

Zusammenfassung

1. 14 Aminosäuren, nämlich L-Histidin, L-Glutaminsäure, L-Asparaginsäure, Glykokoll, L-Valin, L-Leucin, L-Isoleucin, L-Arginin, L-Lysin, L-Phenylalanin, L-Prolin, L-Tryptophan, L-Tyrosin und L-Cystin, wurden Kaninchen, Ratten und Meerschweinchen verabreicht und die Beeinflussung des Alaningehaltes im Blut ermittelt.

2. Es ist nicht verwunderlich, dass durch Verabreichung von Glutaminsäure und Asparaginsäure eine Erhöhung des Alaningehaltes im Blut auftritt, da Alanin durch die Umaminierungsreaktion aus diesen Aminosäuren sehr leicht entstehen kann.

3. Überraschenderweise hat sich aber ergeben, dass auch die übrigen Aminosäuren einen Anstieg des Alanins bedingen.

4. Vor allem ist auffallend, dass das Tryptophan und das Tyrosin schon in geringen Mengen verabreicht einen deutlichen Anstieg der Alaninwerte bewirken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Wiss, der die Anregung zu diesen Untersuchungen gegeben hat, sei hiefür sowie für seine freundlichen Ratschläge auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel.

35. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

49. Mitteilung¹⁾.

Vielgliedrige Cyclanole und Cyclanol-acetate

von Margrit Kobelt, P. Barman, V. Prelog und L. Ruzicka.

(21. XII. 48.)

Für Untersuchungen über den Einfluss der Ringgrösse auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften bei vielgliedrigen Ringverbindungen bereiteten wir die Reihe der ringhomologen Cyclanole mit 8- bis 20-gliedrigem Ring durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Cyclanone mit Raney-Nickel²⁾. Die Cyclanole mit 10, 11, 12, 16, 18, 19 und 20 Ringgliedern sind bisher nicht beschrieben worden.

Der Geruch der Cyclanole ist erwartungsgemäss schwächer als derjenige der entsprechenden Cyclanone³⁾. Die Alkohole mit 14—19 Ringgliedern zeigen jedoch einen schwachen moschusartigen Geruch. Die niedrigeren Homologen mit 9—13 Ringgliedern besitzen eigenartige, an bicyclische Terpenalkohole erinnernde Gerüche, während das Cycloekosanol mit 20 Ringgliedern fettartig riecht.

¹⁾ 48. Mitt. Helv. **31**, 1325 (1948).

²⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. **28**, 395 (1945).

³⁾ Vgl. L. Ruzicka und Mitarb. Helv. **9**, 722 (1926); **10**, 696 (1927).

Zur Charakterisierung führten wir die ringhomologen Cyclanole in ihre Phenylurethane über. Ebenso wie bei einigen anderen bisher untersuchten ringhomologen Verbindungen zeigen auch bei Cyclanolen und ihren Phenyl-urethanen die Kurven, welche die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Ringgliederzahl darstellen, einen eigenartigen Verlauf (Fig. 1)¹⁾ und unterscheiden sich demnach von den ähnlichen Kurven bei aliphatischen homologen Verbindungen.

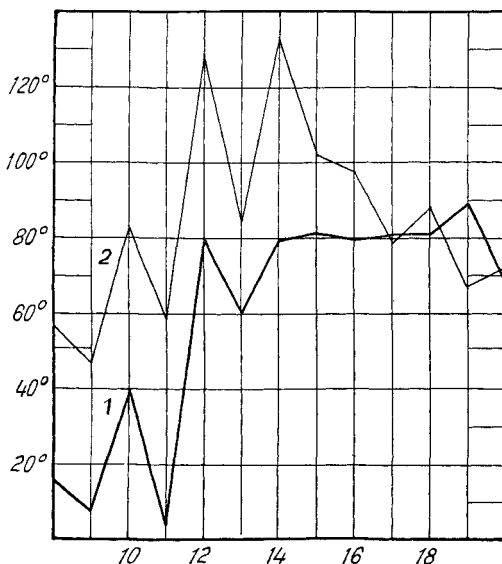


Fig. 1.

Schmelzpunkte der ringhomologen Cyclanole (Kurve 1) und Cyclanol-phenyl-urethane (Kurve 2).

Für weitere Untersuchungen stellten wir aus den Cyclanolen ihre Acetate her. Die Abhängigkeit der Dichte, des Brechungsvermögens und der Molekular-Refraktion von der Ringgröße bei vielgliedrigen Verbindungen ist schon einige Male untersucht und diskutiert worden²⁾³⁾. Da die höheren Ringhomologen bei den bisher untersuchten Verbindungsreihen fest sind, mussten die Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden und die Werte bei der Vergleichstemperatur durch Extrapolation ermittelt werden. Um die Ungenauigkeiten, welche dadurch entstehen, zu vermeiden, haben wir es vorgezogen, die erwähnten physikalischen

¹⁾ Vgl. z. B. *L. Ruzicka* und Mitarbeiter, *Helv.* **13**, 1152 (1930); **20**, 548 (1937); **28**, 613 (1945).

