

Noch stärker steigt die Absorptionsgeschwindigkeit in Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumglykokollat mit der Konzentration an (Fig. 9), was wiederum auf eine mit der Blasenabsorption verbundene Reaktion schliessen lässt.

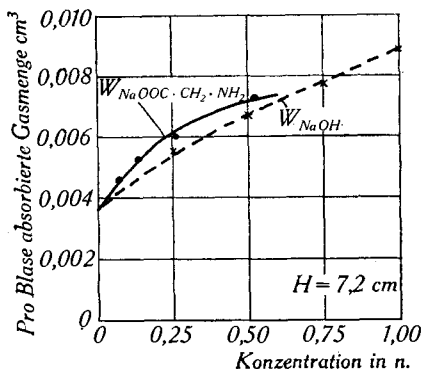


Fig. 9.

Absorption von Kohlendioxyd in Natriumhydroxyd- und Natriumglykokollatlösungen.

Demnach sind für die Güte der blasenförmigen Absorption von reinen Gasen die Blasengrösse, die Gaslöslichkeit und die Geschwindigkeit einer eventuellen Reaktion ausschlaggebend.

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

141. Zur Kenntnis der Triterpene.

(107. Mitteilung¹⁾).

Über die Lage der zweiten Hydroxylgruppe im Manila-diol

von O. Jeger, Cl. Nisoli und L. Ruzicka.

(25. V. 46.)

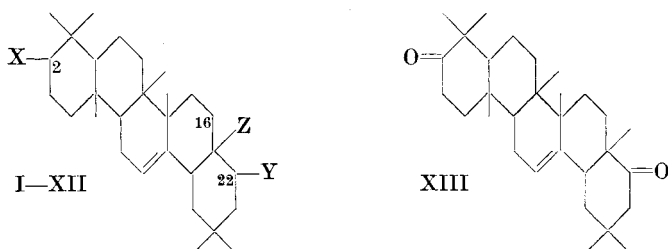
In der vorangehenden Abhandlung haben wir bewiesen, dass dem Manila-diol $C_{30}H_{50}O_2$ die Struktur eines Oxy- β -amyrins mit unbekannter Lage eines Hydroxyls zukommt¹⁾. Um die Lage dieser Gruppe zu bestimmen, haben wir nun versucht, das Manila-diol mit einer anderen Dioxy-Verbindung der β -Amyrin-Reihe — der Echino-

¹⁾ 106. Mitt., Helv. **29**, 1124 (1943).

cystsäure (I)¹⁾²⁾ — experimentell zu verknüpfen³⁾, indem wir die Carboxyl-Gruppe der Diacetyl-echinocystsäure (II) auf zwei Wegen (A und B) in die Methyl-Gruppe übergeführt haben.

A.⁴⁾ Das Diacetyl-echinocystsäure-chlorid (III) lieferte mit Methylmercaptan den Thiol-methylester (IV), welcher bei der reduktiven Entschwefelung mit *Raney*-Nickel in das Triol-diacetat (V) überging. Die Umsetzung des Alkohols V in das Tosylat IX musste im Einschlussrohr bei 140° und die Umwandlung des letzteren in das Jodid X bei 205° durchgeführt werden⁵⁾. Die Hydrierung des Jodids mit *Raney*-Nickel in alkalischer Lösung ergab das Diacetat C₃₄H₅₄O₄ (XI).

B.⁶⁾ Die Hydrierung des Säurechlorids (III) nach *Rosenmund* lieferte in guter Ausbeute den Aldehyd (VIII), der nach *Wolff-Kishner* zum Diol (XII) reduziert wurde. XII ging bei der Acetylierung mit kochendem Acetanhydrid in das Diacetat XI über.



- I X = Y = OH; Z = COOH
 II X = Y = CH₃COO; Z = COOH
 III X = Y = CH₃COO; Z = COCl
 IV X = Y = CH₃COO; Z = COSCH₃
 V X = Y = CH₃COO; Z = CH₂OH
 VI X = Y = OH; Z = CH₂OH
 VII X = Y = CH₃COO; Z = CH₂OCOCH₃
 VIII X = Y = CH₃COO; Z = CHO
 IX X = Y = CH₃COO; Z = CH₂OSO₂C₆H₄CH₃(p)
 X X = Y = CH₃COO; Z = CH₂J
 XI X = Y = CH₃COO; Z = CH₃
 XII X = Y = OH; Z = CH₃

¹⁾ *J. Bergsteinsson* und *C. R. Noller*, *Am. Soc.* **56**, 1403 (1934).

