

Recht aufschlussreich für die Natur der entstehenden Magnesiumcarbide waren Versuche, bei welchen Methan in einem Zirkulationssystem während 3–6 Stunden bei Temperaturen um 700° C über vorgelegtes Magnesiumpulver geleitet wurden. Hierbei erfolgte eine Zersetzung des Methans in die Elemente bis zu einem Methangehalt von 50–60% (Gleichgewichtswert bei 700° C = 11% Methan). Interessanterweise konnte bei diesen Versuchen keine Carbidbildung festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus Kohlenstoff, während das Magnesium unverändert in die kälteren Teile der Apparatur destilliert war.

Bei weiteren Versuchen wurde Magnesiumdampf und Wasserstoff als Trägergas mit Äthin zur Reaktion gebracht. Auch hierbei trat praktisch keine Carbidbildung auf. Als Rückstand wurde nur Russ und in den kälteren Teilen des Apparates metallisches Destillat erhalten. Auch in einem Versuch, bei welchem mit Pentan beladener Wasserstoff bei 700° C über Magnesiumpulver geleitet wurde, bestand das Reaktionsprodukt fast ausschliesslich aus Kohle, der nur Spuren von Carbid beigemischt waren.

Diese Versuche stützen die Auffassung von *Perret* und *Rietmann*, dass die carbidbildende Reaktion mit energiereichen Bruchstücken der Kohlenwasserstoffmolekel stattfindet. In Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff werden nun offenbar diese Radikale vorzeitig desaktiviert, so dass die Carbidbildung ausbleibt.

Die Metastabilität der Magnesiumcarbide geht deutlich aus folgendem Versuch hervor:

Ein bei 450° C durch Einwirkung von Äthin hergestelltes Magnesiumcarbid wurde bei derselben Temperatur noch während 5 Stunden in einem Vakuum von 40 Mikron Hg gehalten, wobei der Gehalt an  $MgC_2$  unter Bildung einer äquivalenten Menge Kohle von 25% auf 18% zurückging.

Diese Verschiedenheit der Magnesiumcarbide von den übrigen Carbiden der Erdalkalien scheint sich nach den Untersuchungen von *Franck*<sup>1)</sup> auch im Bau der Gitter zu zeigen.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 101. Über Steroide.

60. Mitteilung<sup>2)</sup>.

Weitere Derivate der Doisynolsäuren: Aldehyde und Alkohole.

Über oestrogene Carbonsäuren XVII

von *J. Heer* und *K. Miescher*.

(15. III. 47.)

Bereits in einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> sind Abkömmlinge der  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure (normal) (I)<sup>4)</sup> beschrieben, in welchen die Carboxylgruppe durch verschiedene Reste R ersetzt war.

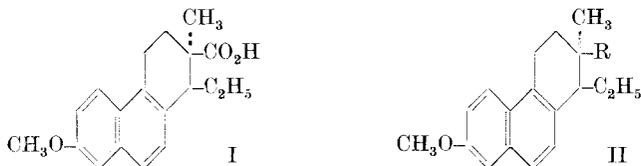
<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **232**, 110 (1937).

<sup>2)</sup> 59. Mitt. und XVI siehe Helv. **30**, 550 (1947).

<sup>3)</sup> *G. Anner*, *J. Heer* und *K. Miescher*, Helv. **29**, 1071 (1946).

<sup>4)</sup> Bezüglich der sterischen Lage der Substituenten an  $C_1$  und  $C_2$  in den Formeln verweisen wir auf die 59. Mitteilung.

Mit dem uns gestellten Ziel, den Zusammenhang zwischen Konstitution und oestrogener Wirkung innerhalb dieser Reihe möglichst umfassend festzustellen, haben wir weitere Derivate der Formel II



hergestellt, wobei wir aber auch Verbindungen der therapeutisch unwirksamen  $\beta$ -Bisdehydro-doisylnsäure (iso) und selbst der (+) Doisylnsäure mit einbezogen.