²⁾ *L. Ruzicka*, *M. Stoll*, *H. W. Huyser* und *H. A. Boekenoogen*, *Helv.* **13**, 1152 (1930); *L. Ruzicka* und *H. A. Boekenoogen*, *Helv.* **14**, 1319 (1931).

³⁾ *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930); *A. Müller*, *Helv.* **16**, 155 (1933); *W. H. Carothers* und *J. W. Hill*, *Am. Soc.* **55**, 5042, 5048 (1933).

Eigenschaften statt an Alkoholen selbst an ihren bei Zimmertemperatur flüssigen Acetaten zu messen.

In Fig. 2 ist die Dichte d_4^{20} und der Brechungsindex n_D^{20} der Cyclanol-Acetate als Funktion der Ringgliederzahl dargestellt. Ein ähnlicher Verlauf der Dichtekurven wurde bei vielgliedrigen Ringverbindungen schon einige Male beobachtet. Zum Vergleich ist in Fig. 2 die Dichtekurve der vielgliedrigen Cyclanone eingezeichnet.

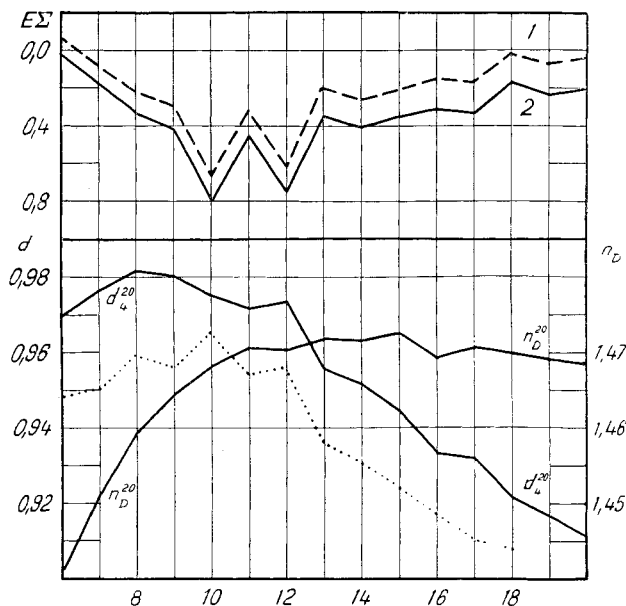


Fig. 2.

Brechungsindexe (n_D^{20}), Dichten (d_4^{20}) und spezifische Exaltationen ($E\Sigma$: Kurve 1 nach Eisenlohr, Kurve 2 nach Vogel) der ringhomologen Cyclanol-acetate. Punktierte Kurve: Dichten d_4^{20} der Cyclanone.

Die aus den Dichten und Brechungsindizes berechneten Molekular-Refraktionen (vgl. Tabelle 1) zeigen bei Cyclanol-acetaten mit einer mittleren Ringgliederzahl von 8 bis 12 gegenüber den aus den Atomrefraktionen berechneten Werten eine starke Depression. Besonders stark ausgeprägte Depressionen werden erhalten, wenn man statt der alten, von F. Eisenlohr¹⁾ angegebenen Atomrefraktionen zur Berechnung die neuen, von A. T. Vogel²⁾ bestimmten Werte verwendet (vgl. Fig. 2). Eine Erniedrigung der Molekular-Refraktion wurde auch bei anderen vielgliedrigen Verbindungen mit einer mitt-

¹⁾ W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.

²⁾ A. I. Vogel, Soc. 1946, 133 und 1948, 624; J. P. Wibaut und S. L. Langendijk, Rec. 59, 1221 (1940), haben schon früher gezeigt, dass die Atomrefraktionen von Eisenlohr einer Korrektur bedürfen.

leren Ringgliederzahl schon von *L. Ruzicka* und *H. A. Boekenoogen* beobachtet¹⁾).

Wir glauben, dass sich der überraschende Einfluss der Ringgröße auf die Dichte und Molekular-Refraktion bei Cyclanol-acetaten und anderen Ringverbindungen mit einer mittleren Zahl von Ringgliedern auf folgende Weise erklären lässt.