²⁾ Zur einfacheren Besprechung der in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen nehmen wir für die Echinocystsäure die Formel I an, ohne dass sich auf Grund der bisher bekannt gewordenen Reaktionen die Formulierung dieser Säure mit einer zweiten Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoff 16 ausschliessen lässt.

³⁾ Der Vergleich der Eigenschaften der Diketo-Verbindungen aus den beiden anderen bekannten Dioxy-säuren der β -Amyrin-Reihe, der Sumaresinolsäure [*Helv.* **26**, 2283 (1943)] und der Siarresinolsäure [*Helv.* **26**, 1218 (1943)], mit Manila-dion liess es von vornherein als unwahrscheinlich erscheinen, dass die Hydroxyl-Gruppe im Manila-diol dieselbe Lage wie in den erwähnten Dioxy-säuren einnimmt.

⁴⁾ Vgl. *V. Prelog*, *J. Norymberski* und *O. Jeger*, *Helv.* **29**, 360 (1946).

⁵⁾ Die Umsetzungen der entsprechenden Derivate der Oleanolsäure haben wir bei einer wesentlich tieferen Temperatur durchführen können, vgl. *Helv.* **29**, 360 (1946).

⁶⁾ Vgl. *L. Ruzicka* und *H. Schellenberg*, *Helv.* **20**, 1553 (1937).

Als Nebenprodukt der Reduktion des Aldehyds (VIII) nach *Wolff-Kishner* entstand ein Triol $C_{30}H_{50}O_3$ (VI), welches mit dem Produkte der alkalischen Verseifung des Trioldiacetats (V) identisch ist. Die Verbindung VI wurde ferner durch Überführung in das Triacetat $C_{36}H_{56}O_6$ (VII) charakterisiert.

Das Diol XII und sein Diacetat XI sind nicht identisch mit Manila-diol bzw. Manila-diol-diacetat. Durch Oxydation mit Chromsäure liess sich aus dem Diol XII ein bei 212–213° schmelzendes Diketon $C_{30}H_{46}O_2$ (XIII) gewinnen, das nach Analyse, Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem aus Manila-diol gewonnenen Manila-dion¹⁾ identisch ist.

Dadurch wurde bewiesen, dass die Hydroxyl-Gruppen in Manila-diol an denselben Kohlenstoffatomen sitzen, wie in der Echinocystsäure. Für die Lage des zweiten Hydroxyls in Manila-diol kommt demnach das gleiche Kohlenstoffatom 16 oder 22 in Betracht, wie für das zweite Hydroxyl der Echinocystsäure²⁾.

In der vorangehenden Arbeit konnten wir beweisen, dass die Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoff 2 des Manila-diols die gleiche Konfiguration wie in β -Amyrin und den anderen Vertretern der β -Amyrin-Gruppe (also auch in der Echinocystsäure) aufweist. Da bei der Überführung von Echinocystsäure in das Diol XII auf dem Wege A überhaupt keine Konfigurationsänderungen eintreten konnten, unterscheidet sich das Diol XII vom Manila-diol nur durch die verschiedene sterische Lage der Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoff 16 (oder 22).

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Diacetyl-echinocystsäure (II).

5,21 g Echinocystsäure werden mit 50 cm³ Eisessig, 15 cm³ Acetanhydrid und 0,4 g frisch geschmolzenem Natriumacetat während 2 Stunden am Rückfluss gekocht, die Lösung am Vakuum auf ca. 1/5 des Volumens eingengt, mit 30 cm³ Methanol nochmals am Rückfluss gekocht (zur Zerstörung des inneren Anhydrids), in Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 5,91 g Rohprodukt, das nach der Zugabe von Methanol in derben Nadeln krystallisiert. Nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol liegt der Smp. bei 271,5–272,5°. Zur Analyse wurde während 43 Stunden bei 115–120° im Hochvakuum getrocknet.

3,697 mg Subst. gaben 9,911 mg CO₂ und 3,120 mg H₂O

$C_{34}H_{52}O_6$ Ber. C 73,34 H 9,41%
Gef. „ 73,16 „ 9,44%

$[\alpha]_D = -13^\circ$ (c = 1,118)

¹⁾ Soc. 1942, 198; Helv. 29, 1124 (1946).

