

Experimentelles.

Zur Herstellung der Keimsole wurde nach *Carey Lea*¹⁾ die Lösung: 20 g NaOH, 20 g Dextrin, 1 Liter Wasser portionsweise mit einer Lösung von 28 g AgNO₃ in 100 cm³ Wasser versetzt, nach einer Stunde das gebildete Silbersol mit Alkohol gefällt und mit Wasser wieder aufgenommen. Durch Zugabe abgestufter Mengen von Gelatine liess sich die Konzentration, durch eine Abänderung der genannten Vorschrift die Grösse der Keime variieren; näheres bringt die in Fussnote 2), S. 2114 genannte Quellenangabe.

Die Wachstumslösung hat folgende Zusammensetzung:

A. 180 g Na ₂ SO ₃ wasserfrei	B. 20 g Na ₂ SO ₃ wasserfrei
7,5 g AgNO ₃	20 g p-Phenylendiamin
1000 g H ₂ O	1000 g H ₂ O

Zum Gebrauch sind zu mischen: 5 A + 1 B.

Zur Bestimmung der Keimzahlen liess sich die unmittelbare Auszählung unter dem Ultramikroskop nur beschränkt anwenden. Es wurden daher die Zählplatten zunächst mit der Wachstumslösung behandelt, und die Teilchen nachträglich unter der Annahme gezählt, dass Teilchenzahl und Keimzahl übereinstimmen. Da sich die Teilchenzahl mit der Dauer der Wachstumsbehandlung nicht ändert, schien jene Annahme hinreichend gesichert.

Einzelheiten zu dem Modellversuch des One-Step-Process werden an anderer Stelle veröffentlicht werden²⁾.

Die im letzten Absatz des vorangehenden Kapitels genannte Zeichenflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 0,02 g kolloidem Silber (in Körnchen) in 1 Liter 10-proz. Alkohol.

Zürich, Photographisches Institut der Eidg. Techn.
Hochschule.

265. Zur Kenntnis der Triterpene.

(120. Mitteilung³⁾)

Überführung der tetracyclischen Elemadienolsäure in einen pentacyclischen Kohlenwasserstoff C₃₀H₅₀

von L. Ruzicka, A. Hiestand, H. Baumgartner und O. Jeger.

(27. X. 47.)

Das gemeinsame Vorkommen der isomeren pentacyclischen α - und β -Amyrine und der tetracyclischen Elemadienolsäure im Manila-Elementharz regte zu Versuchen an, die beiden Verbindungsreihen experimentell zu verknüpfen. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir Umsetzungen, die zur Cyclisierung der Elemadienolsäure führten und in der Folge die Umwandlung dieser Triterpenverbindung in einen pentacyclischen Kohlenwasserstoff erlaubten.

¹⁾ Cf. *J. Voigt*, Das Kolloide Silber, S. 28, Leipzig 1929.

²⁾ Schweiz. Photo-Rundschau.

³⁾ 119. Mitt. Helv. **30**, 2045 (1947).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Acetyl-elemadienolsäure (I), Elemadiensäure (II) und Elemadienonsäure (III) erhält man unter Abspaltung von 1 Mol Wasser neutrale Reaktionsprodukte, welche durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und fraktionierte Krystallisation in reiner Form isoliert werden konnten. So lieferte Acetyl-elemadienolsäure bisher nur eine Verbindung $C_{32}H_{48}O_3$ (IV), während ausgehend von Elemadiensäure (II) und Elemadienonsäure (III), je zwei Isomerenpaare $C_{30}H_{46}O$ (V bzw. VI) und $C_{30}H_{44}O_2$ (VII bzw. VIII) gewonnen werden konnten.

Die so hergestellten Verbindungen IV—VIII weisen im U.V. ein identisches Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei $250\text{ m}\mu$ $\log \epsilon=4,2$ auf¹). Darnach liegen Verbindungen mit einer α,β -ungesättigten Keto-Gruppe vor, die durch Cyclisation der Carboxyl-Gruppe mit einer der beiden Doppelbindungen entstanden sind. An dieser Umsetzung hat die reaktionsfähigere der beiden Doppelbindungen der Elemadienolsäure, die als Isopropyliden-Kette vorliegt, teilgenommen, da, wie weiter unten gezeigt wird, die Doppelbindung der α,β -ungesättigten Ketogruppierung katalytisch hydriert werden kann²).