### I. Derivate der rac. $\alpha$ -Bisdehydro-doisylnsäure (normal).

Das Säurechlorid III der rac.  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure reduzierten wir nach der Methode von *Rosenmund* zum  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd (IV) und führten ihn durch katalytische Reduktion in Gegenwart von Platin in den öligen  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnalkohol (Va) über, dessen Acetat Vb in kleinen Nadeln krystallisierte. Wir gelangten aber auch auf einem anderen Weg zu diesem Alkohol, indem wir den Methylthioester der  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure (VII) in absolutem Alkohol und in Gegenwart von *Raney-Nickel* kochten<sup>1)</sup>.

Das aus dem Aldehyd bereitete Semicarbazon reduzierten wir schliesslich nach der Methode von *Wolff-Kishner* mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol zum 1-Äthyl-2,2-dimethyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (VI).

Behandelte man das Säurechlorid III in Benzol mit Ammoniakgas, so gewann man das  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure-amid (VIII), welches mit Hilfe von Phosphorylchlorid in kochendem Äthylenchlorid leicht zum Nitril (IX) dehydratisiert werden konnte.

### II. Derivate der rac. $\beta$ -Bisdehydro-doisylnsäure(iso).

In ganz analoger Weise stellten wir aus dem  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure-chlorid (X) nach der Methode von *Rosenmund* den  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd (XI) dar und charakterisierten ihn durch sein Semicarbazon. Durch weitere Reduktion des Aldehyds gewannen wir den harzigen  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnalkohol (XIIa), der sich in ein gut krystallisierendes Acetat (XIIb) überführen liess.

Durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* in Gegenwart von Hydrazinhydrat gelangte man schliesslich vom Aldehyd zum 1-Äthyl-2,2-dimethyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren vom Smp. 95—

<sup>1)</sup> O. Jeger, J. Norymberski, S. Szpilfogel und V. Prelog, Helv. **29**, 684 (1946).

96°, welches sich als identisch erwies mit dem aus dem normalen Aldehyd erhaltenen Derivat VI. Dies entspricht den Erwartungen; wird doch durch den Reduktionsgang das eine Asymmetriezentrum an C<sub>2</sub> der diastereomeren Ausgangsstoffe aufgehoben<sup>1)</sup>.

### III. Derivate der (+)Doisynolsäure.

Schliesslich verwandelten wir gemäss den vorangehenden Beispielen auch die 7-Methyl-doisynolsäure über ihr Säurechlorid (XIII) in den 7-Methyl-doisynolaldehyd (XIV) und letzteren in den 7-Methyl-doisynolalkohol (XVa), resp. Doisynol-alkohol (XVb).