²⁾ D. Frazier und C. R. Noller, Am. Soc. 66, 1267 (1944); W. R. White und C. R. Noller, Am. Soc. 61, 983 (1939).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum geschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Diacetyl-echinocystsäure-chlorid (III).

200 mg Diacetyl-echinocystsäure werden mit 10 cm³ absolutem Benzol und 1 cm³ Thionylchlorid 1½ Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird am Vakuum zur Trockne eingedampft und das überschüssige Thionylchlorid über Nacht im Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd entfernt. Da das Chlorid feuchtigkeitsempfindlich ist, darf es nur aus absoluten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther erhält man feine Nadeln vom Smp. 196,5—197°. Zur Analyse wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,650 mg Subst. gaben 9,483 mg CO₂ und 2,944 mg H₂O

8,102 mg Subst. gaben 1,972 mg AgCl

C₃₄H₅₁O₅Cl Ber. C 70,99 H 8,94 Cl 6,16%

Gef. „ 70,90 „ 9,03 „ 6,02%

[α]_D = -16° (c = 1,060)

Diacetyl-echinocyst-thiolsäure-methylester (IV).

6,81 g Diacetyl-echinocystsäure-chlorid werden mit 20 cm³ absolutem Benzol, 13 g Methylmercaptan (destilliert über Phosphorpentoxyd) und 10 cm³ absolutem Pyridin in einer zugeschmolzenen Ampulle 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man durch viermaliges Umlösen aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 250,5—251°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200—210° Blocktemperatur sublimiert.

3,740 mg Subst. gaben 9,804 mg CO₂ und 3,127 mg H₂O

4,705 mg Subst. verbr. bei der S-Bestimmung 0,825 cm³ 0,02-n. KJO₃

C₃₅H₅₄O₅S Ber. C 71,63 H 9,28 S 5,46%

Gef. „ 71,54 „ 9,36 „ 5,62%

[α]_D = -12,5° (c = 0,882)

Reduktive Spaltung des Thiolsäure-esters IV mit Raney-Nickel.

1,84 g Substanz werden mit 22 g Raney-Nickel in 300 cm³ Feinsprit-Äther (1:1) über Nacht bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Metalls dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand (1,68 g) in 50 cm³ Benzol und chromatographiert über eine Säule von 35 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II).

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	50 cm ³ Benzol	5 mg Krystalle Smp. 176—178°
2—3	100 cm ³ Benzol	10 mg Krystalle Smp. 154—177°
4—5	170 cm ³ Benzol	20 mg Krystalle Smp. 155—157°
6	30 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	20 mg Krystalle Smp. 197—214°
7—18	2740 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	1310 mg Krystalle Smp. 261—263°
19—22	650 cm ³ Äther	270 mg Öl

Die vereinigten Fraktionen 7—18 werden dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; Blättchen vom Smp. 266—267°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220—230° sublimiert.

3,664 mg Subst. gaben 10,107 mg CO₂ und 3,310 mg H₂O

C₃₄H₅₄O₅ Ber. C 75,23 H 10,03%

Gef. „ 75,29 „ 10,11%

[α]_D = -2,2° (c = 0,894)

Es liegt Verbindung V vor.

Acetylierung des Triol-diacetats V. 300 mg Substanz werden mit 3 cm³ Pyridin und 5 cm³ Acetanhydrid während 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt (310 mg) in 20 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 8,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	5 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	50 mg Krystalle Smp. 107—110°
2-5	145 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	230 mg Krystalle Smp. 156—157°
6	25 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	20 mg Krystalle Smp. 112—133°

Die Fraktionen 2—5 werden viermal aus Chloroform-Methanol umgelöst; Blättchen vom Smp. 159—160°. Zur Analyse wurde während 37 Stunden im Hochvakuum bei 95—100° getrocknet.

3,608 mg Subst. gaben 9,745 mg CO₂ und 3,098 mg H₂O

C₃₆H₅₆O₆ Ber. C 73,93 H 9,65%

Gef. „ 73,71 „ 9,61%

[α]_D = -9,7° (c = 1,149)

Es liegt Verbindung VII vor.