Die Natur der Isomerie bei den Isomerenpaaren V und VI sowie VII und VIII ist noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt. Es kann sich aber nur um geringe Unterschiede (z. B. Stereoisomerie) handeln, da aus den Verbindungen V und VI ($C_{30}H_{46}O$) mit Hydroxylamin ein identisches Derivat $C_{30}H_{49}O_2N$ (IX) erhalten wird, in dem offenbar ein Anlagerungsprodukt von Hydroxylamin an die Doppelbindung des Chromophors vorliegt. Ferner konnte das Diketon VII durch Kochen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure in das Isomere VIII übergeführt werden.

Bei der Hydrierung mit Platindioxyd-Katalysator lieferte die pentacyclische Verbindung aus Acetyl-elemadienolsäure (IV) nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zwei isomere Verbindungen $C_{32}H_{50}O_3$ (X und XI), die im U. V. nur eine für isolierte Carbonylgruppen charakteristische Bande mit einem Maximum bei $295\text{ m}\mu$, $\log \epsilon=1,66$ aufweisen. Die Isomerie der Verbindungen X und XI beruht wahrscheinlich in der verschiedenen räumlichen Lage der zum Carbonyl α -ständigen Substituenten. Das höher schmelzende Isomere XI liess sich nämlich durch Erhitzen mit Alkali und Reacetylierung der Hydroxyl-Gruppe in das stabile Acetat X überführen.

Die Keto-Gruppe des Acetoxy-ketons X konnte leicht nach *Wolff-Kishner* reduziert werden, wobei ein noch unbekannter pentacyclischer Triterpenalkohol $C_{30}H_{50}O$ (XII) entstand, welcher durch

¹) Die in dieser Arbeit erwähnten U. V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²) Die zweite, reaktionsträge Doppelbindung der Elemadienolsäure kann bekanntlich nicht hydriert werden.

Bildung eines Acetats (XIII) charakterisiert wurde. Die Verbindung XII lieferte bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure ein Keton $C_{30}H_{48}O$ (XIV), das anschliessend durch nochmalige Anwendung der Reduktion nach *Wolff-Kishner* in einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ (XV) übergeführt wurde. Die Verbindung XV ist mit keinem der bisher bekannten einfach ungesättigten pentacyclischen Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{50}$ identisch.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Cyclisierungen mit Phosphorpentoxyd.

a) Acetyl-elemadienolsäure (I). 13 g Substanz wurden in 750 cm³ absolutem Benzol gelöst und bei Siedetemperatur innert 30 Minuten portionsweise mit 45 g Phosphorpentoxyd versetzt. Hierauf hielt man die Mischung noch eine Stunde beim schwachen Sieden, filtrierte die warme Lösung vom Bodensatz ab und engte im Vakuum auf ein kleines Volumen ein. Der Bodensatz wurde mit viel Wasser versetzt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde hierauf eingeeengt und mit der ebenfalls mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschenen Benzollösung vereinigt und zur Trockne eingedampft. Man erhielt so 10,4 g gelbbraunes Öl, das in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 100 g Aluminiumoxyd (Aktivität I–II) filtriert wurde. Es wurden Fraktionen zu 400 cm³ gesammelt.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1–4	1200 cm ³ Benzol	5,3 g farbloses Öl
5–8	1200 cm ³ Benzol-Äther (3:1)	0,780 g farbloses Öl
9–16	2400 cm ³ Methanol-Eisessig (20:1)	4,1 g Acetyl-elemadienolsäure

Die Benzoleluate wurden in wenig Benzol gelöst und 2 Stunden mit 150 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge bei Siedehitze verseift. Nach ungefähr 1 Stunde schieden sich aus der Lösung Krystalle ab, die abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen wurden (1,64 g). Nach dreimaliger Krystallisation aus Chloroform-Methanol erreicht man den konstanten Smp. von 252–254°. Das gegen Tetranitromethan ungesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,754 mg Subst. gaben 11,283 mg CO₂ und 3,540 mg H₂O

$C_{30}H_{46}O_2$ Ber. C 82,14 H 10,57%

Gef. „ 82,02 „ 10,55%

$[\alpha]_D = -28,7$ (c = 1,045)

Es liegt die pentacyclische Verbindung IVa vor.