Im Gegensatz zu den Anschauungen der klassischen Stereochemie folgt aus vielen physikalischen Untersuchungen, dass die freie Drehbarkeit bei einfachen C—C-Bindungen teilweise gehindert ist, indem verschiedene Konstellationen nicht die gleiche Energie besitzen. Die Änderung der potentiellen Energie, welche mit der Drehung einer Tetramethylen-Kette um die mittlere C—C-Bindung verbunden ist, lässt sich annähernd durch die Gleichung

$$E = -1,7 \cos 3 \varphi - 0,5 \cos \varphi \text{ Kcal/Mol}$$

darstellen²⁾. In Fig. 3 ist diese Funktion zusammen mit einer schematischen Darstellung der entsprechenden Konstellation der Tetramethylen-Kette wiedergegeben. Die Bedeutung des in der Gleichung vorkommenden Winkels φ ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich. Die energetisch günstigste Konstellation einer Polymethylen-Kette ist die Zickzack-Konstellation **d**, welche bei den normalen Paraffinen auch stark bevorzugt ist.

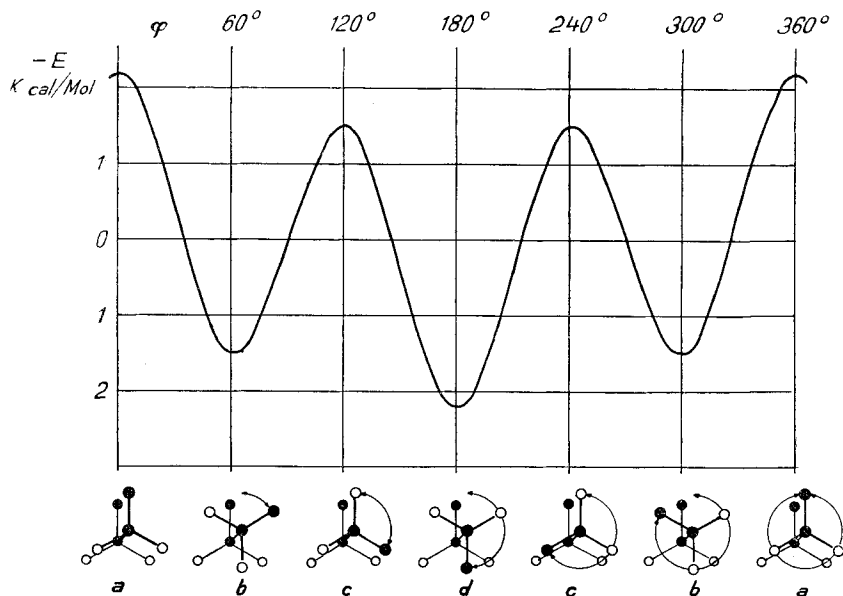


Fig. 3.

Abhängigkeit der potentiellen Energie E einer Tetramethylen-Kette von der Konstellation.

¹⁾ *Helv.* **14**, 1323 (1931). Vgl. auch *J. W. Hill* und *W. H. Carothers*, *Am. Soc.* **55**, 5042 (1933).

²⁾ *H. Kuhn*, *J. Chem. Phys.* **15**, 843 (1947); *K. S. Pitzer*, *J. Chem. Phys.* **8**, 811 (1940).

Bei Cycloparaffinen weicht die Polymethylen-Kette um so stärker von der Zickzack-Konstellation ab, je kleiner der Ring ist.

Die Polymethylen-Kette in Cyclopentan und seinen niedrigen Ringhomologen wird in die energetisch ungünstigste Konstellation **a** gezwungen. Trotz der mit einem nicht ebenen Bau verbundenen Abweichungen vom Tetraedervalenzwinkel (also einer Ringspannung), scheint das Cyclopentan nach *Pitzer*¹⁾ nicht planar gebaut zu sein, indem die nichtplanare Form wegen ihrer energetisch günstigeren Konstellation einer niedrigeren potentiellen Energie entspricht als die planare.

In der bevorzugten Sesselform des Cyclohexans kommt die energetisch günstige Konstellation **b** sechsmal vor, in der Wannenform viermal die Konstellation **b** und zweimal die Konstellation **a**.

Wenn man die Wirkungsradien der Atome berücksichtigt, also z. B. Kalottenmodelle nach *Stuart* verwendet, so sieht man, dass sich die Cycloparaffine mit einer mittleren Ringgliederzahl (8—12) nur aus Polymethylen-Ketten aufbauen lassen, welche die energetisch mehr oder weniger ungünstigen Konstellationen besitzen. Die Polymethylen-Ketten in höheren Cycloparaffinen können dagegen wieder die energetisch günstigen Konstellationen **b** und **d** annehmen. Sie nähern sich deshalb in ihrem Verhalten den Paraffinen.