Verseifung von Triol-diacetat V. 300 mg Substanz werden mit 10 cm³ 3-proz. methanolischer Kalilauge während 1½ Stunden am Rückfluss gekocht, in 100 cm³ Wasser gegossen und in Äther aufgenommen. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand (230 mg) in 80 cm³ Benzol-Äther (1:1) gelöst und über eine Säule von 7 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1-3	90 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	Spuren amorph
4	30 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	10 mg Krystalle Smp. 144—152°
5-6	80 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	80 mg Krystalle Smp. 228—233°
7-9	230 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	110 mg Krystalle Smp. 243—244°
10-13	330 cm ³ Äther	20 mg Öl

Die vereinigten Fraktionen 7—9 ergeben nach dreimaliger Umkrystallisation aus Chloroform-Methanol Blättchen vom Smp. 249,5—250°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 205° Blocktemperatur sublimiert.

3,763 mg Subst. gaben 10,821 mg CO₂ und 3,702 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₃ Ber. C 78,55 H 10,99%

Gef. „ 78,48 „ 11,01%

[α]_D = +58° (c = 0,686)

Es liegt Verbindung VI vor.

Tosylierung von Triol-diacetat V. 1,2 g Substanz werden im Einschlußrohr mit 12 cm³ absolutem Benzol, 10 cm³ Pyridin und 1 g p-Toluol-sulfosäure-chlorid über Nacht auf 140° erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und anschließend in Äther-Chloroform aufgenommen. Nach gründlichem Waschen mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand (1,08 g) in 30 cm³ Petroläther-Benzol (3:1) gelöst und über 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1-7	240 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	50 mg Öl
8	100 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	690 mg Nadeln Smp. 119—123 ^o
9-15	875 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	Spuren Öl
16-19	430 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	300 mg Öl

Die Fraktion 8 ergibt nach viermaligem Umlösen aus Äther-Petroläther Nadeln welche bei 129,5—131^o schmelzen, wieder vollständig erstarren und bei 194—195,5^o ein zweites Mal schmelzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 65—70^o während 15 Stunden getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 9,585 mg CO₂ und 2,930 mg H₂O

5,513 mg Subst. verbr. bei der S-Bestimmung 0,779 cm³ 0,02-n. KJO₃

C₄₁H₆₀O₇S Ber. C 70,65 H 8,68 S 4,60%

Gef. „ 70,70 „ 8,86 „ 4,53%

[α]_D = - 6,7^o (c = 0,927)

Es liegt IX vor.

Umsetzung des Tosylats (IX) mit Natriumjodid.

650 mg Substanz werden mit 20 cm³ absolutem Aceton und 600 mg frisch geschmolzenem Natriumjodid über Nacht im Einschlussrohr auf 205^o erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird weitgehend vom Aceton befreit und in Wasser gegossen. Nach dem Aufnehmen in Äther wäscht man mit Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird fünfmal aus Chloroform-Feinsprit umkristallisiert; farblose Nadeln, die bei 229—230^o unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum während 46 Stunden bei 90—95^o getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 8,454 mg CO₂ und 2,690 mg H₂O

4,340 mg Subst. gaben 1,558 mg AgJ

C₃₄H₅₃O₄J Ber. C 62,56 H 8,19 J 19,45%

Gef. „ 62,56 „ 8,16 „ 19,41%

[α]_D = + 1,5^o (c = 0,939)

Es liegt X vor.

Hydrierung des Jodids (X).

300 mg Jodid werden in 30 cm³ Dioxan-Feinsprit (1:1) gelöst und in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Um die freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu neutralisieren, werden vor der Hydrierung 26 mg Kaliumhydroxyd zugegeben. Nach 2 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand (260 mg) mit Pyridin-Acetanhydrid nachacetyliert. Danach löst man das Rohprodukt in 20 cm³ Petroläther-Benzol (3:1) und filtriert durch eine Säule von 7 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II). 220 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) eluieren 200 mg Blättchen vom Smp. 222—224^o. Nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol steigt der Smp. auf 226—227^o. Die Mischprobe mit Manila-diol-diacetat¹⁾ vom Smp. 203—204^o schmilzt bei 176—190^o. Zur Analyse wurde während 38 Stunden im Hochvakuum bei 115^o getrocknet.

3,639 mg Subst. gaben 10,335 mg CO₂ und 3,352 mg H₂O

C₃₄H₅₄O₄ Ber. C 77,52 H 10,33%

Gef. „ 77,51 „ 10,31%

[α]_D = + 11,3^o (c = 0,927)

Es liegt XI vor.

¹⁾ Helv. **29**, 1124 (1946).

Diacetyl-echinocyst-aldehyd (VIII).