Acetylierung. 100 mg Substanz wurden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert. Aus Methanol erhält man Nadeln vom Smp. 192–193°. Das Analysenpräparat wurde 2 Tage bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,714 mg Subst. gaben 10,900 mg CO₂ und 3,344 mg H₂O

$C_{32}H_{48}O_3$ Ber. C 79,95 H 10,07%

Gef. „ 80,09 „ 10,08%

$[\alpha]_D = -61^{\circ}$ (c = 1,094)

Es liegt die Verbindung IV vor.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

b) Elemadiensäure (II). 1 g Substanz wurde in analoger Weise mit Phosphor-pentoxyd behandelt. Die nach der Reaktion gewonnene neutrale Substanz wurde in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-Mischung (5 : 1) konnten 95% Substanz wieder eluiert werden, wobei alle Fraktionen sehr unscharfe Schmelzpunkte (160—200°) zeigten. Sie wurden deshalb vereinigt und aus Essigester und Chloroform-Methanol umkristallisiert. Man erhielt so ein bei 214° schmelzendes Produkt, das zur Analyse im Hochvakuum bei 190° sublimiert wurde.

3,790 mg Subst. gaben 11,831 mg CO₂ und 3,700 mg H₂O

C₃₀H₄₆O Ber. C 85,24 H 10,97%

Gef. „ 85,19 „ 10,92%

[α]_D = +43° (c = 0,882)

Es liegt das hochschmelzende Isomere (V) vor.

Aus den Mutterlaugen der Gewinnung von V liess sich eine weitere Substanz vom konstanten Smp. 163° isolieren.

3,744 mg Subst. gaben 11,669 mg CO₂ und 3,645 mg CO₂

C₃₀H₄₆O Ber. C 85,24 H 10,97%

Gef. „ 85,06 „ 10,89%

[α]_D = +8,5° (c = 0,954)

Es liegt die isomere Verbindung (VI) vor.

Umsetzung mit Hydroxylamin. Beim Versuch der Herstellung eines Oxims — Kochen über Nacht mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in einem Gemisch von Benzol und Methanol — liefern die beiden isomeren pentacyclischen Verbindungen V und VI ein identisches, aus Chloroform-Methanol in Nadeln kristallisierendes Präparat vom Smp. 199°. Es wurden zwei im Hochvakuum 48 Stunden bei 100° getrocknete Präparate analysiert.

1. Aus dem hochschmelzenden Isomeren (V).

3,602 mg Subst. gaben 10,388 mg CO₂ und 3,467 mg H₂O

C₃₀H₄₉O₂N Ber. C 79,06 H 10,84%

Gef. „ 78,70 „ 10,77%

[α]_D = +51° (c = 0,427)

2. Aus dem tiefschmelzenden Isomeren (VI).

3,820 mg Subst. gaben 11,020 mg CO₂ und 3,629 mg H₂O

C₃₀H₄₉O₂N Ber. C 79,06 H 10,84%

Gef. „ 78,73 „ 10,63%

[α]_D = +52° (c = 0,421)

Es liegt IX vor.

c) Elemadienonsäure (III). Analog wie unter a) und b) angegeben wurden 8,4 g Elemadienonsäure (III) in 1500 cm³ Benzol mit 30 g Phosphor-pentoxyd im Verlaufe von 30 Minuten versetzt. Das nach der Aufarbeitung gewonnene gelbbraune Produkt (6,6 g) löste man in einer Petroläther-Benzol-Mischung (1 : 3) und brachte es auf eine Säule von 200 g Aluminiumoxyd (Aktivität III).

