acetylierten Nor-chinova-dienolal. Die durch Methanol-Eisessig eluierte Säure krystallisierte nach Acetylierung und Veresterung mit Diazomethan in grossen Blättchen, die bei 175—177° schmelzen. Mit Acetyl-nor-chinova-dienolsäure-methylester vermischt, wird keine Schmelzpunktserniedrigung festgestellt.

3,670 mg Subst. gaben 10,428 mg CO₂ und 3,213 mg H₂O

$C_{32}H_{48}O_4$ Ber. C 77,37 H 9,74%
Gef. „ 77,54 „ 9,80%

$[\alpha]_D = -45,5^\circ$ (c = 1,01 in Chloroform)

Für Acetyl-nor-chinova-dienolsäure-methylester¹⁾ finden wir

$[\alpha]_D = -40^\circ$ (c = 1,07 in Chloroform)

c) 10 Stunden bei 15°. Nach 10 Stunden waren 50% der theoretischen Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes konnten nur 520 mg des reinen Acetyl-nor-chinova-dienolsäure-methylesters erhalten werden.

Semicarbazon des Nor-chinova-dienolals. Das in üblicher Weise gewonnene Semicarbazon wird aus Chloroform-Methanol und dann aus Chloroform-Essigester umgelöst. Feine Nadeln vom Smp. 275—276°.

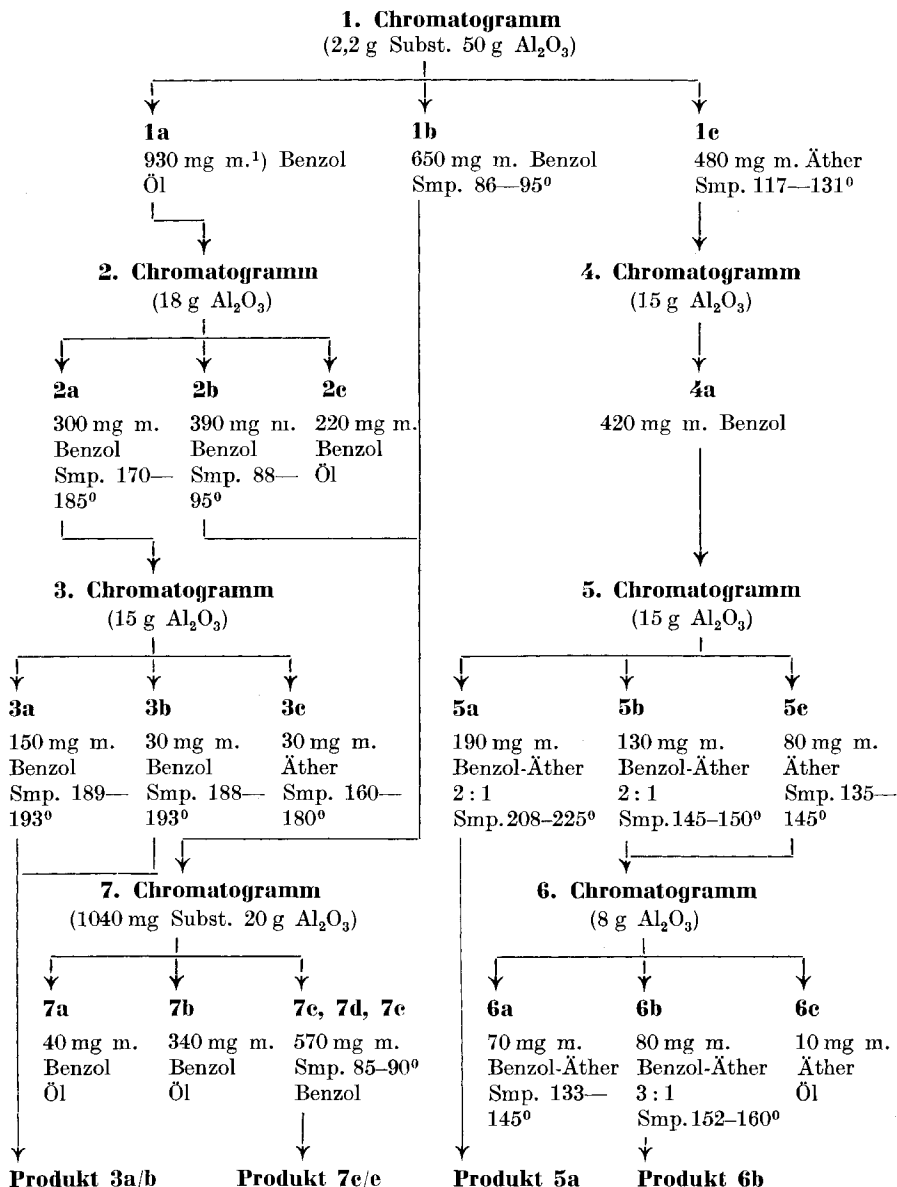
2,838 mg Subst. gaben 0,206 cm³ N₂ (20°, 727 mm)

$C_{32}H_{49}O_3N_3$ N 8,02 N 8,08%

Reduktion des Nor-chinova-dienolal-semicarbazons nach Wolff-Kishner.