### IV. Physiologische Wirksamkeit.

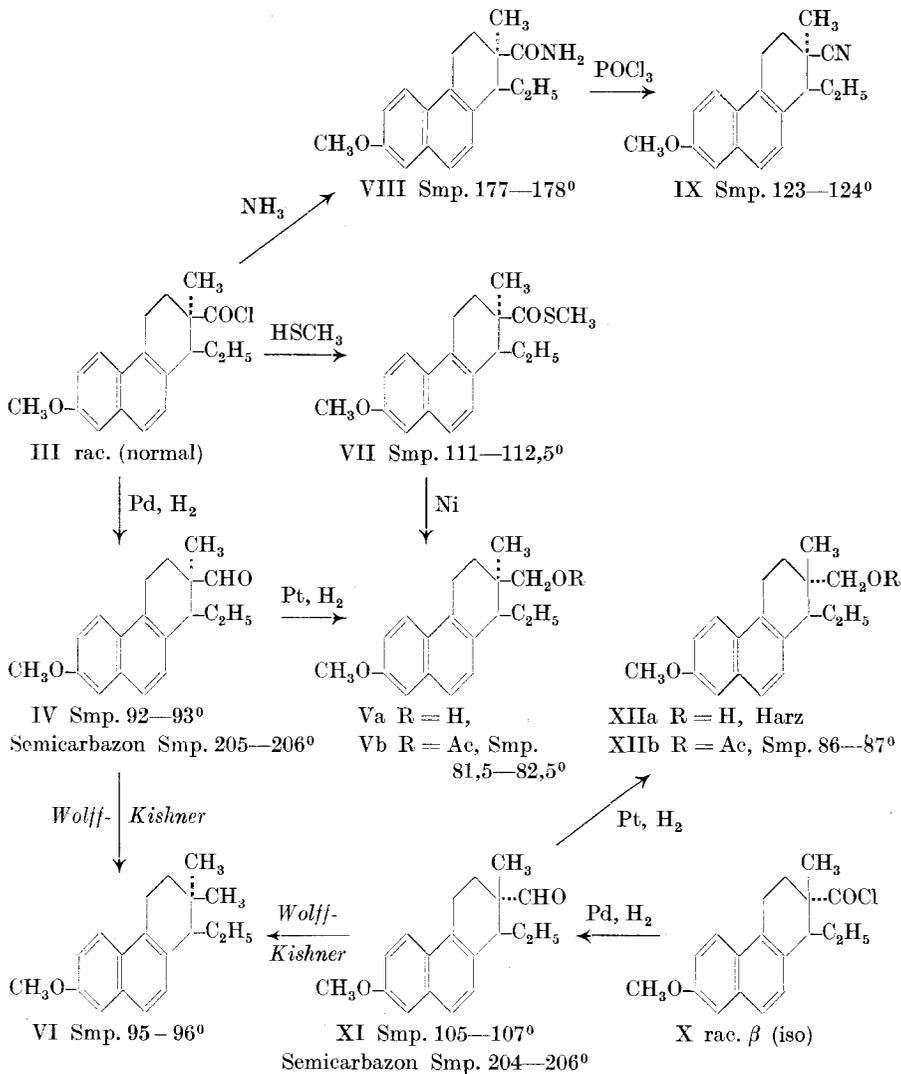
In unserer Tabelle sind die von Dr. E. Tschopp in unserer Biologischen Abteilung mit den neuen Derivaten im Oestrustest an der kastrierten Ratte erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Die Abkömmlinge der  $\beta$ -Bisdehydro-doisynolsäure (iso) erwiesen sich erwartungsgemäss als praktisch unwirksam. Dagegen zeigte es sich zu unserer Überraschung, dass in der  $\alpha$ -Reihe Aldehyd und Alkohol wie auch dessen Acetat nahezu die Wirkung der Carbonsäuren erreichen. Bemerkenswert ist auch die erhöhte Wirkungsdauer dieser Verbindungen bei subcutaner Applikation. Beim Amid und insbesondere beim Nitril nimmt die Wirkung rasch ab. Besonders interessant ist die Tatsache, dass selbst der Methyläther des Phenanthrols VI sich bei einem Schwellenwert von 5–20  $\gamma$  und einer auffallend langen Wirkungsdauer noch als recht aktiv erwies.

Liegt die Wirkungsschwelle von Aldehyd und Alkohol der  $\alpha$ -Reihe etwa 3mal höher als bei den Carbonsäuren, so erreicht sie beim Aldehyd der (+)Doisynolsäure das 4–7fache, beim Alkohol sogar das 40–60fache der freien Carbonsäuren. Möglicherweise beruht der Unterschied darauf, dass die 2-Derivate der gesättigten Doisynolsäurereihe allgemein weniger reaktionsfreudig sind. Ausscheidungsversuche müssten zeigen, ob im Organismus eine Oxydation der Aldehyd- oder Carbinolgruppe zum Carboxyl stattfindet.

Abschliessend sei hervorgehoben, dass bei den hochwirksamen Doisynolsäuren, besonders in der Bisdehydro-Reihe, der Ersatz des Carboxyls durch die Aldehyd- und die Carbinolgruppe nur zu einem geringen Abfall der Wirkung führt. Selbst der Ersatz durch die Methylgruppe hebt die Wirkung noch nicht auf.