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—3	600 cm ³ Petroläther-Benzol (1 : 3)	5,39 g Nadeln, Smp. 163—165°
4—9	1000 cm ³ Benzol	Spuren Öl

Mit Methanol und Methanol-Eisessig-Mischung (10 : 1) liessen sich noch 420 mg Substanz cluieren, die aus Methanol krystallisierte und bei der Mischprobe mit Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktniedrigung geben.

Die Petroläther-Benzol (1 : 3)-Eluate wurden aus Äthanol umkrystallisiert, wobei man 4,5 g farblose Prismen vom Smp. 173–174° erhielt. Dieses Präparat weist eine spez. Drehung

$$[\alpha]_D = +16,6^\circ \quad (c = 1,20)$$

auf. Durch wiederholtes Umkrystallisieren kann unter bedeutendem Materialverlust der Schmelzpunkt auf 180,5–181,5° erhöht werden. Das im Hochvakuum bei 95° zwei Tage getrocknete Analysenpräparat gibt mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung.

3,668 mg Subst. gaben 11,093 mg CO₂ und 3,353 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₂ Ber. C 82,51 H 10,16%
Gef. „ 82,53 „ 10,23%

$$[\alpha]_D = +14,8^\circ \quad (c = 1,015)$$

Es liegt das pentacyclische Diketon (VII) vor.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation von VII gelang es, durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol-Wasser ein zweites Produkt zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt nicht über 164–165° erhöht werden konnte. Mit dem Produkte vom Smp. 180,5–181,5° vermischt schmilzt die Mischprobe bei 158°. Das Analysenpräparat wurde 2 Tage im Hochvakuum bei 95° getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben 11,323 mg CO₂ und 3,368 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₂ Ber. C 82,51 H 10,16%
Gef. „ 82,40 „ 10,05%

$$[\alpha]_D = +60^\circ \quad (c = 0,92)$$

Es liegt ein isomeres pentacyclisches Diketon (VIII) vor.

Isomerisierung von VII mit äthylalkoholischer Schwefelsäure.

100 mg Substanz wurden in 18 cm³ Alkohol gelöst, die Lösung mit 2 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Rückfluss in Stickstoffatmosphäre gekocht. Hierauf wurde in Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Aus Methanol erhielt man Krystalle, die konstant bei 167–168° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert.

3,896 mg Subst. gaben 11,811 mg CO₂ und 3,511 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₂ Ber. C 82,51 H 10,16%
Gef. „ 82,73 „ 10,08%

$$[\alpha]_D = +53^\circ \quad (c = 1,0)$$

Es liegt das isomere pentacyclische Diketon (VIII) vor, welches mit dem oben aus den Mutterlaugen der Cyclisierung der Elemadienonsäure gewonnenen Präparat vom Smp. 164–165° identisch ist.

Oxydation des pentacyclischen Oxy-ketons (IVa) mit Chromsäure.

400 mg Substanz vom Smp. 252–254° wurden in 90 cm³ Eisessig in der Wärme gelöst und bei Zimmertemperatur mit 70 mg Chromtrioxyd, gelöst in wenig 90-proz. Essigsäure, tropfenweise unter Schütteln versetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 380 mg neutrale, farblose Substanz, welche in Benzol gelöst und durch eine Säule von 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert wurde. Man erhielt so 370 mg Substanz, die bei 179–180° schmolz. Nach dreimaligem Umkrystallisieren und einmaligem Sublimieren erhöhte sich der Smp. auf 182,5–183,5°. Die Mischprobe mit dem oben gewonnenen pentacyclischen Diketon vom Smp. 180–181° (VII) schmolz bei 180°. Das Analysenpräparat wurde 2 Tage im Hochvakuum bei 95° getrocknet.

3,692 mg Subst. gaben 11,149 mg CO₂ und 3,384 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₂ Ber. C 82,51 H 10,16%
Gef. „ 82,40 „ 10,25%

$$[\alpha]_D = +17,1 \quad (c = 0,955)$$

Es liegt das pentacyclische Diketon vor, das identisch ist mit dem aus Elemadienon-säure gewonnenen höher schmelzenden Wasserabspaltungsprodukt.