570 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator werden in 2 cm³ absolutem Xylol aufgeschwemmt, und man fügt 570 mg Diacetyl-echinocystsäure-chlorid in 13 cm³ absolutem Xylol hinzu. Durch das auf 85° vorgewärmte Reaktionsgefäß (bestehend aus einer Glasfilternutsche) wird ein kräftiger Strom von trockenem Wasserstoff durchgeleitet. Nach 8¹/₂ Stunden, während welcher Zeit die Temperatur von 85° beibehalten wurde, waren durch den aus der Reaktion freigewordenen Chlorwasserstoff 8 cm³ der vorgelegten 0,1-n. Kalilauge neutralisiert, was 80% Umsetzung des Säurechlorids entspricht. Es wird vom Katalysator abfiltriert, zur Trockne eingedampft, in einer Äther-Chloroform-Mischung aufgenommen und unter Eiszusatz mit verdünnter Natronlauge durchgewaschen. Keine sauren Anteile können so abgetrennt werden. Nach Wegdampfen des Lösungsmittels beträgt der Rückstand 550 mg. Durch 3 analoge Ansätze konnten total 1,79 g Roh-Aldehyd gewonnen werden. Diese werden in 50 cm³ Petroläther-Benzol (3:1) gelöst und über eine Säule von 45 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	20 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	20 mg Öl
2-6	1850 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	1220 mg Krystalle Smp. 175—177°
7-10	850 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	80 mg Krystalle Smp. 172—175°
11	200 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	10 mg Öl
12-15	370 cm ³ Benzol	20 mg Öl
21-24	520 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	370 mg Krystalle Smp. 253—261°
25	400 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	40 mg Krystalle Smp. 242—249°
26	400 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	10 mg Krystalle Smp. 230—237°

Die Fraktionen 2—10 werden vereinigt und zweimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Dabei steigt der Smp. auf 179—179,5°. Zur Analyse wurde während 44 Stunden im Hochvakuum bei 90—95° getrocknet.

3,732 mg Subst. gaben 10,326 mg CO₂ und 3,241 mg H₂O

C₃₄H₅₂O₅ Ber. C 75,51 H 9,69%
Gef. „ 75,51 „ 9,72%

$[\alpha]_D = -19,0^{\circ}$ (c = 1,048)

Es liegt Verbindung VIII vor.

Die vereinigten Eluate 21—25 zeigten nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol einen Smp. von 271—272°. Die Verbindung gibt mit Diacetyl-echinocystsäure gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung.

$[\alpha]_D = -12^{\circ}$ (c = 0,928)

Reduktion von Diacetyl-echinocyst-aldehyd (VIII) nach *Wolff-Kishner*.

500 mg Diacetyl-echinocyst-aldehyd werden in einem Einschlussrohr mit Natriumäthylat (hergestellt aus 1,5 g Natrium und 15 cm³ Alkohol) und 2,5 cm³ Hydrazinhydrat über Nacht auf 200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 440 mg Rohprodukt. Dieses wird in 30 cm³ Benzol-Äther (1:1) gelöst und durch eine Säule von 12 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Die Fraktionen 2 und 3 werden vereinigt und aus Aceton-Petroläther viermal umgelöst. Dabei erhält man feine lange Nadeln vom Smp. 221—222°, welcher sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Die Substanz gibt eine positive Tetranitromethan-Probe und eine starke Rotfärbung mit *Liebermann-Burckhardt*-Reagens; mit Manila-diol gibt sie eine Schmelzpunktserniedrigung von 6°. Zur Analyse wurde während 62 Stunden bei 130—135° im Hochvakuum getrocknet.

3,680 mg Subst. gaben 10,940 mg CO₂ und 3,673 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%
Gef. „ 81,13 „ 11,17%

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	20 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	70 mg Öl
2	50 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	100 mg Nadeln Smp. 204—216°
3	100 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	130 mg Nadeln Smp. 215—220°
4	150 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	60 mg Krystalle Smp. 238—242°
5	200 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	50 mg körnige Krystalle Smp. 249—251°
6	400 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	30 mg körnige Krystalle Smp. 249—253°

Der Ansatz wurde mit 600 mg Substanz unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Das Rohprodukt (560 mg) wird wieder über eine Säule von 15 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. 250 cm³ Benzol-Äther (1:1) eluieren dabei 300 mg Nadeln vom Smp. 199—201°. Nach viermaligem Umlösen aus Aceton-Wasser steigt der Smp. auf 202—203°, verändert sich aber bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Der Mischschmelzpunkt mit der beim ersten Ansatz gewonnenen Verbindung vom Smp. 221° ergibt keine Erniedrigung; mit Manila-diol dagegen eine Erniedrigung von ca. 20°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 165—170° Blocktemperatur sublimiert. Der Schmelzpunkt sinkt dabei auf 197—198°.