In zwei Ansätzen wurden 2,7 g Semicarbazon mit 54 cm³ Alkoholat-Lösung aus 2,7 g Natrium und 55 cm³ absolutem Alkohol während 20 Stunden auf 200° erhitzt. Der Inhalt der Einschlussröhre wird in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Äther ausgezogen. Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge gab nur sehr wenig saure Produkte. Der Neutralteil (2,2 g) wird nach folgendem Schema chromatographisch getrennt.

¹⁾ Nach Wieland und Schlenk, A. 539, 261 (1939), zeigt Brenz-chinova-diensäure (Nor-chinova-dienolsäure) $[\alpha]_D = -41,6^\circ$ (Chloroform).



Produkt 3a/b. Nor-chinova-dienol. 3a und 3b werden vereinigt und mehrmals aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt steigt auf 197—199°.

3,872 mg Subst. gaben 12,031 mg CO₂ und 3,897 mg H₂O

C₂₉H₄₆O Ber. C 84,81 H 11,29%
Gef. „ 84,79 „ 11,26%

[α]_D = -55° (c = 1,0 in Chloroform)

¹⁾ „m“ in dieser Beschreibung bedeutet: mit.

Acetat. 42 mg Substanz werden in 3,5 cm³ Pyridin mit 3,5 cm³ Acetanhydrid wie üblich acetyliert. Aus Methanol erhält man Blättchen, die bei 187—188° schmelzen, und mit Tetranitromethan eine Braunfärbung geben.

3,898 mg Subst. gaben 11,734 mg CO₂ und 3,846 mg H₂O
 $C_{31}H_{48}O_2$ Ber. C 82,24 H 10,70%
 Gef. „ 82,15 „ 11,04%

Hydrierung von Produkt 3a/b. 42 mg Substanz wurden mit 5 cm³ Eisessig und 4 cm³ Essigester zu 40 mg vorhydriertem Platin-oxyd gegeben. Es wurde die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff festgestellt. Filzige Nadelchen aus Methanol-Wasser, die bei 159—160° schmelzen und eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan zeigen.

4,190 mg Subst. gaben 12,944 mg CO₂ und 4,371 mg H₂O
 $C_{29}H_{48}O$ Ber. C 84,40 H 11,73%
 Gef. „ 84,31 „ 11,67%
 $[\alpha]_D = -66^\circ$ (c = 0,80 in Chloroform)

Produkt 7c/e. Isomeres Nor-chinova-dienol. Feine seidige Nadeln aus Methanol-Wasser, die bei 88—90° schmelzen und am Licht langsam gelb werden.

4,000 mg Subst. gaben 12,434 mg CO₂ und 4,138 mg H₂O
 $C_{29}H_{46}O$ Ber. C 84,81 H 11,29%
 Gef. „ 84,83 „ 11,55%
 $[\alpha]_D = -31^\circ$ (c = 1,01 in Chloroform)

Acetat. Blättchen aus Methanol vom Smp. 152—155°.

3,672 mg Subst. gaben 11,070 mg CO₂ und 3,488 mg H₂O
 $C_{31}H_{48}O_2$ Ber. C 82,24 H 10,69%
 Gef. „ 82,27 „ 10,63%
 $[\alpha]_D = -34,8^\circ$ (c = 0,976 in Chloroform)

Beim Hydrierungsversuch konnte nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Produkt 6b. Nor-chinova-diendiol. Nach 7-maligem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser erhält man Krystalle, die bei 166—169° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem etwas tiefer schmelzenden Dihydro-Produkt vom Smp. 159—160° gab eine Erniedrigung von ca. 30°.

4,130 mg Subst. gaben 12,315 mg CO₂ und 3,993 mg H₂O
 $C_{29}H_{46}O_2$ Ber. C 81,63 H 10,87%
 Gef. „ 81,37 „ 10,81%

Novasäure-chlorid.

1 g Novasäure wird mit 10 g Thionylchlorid über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann im Vakuum zur Trockne verdunstet. Nadeln aus Hexan, die bei 209—212° unter Zersetzung schmelzen.

3,724 mg Subst. gaben 10,108 mg CO₂ und 2,943 mg H₂O
 7,840 mg Subst. gaben 2,312 mg AgCl
 $C_{30}H_{43}O_3Cl$ Ber. C 73,97 H 8,90 Cl 7,28%
 Gef. „ 74,07 „ 8,84 „ 7,30%

Reduktion von Novasäure-chlorid zum Nova-aldehyd
nach *Rosenmund*.