<sup>1)</sup> Bekanntlich entstehen bei der Kalischmelze von Equilenin 2 optisch aktive Säuren, die (-) $\alpha$ - und die (+) $\beta$ -Bisdehydro-doisynolsäure. Wir nehmen an, dass in einen Fall eine Waldensche Umkehr an C<sub>1</sub> stattfindet. Diese Frage liesse sich endgültig klären, wenn man die beiden Carbonsäuren in ihre Methylderivate überführen würde. Entstehen optische Antipoden, so wird unsere Annahme bestätigt, resultiert das gleiche Derivat, findet der Wechsel an C<sub>2</sub> statt.

## Bisdehydro-doisylnolsäure-Reihe



## (+) Doisylnolsäure-Reihe

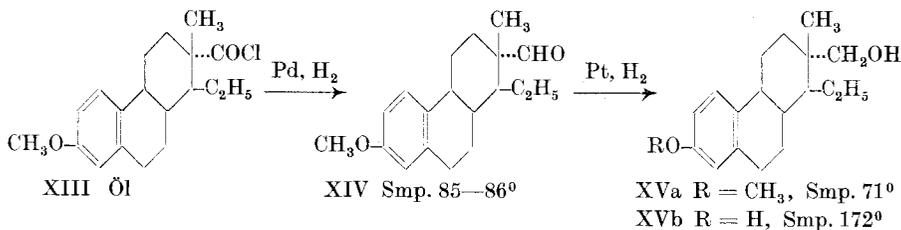


Tabelle 1.

	Schwellenwert in $\gamma$		Dauer des Oestrus in Tagen				inges. Ratten <sup>1)</sup> total	
	R	subcutan	stomachal	subcutan		stomachal		
				0,1 mg	1 mg	0,1 mg		1 mg
	CO <sub>2</sub> H*) CHO*) CH <sub>2</sub> OH*) CH <sub>2</sub> OAc**) COSCH <sub>3</sub> **) CONH <sub>2</sub> **) CN**) CH <sub>3</sub>	0,1—0,15 0,3—0,5 0,3—0,5 0,5—1 2—5 ca. 15 50—100 5—20	0,1—0,2 0,3—0,5 0,2—0,4 0,2—0,5 2—5 ca. 15 50—100 5—20	11—13 ca. 20 12—14 ca. 20 ca. 4 3—4 über 55	20—21 35—40 30—40 45—50 ca. 13 10—12 ca. 10	10—12 10—12 11—13 7—9 ca. 4 3—4 8	21 16—18 18—20 12—14 9—10 6—7 ca. 10	60 70 55 60 55 50
	CHO**) CH <sub>2</sub> OH**) CH <sub>2</sub> OH***)	3—5 30—40 ca. 50	3—5 30—40 ca. 50	ca. 17 ca. 3 3—4	50—60 9—11	5—6 ca. 3	7—8 6—8	50 90 15
Oestron		0,7—1	20—30	6	14	1—2	3	

1) Pro Dosis jeweils 5 Ratten.

\*) Bei einmaliger Gabe in 50-proz. Alkohol.

\*\*) Bei zweimaliger Gabe in ölgiger Lösung.

\*\*\*) OH an Stelle von CH<sub>3</sub>O in 7-Stellung.

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.I. Derivate der rac.  $\alpha$ -Bisdehydro-doisylnsäure. $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd (IV).

1 g  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure wurde mittels 3 cm<sup>3</sup> Oxalylchlorid in 5 cm<sup>3</sup> Benzol in das Säurechlorid<sup>2)</sup> III verwandelt. Nach dreimaligem Eindampfen der benzolischen Lösung im Vakuum löste man das kristallisierte Säurechlorid in 40 cm<sup>3</sup> Xylol und reduzierte in Gegenwart von 500 mg 10-proz. Palladium-Tierkohle nach der Methode von *Rosenmund* im Bad von 125°. Innert 25 Minuten wurden 90% der theoretisch zu erwartenden Salzsäure abgespalten. Wir nutschten vom Katalysator ab, dampften das Filtrat im Vakuum ein und nahmen den Rückstand in Äther auf. Man wusch mit verdünnter Sodalösung und Wasser und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde mit *Girard*-Reagens T behandelt und ergab folgende Fraktionen:

- a) Ketonischer Anteil: 600 mg Krystallinat,
- b) Nichtketonischer Neutralteil: 210 mg Harz,
- c) Unveränderte 7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure: 100 mg Krystalle.