Katalytische Hydrierung des pentacyclischen Acetoxy-ketons vom Smp. 192–193° (IV).

6,55 g Substanz wurden in 300 cm³ Essigester und 30 cm³ Eisessig gelöst und mit 73 mg Platindioxyd-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Darnach wurde wie üblich aufgearbeitet, die Substanz in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 150 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I–II) chromatographiert. Es werden Fraktionen zu 200 cm³ gesammelt.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—5	1000 cm ³ Petroläther	—
6—9	800 cm ³ Petroläther-Benzol (10:1)	—
10—21	2200 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	5820 mg Nadeln, Smp. 110—130°
22—23	400 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	110 mg Öl
24—26	600 cm ³ Petroläther-Benzol (1:3)	420 mg Öl

Die Petroläther-Benzol (3:1)-Eluate wurden vereinigt und aus Methanol nach dem Dreieckschema umkrystallisiert. Dabei erhielt man zwei gegen Tetranitromethan ungesättigte Endfraktionen: eine im Methanol schwer lösliche, 420 mg vom Smp. 179—180°, wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 160° Blocktemperatur sublimiert.

3,498 mg Subst. gaben 10,203 mg CO₂ und 3,257 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₃ Ber. C 79,61 H 10,44%
Gef. „ 79,60 „ 10,42%

[α]_D = -114° (c = 0,82)

Es liegt das hochschmelzende Isomere XI vor.

Die zweite Endfraktion der Krystallisation schmilzt konstant bei 133—136°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,619 mg Subst. gaben 10,481 mg CO₂ und 3,367 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₃ Ber. C 79,61 H 10,44%
Gef. „ 79,04 „ 10,41%

Es liegt das Isomere X vor.

Eine willkürlich gewählte Zwischenfraktion der Krystallisation vom Smp. 160° gab folgende Analysenwerte.

Gef. C 79,51 H 10,37%

Alkalische Verseifung des Isomeren vom Smp. 133–136° (X). 650⁻mg Substanz wurden im Einschlussrohr über Nacht mit 10-proz. äthylalkoholischer Kalilauge auf 205° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man aus Methanol Nadeln vom Smp. 195–196°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

3,987 mg Subst. gaben 11,937 mg CO₂ und 3,957 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₂ Ber. C 81,76 H 10,98%
Gef. „ 81,71 „ 11,10%

[α]_D = +92,5° (c = 0,423)

Es liegt Xa vor.

Bei der Reacetylierung von Xa mit Acetanhydrid-Pyridin erhält man das Acetat vom Smp. 133–136° (X), das nochmals analysiert wurde.

3,730 mg Subst. gaben 10,831 mg CO₂ und 3,411 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₀ O ₃	Ber. C 79,61	H 10,44%
	Gef. ,, 79,24	,, 10,23%

Die alkalische Verseifung des Acetates vom Smp. 179–180° (XI) mit 10-proz. äthanolischer Kalilauge bei Siedetemperatur liefert Krystalle vom Smp. 194–195°, die mit dem bei der Verseifung des isomeren Acetats vom Smp. 134–135° (X) gewonnenen Alkohol (Xa) identisch sind. Analysiert wurde ein im Hochvakuum bei 180° sublimiertes Präparat.

4,011 mg Subst. gaben 11,970 mg CO₂ und 3,955 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₈ O ₂	Ber. C 81,76	H 10,98%
	Gef. ,, 81,44	,, 11,03%

$[\alpha]_D = +95^\circ$ (c = 1,43)

Reduktion des Hydrierungsproduktes vom Smp. 133–136° (X) nach
Wolff-Kishner.