500 mg Chlorid werden mit 500 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in siedendem Xylol mit Wasserstoff während $\frac{1}{2}$ Stunde reduziert. Die Titration der vorgelegten Kalilauge ergab 75% der theoretisch berechneten Menge Chlorwasserstoff. Das Reaktionsprodukt war uneinheitlich und wurde daher in Pentanlösung über 15 g Aluminiumoxyd filtriert. Die Pentanfraktion wog 250 mg. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt von 130° auf $197\text{--}201^{\circ}$.

Nova-aldehyd-semicarbazon. Das rohe Reduktionsprodukt wird wie üblich mit Semicarbazid-acetat umgesetzt. Die Substanz wird in Petroläther gelöst und durch 15 g Aluminiumoxyd filtriert. Mit Benzol und Äther konnten alle Nebenprodukte entfernt werden, während das Semicarbazon erst mit Essigester eluiert wird. Dünne Stäbchen vom Smp. $256\text{--}258^{\circ}$.

3,521 mg Subst. gaben 9,426 mg CO_2 und 2,836 mg H_2O
10,429 mg Subst. gaben $0,786\text{ cm}^3$ N_2 (21° , 724 mm)
 $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. C 73,04 H 9,30 N 8,24%
Gef. „ 73,05 „ 9,01 „ 8,34%

Reduktion des Semicarbazons nach *Wolff-Kishner*. 700 mg Substanz werden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 cm^3 absolutem Alkohol und 3 g Hydrazinhydrat während 80 Stunden auf $185\text{--}200^{\circ}$ erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung konnten nur Neutralprodukte (610 mg) erhalten werden. Nach der chromatographischen Methode erwies sich die Substanz als ziemlich einheitlich. Sie wurde aus verdünntem Methanol umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert. Nadeln, die bei $157\text{--}160^{\circ}$ schmelzen.

2,916 mg Subst. gaben 8,797 mg CO_2 und 2,790 mg H_2O
 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ Ber. C 82,13 H 10,57%
Gef. „ 82,33 „ 10,71%
 $[\alpha]_{\text{D}} = +398^{\circ}$ ($c = 0,882$ in Chloroform)

Versuche zur Aufspaltung des Lactons. a) 170 mg des Rohproduktes werden während 3 Stunden mit 3-n. methanolischer Kalilauge auf $175\text{--}180^{\circ}$ im Einschlussrohr erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnte aus der alkalischen Lösung quantitativ das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

b) 70 mg Lacton werden mit 10 cm^3 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig während 3 Stunden im Einschlussrohr auf 120° erhitzt. Bei der Aufarbeitung konnten wiederum keine sauren Anteile gefunden werden, und der Neutralteil enthielt in geringer Menge das unveränderte Ausgangsmaterial.

Nor-chinovenol.

Acetyl-brenz-chinovasäure-chlorid. 10 g Acetyl-brenz-chinovasäure werden, mit 20 g Thionylchlorid versetzt, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann im Vakuum verdunstet. Aus Hexan Krystalle, die bei $160\text{--}163^{\circ}$ schmelzen.

3,560 mg Subst. gaben 9,653 mg CO_2 und 3,029 mg H_2O
9,290 mg Subst. gaben 2,628 mg AgCl
 $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Cl}$ Ber. C 74,00 H 9,52 Cl 7,00%
Gef. „ 74,00 „ 9,52 „ 7,05%

Reduktion von Acetyl-brenz-chinovasäure-chlorid zum Acetyl-nor-chinovenolal. 1 g Säurechlorid wird in 20 cm³ absolutem Xylol nach Zugabe von 700 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator im Wasserstoffstrom 1 Stunde auf 150° erhitzt. Es werden während dieser Zeit 85 % des berechneten Chlorwasserstoffs abgespalten. Der Rohaldehyd wird aus Hexan umkrystallisiert. Derbe Krystalle vom Smp. 170—173°.

3,212 mg Subst. gaben 9,36 mg CO₂ und 2,94 mg H₂O
 $C_{31}H_{48}O_3$ Ber. C 79,43 H 10,30%
 Gef. „ 79,47 „ 10,24%

Semicarbazon. Das in üblicher Weise gewonnene Semicarbazon ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, es kann aus viel Chloroform-Essigester umkrystallisiert werden. Smp. 271—273°.

5,609 mg Subst. gaben 0,393 cm³ N₂ (18°, 723 mm)
 $C_{32}H_{51}O_3N_3$ Ber. N 7,99 Gef. N 7,82%

Reduktion des Semicarbazons nach *Wolff-Kishner* zum Nor-chinovenol. 4 g Semicarbazon werden mit einer Lösung von 4 g Natrium in 80 cm³ absolutem Alkohol unter Zusatz von 8 cm³ Hydrazinhydrat in 2 Ansätzen während 16 Stunden auf 200° im Einschlussrohr erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man feine Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 86—90° schmelzen.