Aus verdünntem Aceton umgelöst, kristallisierte der rac.  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd in kleinen derben Nadeln vom Smp. 92—93°. Mit 1,4-Dioxynaphthalin in Eisessig-Salzsäure gaben die Krystalle die für Aldehyde typische rote Farbreaktion.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber. C 80,81	H 7,85%
	Gef. „ 80,78	„ 7,90%

Das auf üblichem Wege hergestellte Semicarbazon schmolz bei 205—206° (aus verdünntem Alkohol).

$C_{20}H_{25}O_2N_3$	Ber. C 70,77	H 7,43	N 12,38%
	Gef. „ 70,73	„ 7,57	„ 12,64%

 $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnalkohol (Va).

300 mg  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol aufgeschwemmt und in Gegenwart von 50 mg Platinoyd unter Wasserstoff geschüttelt. Während der Wasserstoffaufnahme ging das Krystallinat in Lösung. Nach Beendigung der Hydrierung filtrierte man vom Katalysator ab und löste den Rückstand aus wenig Methanol um. Wir gewannen glänzende Plättchen, die ganz unscharf zwischen 56—70° schmolzen und augenscheinlich Krystallalkohol enthielten. Zur Analyse trocknete man 12 Stunden bei 60° und 4 Stunden bei 80° und erhielt dabei ein farbloses Harz.

$C_{19}H_{24}O_2$	Ber. C 80,24	H 8,51%
	Gef. „ 80,04	„ 8,26%

Acetat (Vb). Wir bereiteten es aus dem Alkohol mittels Pyridin und Acetanhydrid. Es schmolz bei 81,5—82,5°.

$C_{21}H_{26}O_3$	Ber. C 77,27	H 8,03%
	Gef. „ 77,34	„ 7,90%

 $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnsäure-methylthiolester (VII).

Wir liessen 2 g Säurechlorid III in einer Mischung von 10 cm<sup>3</sup> Pyridin und 2 g Methylmercaptan 24 Stunden bei 0°, anschliessend 6 Stunden bei Zimmertemperatur und schliesslich 1 Stunde im Wasserbad von 30° stehen. Dann gossen wir die von Krystallen durchsetzte Mischung in Wasser, nahmen in Äther auf und schüttelten nacheinander mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser aus. Nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung blieben 960 mg eines schwefelhaltigen Neutralproduktes zurück, welches aus Aceton-Methanol umgelöst, neben einer ersten schwefelfreien Fraktion eine zweite

<sup>1)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> G. Anner, J. Heer und K. Miescher, Helv. **29**, 1071 (1946).

schwefelhaltige vom Smp. 100—104° lieferte. Zur weiteren Reinigung lösten wir die zweite Fraktion in 20 cm<sup>3</sup> einer Mischung von Benzol-Petroläther 1:1 und filtrierten durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd. Der Eindampfrückstand des Filtrates krystallisierte aus Aceton-Methanol in kleinen derben Krystallen. Der neue Thiolester schmolz bei 111—112,5°

C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. C 73,13	H 7,37	S 9,76%
	Gef. ,, 72,95	,, 7,07	,, 10,11%

#### Reduktion des Thiolesters VII zum Alkohol Va.

300 mg Thiolester kochte man 6 Stunden in Gegenwart von 3,6 g *Raney*-Nickel in 12 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die farblose alkoholische Lösung eingedampft und der Rückstand (270 mg) mit *Girard*-Reagens T behandelt.

Wir erhielten aber keine ketonische Fraktion. Schliesslich erwärmten wir das Reaktionsprodukt in einer Mischung von 3 cm<sup>3</sup> Pyridin und 500 mg Bernsteinsäureanhydrid und gewannen nach der üblichen Aufarbeitung neben 80 mg harzigem Neutralteil 160 mg  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolalkohol, dessen Acetat bei 81—82° schmolz. Die letztere Verbindung zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Acetat, welches wir nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren gewonnen hatten.