4 g Substanz wurden auf dem Wasserbad in 20 cm³ absolutem Äthanol gelöst und mit 5 cm³ 100-proz. Hydrazin-hydrat während einer Stunde rückfließend gekocht. Hierauf vermischte man diese Lösung mit einer Natriumäthylatlösung, zubereitet aus 80 cm³ absolutem Äthanol und 8 g Natrium, und erhitzte im Einschlussrohr während 14 Stunden auf 200°. Nach dem Aufarbeiten erhält man eine schaumige Substanz, die mit Acetanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert, anschliessend in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 130 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität I–II) chromatographiert wurde. Es wurden Fraktionen zu 200 cm³ gesammelt.

1000 cm³ Petroläther

1600 cm³ Petroläther-Benzol-Mischung (10:1): 1250 mg Nadeln, Smp. 137–142°

Petroläther-Benzol (3:1)-Mischung eluierte bereits Ausgangsmaterial. Deshalb wurde die restliche Substanz mit Methanol aus der Säule ausgewaschen und nochmals der Reduktion nach *Wolff-Kishner* unterworfen. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol erhöht sich der Schmelzpunkt der Petroläther-Benzol (10:1)-Eluate auf 147–148°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 145° sublimiert.

3,611 mg Subst. gaben 10,838 mg CO₂ und 3,595 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₂ O ₂	Ber. C 81,99	H 11,18%
	Gef. ,, 81,91	,, 11,14%

$[\alpha]_D = -27,8^\circ$ (c = 0,97)

Es liegt XIII vor.

Verseifung. 100 mg Substanz wurden in 10-proz. äthanolischer Kalilauge während einer Stunde gekocht. Nach dem Aufarbeiten erhält man aus Methanol-Wasser feine filzige Nadelchen vom Smp. 134,5–135,5°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde der konstante Smp. 138,5–139° erreicht. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 135° sublimiert.

3,640 mg Subst. gaben 11,243 mg CO₂ und 3,824 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₀ O	Ber. C 84,44	H 11,81%
	Gef. ,, 84,28	,, 11,75%

$[\alpha]_D = +4,2$ (c = 0,72)

Es liegt der Alkohol (XII) vor.

Oxydation mit Chromsäure: 350 mg des obigen Alkohols wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur tropfenweise unter Schütteln mit einer Lösung von 180 mg Chromtrioxyd, gelöst in 90-proz. Essigsäure, versetzt. Man liess 4 Stunden

stehen, gab hierauf 5 cm³ Methanol hinzu und engte die Lösung am Vakuum ein. Nach dem Aufarbeiten erhielt man ein farbloses Öl, das in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert wurde.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—2	100 cm ³ Petroläther	—
3	80 cm ³ Petroläther-Benzol (10:1)	250 mg Nadeln, Smp. 118—121°
4	80 cm ³ Petroläther-Benzol (10:1)	90 mg Nadeln, Smp. 115—118°

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol wurde der konstante Smp. 126—127° erreicht. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 125° sublimiert.

3,669 mg Subst. gaben 11,405 mg CO₂ und 3,730 mg H₂O

C₃₀H₄₈O Ber. C 84,84 H 11,39%

Gef. „ 84,83 „ 11,38%

[α]_D = +29,7° (c = 1,21)

Es liegt das pentacyclische Keton (XIV) vor.

Pentacyclischer Kohlenwasserstoff.

250 mg des obigen Ketons wurden in 5 cm³ absolutem Äthanol gelöst und auf dem Wasserbad mit ½ cm³ Hydrazin-hydrat eine Stunde am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde diese Lösung mit Natriumäthylat-Lösung, hergestellt aus 10 cm³ Äthanol und 1 g Natrium, im Einschlussrohr während 15 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wurde ein farbloses Öl erhalten, das in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 8 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Petroläther in Fraktionen zu 40 cm³ eluierte im ganzen 160 mg Substanz, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol feine Nadelchen vom konstanten Smp. 119—120° lieferte. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 110° sublimiert.

3,627 mg Subst. gaben 11,656 mg CO₂ und 3,984 mg H₂O

C₃₀H₅₀ Ber. C 87,73 H 12,27%

Gef. „ 87,70 „ 12,29%

[α]_D = +2,9° (c = 1,372)

Es liegt XV vor.

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

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