3,715 mg Subst. gaben 11,503 mg CO₂ und 3,960 mg H₂O
 $C_{29}H_{48}O$ Ber. C 84,40 H 11,73%
 Gef. „ 84,50 „ 11,93%
 $[\alpha]_D = -84^\circ$ (c = 1,0 in Chloroform)

Acetat. Mit Acetanhydrid-Pyridin wie üblich behandelt. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 167—169°.

3,489 mg Subst. gaben 10,45 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O
 $C_{31}H_{50}O_2$ Ber. C 81,88 H 11,08%
 Gef. „ 81,68 „ 11,13%
 $[\alpha]_D = -66^\circ$ (c = 1,00 in Chloroform)

Dehydrierung von Nor-chinovenol.

3,5 g Nor-chinovenol und 5 g Selen werden während 12 Stunden auf 340° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die gesamte Substanz in den oberen Teil des Rohres sublimiert. Es wird daher das Gefäß geöffnet und die Substanz hinuntergespült. Dann wird noch weitere 36 Stunden auf 345° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand erschöpfend mit Benzol ausgekocht und die Lösung zur Trockne verdampft. Das erhaltene Produkt wird im *Sohlet* mit 200 cm³ Benzin (Sdp. 70—80°) extrahiert, bis die Auszüge nicht mehr gefärbt sind. Der in Benzin unlösliche Rückstand wird nun zur Entfernung von eventuell vorhandenen phenolischen Verbindungen mit 75 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 2½ Stunden gekocht. Durch Ansäuern der methanolischen Lösung wird eine beträchtliche Fällung erhalten, aus der jedoch kein Oxypicen isoliert werden konnte. Der Extraktions-

rückstand wird nun in heissem Xylol gelöst und dann durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd filtriert. Mit Xylol werden zwei Fraktionen abgetrennt, zusammen 300 mg. Sie schmelzen nach 6-maligem Umkrystallisieren und wiederholtem Sublimieren im Hochvakuum bei 250° Blocktemperatur scharf bei 308—310°.

3,347; 3,509 mg Subst. gaben 11,50; 12,05 mg CO₂ und 1,79; 1,95 mg H₂O

C ₂₄ H ₁₈	Ber. C 94,08	H 5,92%
C ₂₅ H ₂₀	Ber. „ 93,71	„ 6,29%
	Gef. „ 93,77; 93,71	„ 5,98; 6,22%

Es liegt nach der Mischprobe das 1,2,8-Trimethyl-picen vor.

Chinovenon-disäure-dimethylester.

500 mg Chinovasäure-dimethylester in 20 cm³ Eisessig wurden mit einer Lösung von 100 mg Chromtrioxyd in einigen Tropfen Wasser und 15 cm³ Eisessig über Nacht stehen gelassen, und dann der Überschuss der Chromsäure durch Zusatz von Methanol zerstört. Nach dem Verdampfen im Vakuum zur Trockne wurde der Rückstand mit Salzsäure und Äther in Lösung gebracht und die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen. Der fast quantitativ erhaltene Neutralteil wurde mehrmals aus wässrigem Methanol umkrystallisiert und schmolz bei 149—150°.

3,785 mg Subst. gaben 10,410 mg CO₂ und 3,221 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₈ O ₅	Ber. C 74,96	H 9,44%
	Gef. „ 75,06	„ 9,52%

Semicarbazon. 150 mg Substanz wurden mit alkoholischer Semicarbazid-acetat-Lösung 1 Stunde gekocht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Es war schwierig, das Semicarbazon in krystallisierter Form zu erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester-Hexan gelangte man schliesslich zu feinen Nadeln vom Smp. 175—180° (sintert schon von ungefähr 150° ab).

3,686 mg Subst. gaben 9,446 mg CO₂ und 2,972 mg H₂O

3,831 mg Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C ₃₃ H ₅₁ O ₅ N ₃	Ber. C 69,56	H 9,02	N 7,38%
	Gef. „ 69,94	„ 9,02	„ 7,53%

Reduktion nach *Wolff-Kishner*. 2,5 g rohes Semicarbazon wurden in einer Lösung von 2,5 g Natrium in 50 cm³ absolutem Alkohol 20 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches fiel eine in organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Säure aus. Die Reinigung geschah daher durch Auflösen der Substanz in Natronlauge und Eingiessen in 15-proz. Salzsäure. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Chloroform-Eisessig weiter gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 310—314°.

3,670 mg Subst. gaben 10,292 mg CO₂ und 3,203 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₆ O ₄	Ber. C 76,55	H 9,85%
	Gef. „ 76,53	„ 9,77%

Die Analysen wurden von *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

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