C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 77,27	H 8,03%
	Gef. ,, 77,34	,, 8,04%

#### $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäure-amid (VIII).

Über eine Lösung von 1 g  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäure-chlorid in 30 cm<sup>3</sup> Benzol leitete man trockenes Ammoniakgas. Unverzüglich fiel ein weisser Niederschlag aus. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung in Wasser und Äther aufgenommen und unveränderte Carbonsäure (250 mg) mit Hilfe von verdünnter Sodalösung entfernt. Die Benzol-Äther-Lösung lieferte nach dem Eindampfen 710 mg eines krystallisierten Rückstandes, der einige Male aus Aceton-Petroläther umgelöst wurde. Schliesslich schmolzen die Krystalle des  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäure-amids bei 177—178°.

C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 76,73	H 7,80	N 4,71%
	Gef. ,, 76,35	,, 7,66	,, 4,52%

#### $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäurenitril (IX).

Eine Mischung von 1 g Säure-amid VIII, 0,7 g Phosphoroxychlorid und 5 cm<sup>3</sup> Äthylendichlorid wurde 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Man verdünnte mit Äther, wusch mit verdünnter Sodalösung und Wasser und gewann nach dem Eindampfen der Lösung 0,8 g Krystallisat. Letzteres lösten wir in einer Mischung von Benzol-Petroläther 1:4, filtrierten durch 5 g Aluminiumoxyd und wuschen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch nach. Schliesslich dampfte man das Filtrat ein und erhielt farblose Krystalle vom Smp. 121—122°. Zur Analyse wurde das  $\alpha$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäurenitril 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ON	Ber. C 81,68	H 7,58	N 5,01%
	Gef. ,, 81,91	,, 7,44	,, 4,99%

## II. Derivate der rac. $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäure.

#### $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolaldehyd (XI).

1 g  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisyndolensäurechlorid wurde genau wie im oben beschriebenen Beispiel nach *Rosenmund* reduziert. Auch hier war die Abspaltung der Salzsäure

schon nach 30 Minuten beendet. Die Aufarbeitung und Trennung nach *Girard* ergab folgende Fraktionen:

- a) Keton: 650 mg Krystallisat
- b) Nichtketon: 140 mg Harz
- c) Unveränderte  $\beta$ -Bisdehydro-doisylnsäure: 50 mg Krystalle.

Der  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd krystallisierte aus verdünntem Methanol in Plättchen vom Smp. 105—107°. Zur Analyse trocknete man 24 Stunden bei 80°.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber. C 80,81	H 7,85%
	Gef. ,, 80,61	,, 7,76%

Das auf üblichem Wege dargestellte Semicarbazon schmolz bei 204—206°.

$C_{20}H_{25}O_2N_3$	Ber. C 70,77	H 7,43	N 12,38%
	Gef. ,, 70,86	,, 7,25	,, 12,34%

#### $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnalkohol (XIIa).

600 mg  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnaldehyd wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol in Gegenwart von 60 mg Platinosyd hydriert. Da das harzige Reduktionsprodukt nicht krystallisiert werden konnte, führten wir es mit Hilfe von 5 cm<sup>3</sup> Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid in das Acetat über. Aus verdünntem Methanol krystallisierte das Acetat des  $\beta$ -7-Methyl-bisdehydro-doisylnalkohols (XIIb) in kleinen Plättchen vom Smp. 86—87°.