3,660; 3,756 mg Subst. gaben 10,885; 11,200 mg CO₂ und 3,710; 3,818 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%
Gef. „ 81,15; 81,38 „ 11,34; 11,37%

$[\alpha]_D = +54,5^{\circ}; +54,7^{\circ}; +58,8^{\circ}$ ($c = 0,966; 0,877; 1,018$)

Es liegt Verbindung XII vor.

Die vereinigten Fraktionen 5 und 6 ergeben nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther körnige Krystalle vom Smp. 254,5—255°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230—235° Blocktemperatur sublimiert.

3,752 mg Subst. gaben 10,797 mg CO₂ und 3,677 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₃ Ber. C 78,55 H 10,99%
Gef. „ 78,53 „ 10,97%

$[\alpha]_D = +53,2^{\circ}$ ($c = 0,863$)

Es liegt Verbindung VI vor.

Acetylierung von XII. a) 50 mg Substanz wurden in 0,6 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 0,6 cm³ Acetanhydrid versetzt, 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die Lösung am Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (50 mg) wird durch eine Säule von 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) filtriert. 450 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) eluieren 45 mg Krystalle vom Smp. 254—258°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol steigt der Smp. auf 266,5—267°. Die Substanz wandelt sich in der Schmelzpunktskapillare zwischen 250—254° in lange Nadeln um. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210—220° Blocktemperatur sublimiert.

3,744 mg Subst. gaben 10,872 mg CO₂ und 3,587 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₃ Ber. C 79,28 H 10,81%
Gef. „ 79,25 „ 10,72%

$[\alpha]_D = +47,3^{\circ}$ ($c = 0,779$)

Es liegt das 2-Monoacetat vor.

b) 80 mg Substanz werden mit 1 cm³ Pyridin und 3 cm³ Acetanhydrid eine Viertelstunde am Rückfluss gekocht, zur Trockne eingedampft und über eine Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	8 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	Spuren amorph
2-3	30 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	60 mg Blättchen Smp. 223-224°
4	40 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	10 mg Blättchen Smp. 218-227°
5	100 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	Spuren amorph

Die Fraktionen 2—3 ergeben nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol Blättchen vom Smp. 226—226,5°, welche mit dem Diacetat XI (via Thioester) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigen.

$$[\alpha]_D = +8^\circ \quad (c = 0,887)$$

Oxydation des Diols (XII) mit Chromsäure.

260 mg Substanz werden in 40 cm³ Eisessig gelöst und unter Umrühren bei Zimmertemperatur 160 mg Chromtrioxyd in 10 cm³ Eisessig innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 Stunden stehen gelassen, dann mit einigen Kubikzentimetern Methanol versetzt und in Wasser gegossen. Nach dem Aufnehmen in Äther wäscht man gründlich mit verdünnter Natronlauge und Wasser durch. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand (220 mg) über 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert.

Aus Methylenchlorid-Methanol erhält man glänzende Blättchen vom Smp. 212,5—213°. Das Produkt ergibt mit Manila-dion vom Smp. 213—213,5°¹⁾ gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,621 mg Subst. gaben 10,884 mg CO₂ und 3,412 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₂ Ber. C 82,14 H 10,57%
Gef. „ 82,03 „ 10,55%

$$[\alpha]_D = +54,5^\circ \quad (c = 1,115)$$

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

142. Über einige in ϵ -Stellung substituierte Derivate der Sorbinsäure von P. Karrer und R. Schwyzer.

(26. VI. 46.)

In anderem Zusammenhang haben wir kürzlich²⁾ mitgeteilt, dass es gelingt, Sorbinsäure-methylester durch Einwirkung von Bromsuccinimid bei Gegenwart von etwas Benzoylperoxyd in den ϵ -Bromsorbinsäure-methylester (I) überzuführen. Diese Verbindung ist ein für mancherlei Synthesen brauchbares Ausgangsmaterial. Wir beschreiben nachstehend einige neue Substanzen, die wir aus ihr dargestellt haben.

¹⁾ Helv. 29, 1124 (1946).

²⁾ Helv. 29, 573 (1945).