$C_{21}H_{25}O_3$	Ber. C 77,27	H 8,03%
	Gef. ,, 77,39	,, 7,80%

### III. Reduktion der Aldehyd- zur Methylgruppe.

#### 1-Äthyl-2,2-dimethyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (VI).

a) Aus Semicarbazon von Aldehyd IV: 2-mal 600 mg Semicarbazon des Aldehyds IV wurden in einer Lösung von je 600 mg Natrium und 100 mg Hydrazinhydrat in 10 cm<sup>3</sup> Methanol 24 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Nach dem Abkühlen goss man die beinahe farblose, einen Niederschlag enthaltende Reaktionslösung in Wasser, wobei alles in Lösung ging. Mit Hilfe von Dimethylsulfat methylierten wir die freigewordene 7-Oxygruppe, nahmen das ausfallende, feste Methylierungsprodukt in Äther auf und gewannen nach dem Abdestillieren des letzteren 800 mg leicht gefärbtes Harz. Zur weiteren Reinigung lösten wir es in Petroläther und filtrierten die leicht getrübe Lösung durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Eindampfen 650 mg wasserhelles Öl, welches aber nach kurzer Zeit krystallisierte. Aus Aceton-Methanol gewann man das 1-Äthyl-2,2-dimethyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren in glänzenden Krystallen vom Smp. 95—96°.

$C_{19}H_{24}O$	Ber. C 85,03	H 9,01%
	Gef. ,, 85,09	,, 8,80%

b) Aus Semicarbazon von Aldehyd XI: 1,2 g Semicarbazon des Aldehyds XI wurden in einer Lösung von 1,2 g Natrium und 200 mg Hydrazinhydrat in 20 cm<sup>3</sup> Methanol 12 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie oben beschrieben. Wir erhielten nach dem Filtrieren der Petrolätherlösung des nachmethylierten Rohprodukts durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd 750 mg wasserhelles 1-Äthyl-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren. Aus Methanol umgelöst, schmolzen die farblosen Plättchen bei 95—96° und gaben keine Erniedrigung des Schmelzpunktes mit der oben beschriebenen Verbindung VI.

$C_{19}H_{24}O$	Ber. C 85,03	H 9,01%
	Gef. ,, 85,11	,, 8,79%

## IV. Derivate der (+)Doisynolsäure.

## (+)7-Methyl-doisynolaldehyd (XIV).

Man führte 400 mg 7-Methyl-doisynolsäure mittels Oxalylechlorid in das Säurechlorid XIII über, löste letzteres in 15 cm<sup>3</sup> Xylol und leitete nach Zusatz von 200 mg 10-proz. Palladium-Tierkohle so lang bei 100—120° trockenen Wasserstoff durch, bis kein Chlorwasserstoff mehr abgespalten wurde. Die Reaktionslösung wurde dann filtriert und im Vakuum eingedampft. Wir lösten den festen Rückstand aus verdünntem Methanol um. Die kleinen derben Krystalle des (+)7-Methyl-doisynolaldehyds schmolzen bei 85—86°.

$C_{19}H_{26}O_2$	Ber. C	79,68	H	9,15%
	Gef. „	79,58	„	9,17%
$[\alpha]_D^{23}$	+104° (c = 1,07 in Alkohol)			

## (+)7-Methyl-doisynolalkohol (XVa).

130 mg 7-Methyl-doisynolaldehyd wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methylalkohol in Gegenwart von 20 mg Platinoxid unter Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Man filtrierte darauf die Reaktionslösung, dampfte sie ein und krystallisierte den Rückstand aus Pentan um. Der in derben Krystallen gewonnene (+)7-Methyl-doisynolalkohol schmolz bei 71°.

$C_{19}H_{28}O_2$	Ber. C	79,12	H	9,79%
	Gef. „	79,03	„	9,70%
$[\alpha]_D^{22}$	= +91° (c = 1,165 in Alkohol)			

## (+) Doisynolalkohol (XVb).

200 mg (+)7-Methyl-doisynolalkohol wurden in einer Lösung von 200 mg Natrium in 5 cm<sup>3</sup> Methanol 10 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Die farblose Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, angesäuert und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen und Abdestillieren des Äthers blieben 190 mg farblose Krystalle zurück. Aus verdünntem Methanol krystallisierte der (+)Doisynolalkohol in kleinen Nadeln vom Smp. 172°.

$C_{18}H_{26}O_2$	Ber. C	78,79	H	9,55%
	Gef. „	78,54	„	9,54%
$[\alpha]_D^{23}$	= +90° (c = 1,117 in Alkohol)			

Die Analysen und die Bestimmung der Drehungen wurden in unserem Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. *Gysel* durchgeführt.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.  
Pharmazeutische Abteilung.