Die teilweise gehinderte freie Drehbarkeit einer Tetramethylen-Kette um die C—C-Bindung, welche die Kohlenstoffatome in Stellung 2 und 3 verbindet, wird hauptsächlich auf die gegenseitige Beeinflussung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in Stellungen 1 und 4 zurückgeführt. Wie man aus theoretischen Gründen erwarten dürfte und schon vor längerer Zeit besonders an alicyclischen cis-Isomeren beobachtet hat, führt eine solche Wechselwirkung zu einer Erhöhung der Dichte und einer Erniedrigung der Molekular-Refraktion²⁾. Es ist demnach verständlich, dass auch diejenigen vielgliedrigen Ringverbindungen, in welchen die Polymethylen-Ketten mit energetisch ungünstigen Konstellationen vorkommen, eine grössere Dichte und kleinere Molekular-Refraktion besitzen, als diejenigen, bei welchen die energetisch bevorzugten Konstellationen überwiegen.

Vorläufige Messungen haben gezeigt, dass die ringhomologen Cyclanol-acetate bei der alkalischen Verseifung keine charakteristischen Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten zeigen, so dass sich eine eingehendere Untersuchung in dieser Richtung erübrigt.

Herrn Dr. *M. Stoll* und der Fa. *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Überlassung eines Teiles des Ausgangsmaterials, welches wir für diese Untersuchung benötigten.

¹⁾ Vgl. *K. S. Pitzer*, *Science* **101**, 672 (1945).

²⁾ Vgl. *K. v. Auwers*, *A.* **420**, 92 (1920).

Tabelle 1.
Cyclanol-acetate.

n	d_4^{20}	n_D^{20}	$M_{D\text{gef.}}$	M_D ber. *)	EM *)	$E\Sigma^*$	M_D ber. **)	EM **)	$E\Sigma^{**}$
6	0,9698	1,4406	38,70	38,60	+ 0,10	+ 0,07	38,73	- 0,03	- 0,02
7	0,9765	1,4510	43,10	43,22	- 0,12	- 0,08	43,38	- 0,28	- 0,18
8	0,9813	1,4593	47,45	47,83	- 0,38	- 0,22	48,02	- 0,57	- 0,34
9	0,9802	1,4644	51,90	52,45	- 0,55	- 0,30	52,67	- 0,77	- 0,42
10	0,9747	1,4682	55,74	57,07	- 1,33	- 0,67	57,32	- 1,58	- 0,80
11	0,9718	1,4705	61,00	61,69	- 0,69	- 0,33	61,96	- 0,96	- 0,45
12	0,9734	1,4702	64,90	66,30	- 1,40	- 0,62	66,61	- 1,71	- 0,76
13	0,9553	1,4719	70,43	70,91	- 0,48	- 0,20	71,26	- 0,83	- 0,35
14	0,9516	1,4721	74,86	75,53	- 0,67	- 0,26	75,91	- 1,05	- 0,41
15	0,9445	1,4725	79,60	80,16	- 0,56	- 0,21	80,55	- 0,95	- 0,35
16	0,9332	1,4694	84,35	84,77	- 0,42	- 0,15	85,21	- 0,86	- 0,31
17	0,9321	1,4708	88,87	89,39	- 0,52	- 0,18	89,85	- 0,98	- 0,33
18	0,9215	1,4699	93,96	94,01	- 0,05	- 0,02	94,50	- 0,54	- 0,17
19	0,9167	1,4682	98,40	98,63	- 0,23	- 0,07	99,15	- 0,75	- 0,23
20	0,9111	1,4671	103,10	103,25	- 0,15	- 0,04	103,80	- 0,70	- 0,21

*) Atomrefraktionen nach *F. Eisenlohr: W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig, 1911.*

**) Werte nach *A. I. Vogel, Soc. 1946, 133 und 1948, 624.*

Experimenteller Teil¹⁾.

Zur Herstellung von Cyclanolen wurden die reinen Cyclanone in zweifachem Volumen Feinsprit gelöst und mit 10–20% *Raney-Nickel* bei 120° und 80 Atm. Wasserstoffdruck etwa 10 Stunden hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute fast quantitativ. Zur Reinigung wurden die niedrigeren Ringhomologen nochmals rektifiziert oder ausgefren, die höheren aus Petroläther umgelöst und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert.

Die Phenyl-urethane stellte man durch 1-stündiges Erwärmen gleicher Mengen Cyclanol und Phenyl-isocyanat auf 80° her. Das überschüssige Phenyl-isocyanat wurde darauf im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther oder Methanol umkrystallisiert.

Die Acetate wurden aus den Cyclanolen durch Stehenlassen mit 2 Teilen Acetanhydrid und 1 Teil trockenem Pyridin bereitet. Nach 24 Stunden destillierte man die überschüssigen Reagentien im Vakuum ab und versetzte den Destillationsrückstand mit Äther und Wasser. Die mit verdünnter Salzsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gründlich gewaschene ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen das Cyclanolacetat, welches zur Analyse mehrmals rektifiziert wurde.

Cycloheptanol²⁾. Acetat. Sdp._{11 mm} 76–78°.

3,424 mg Subst. gaben 8,668 mg CO₂ und 3,178 mg H₂O

C₉H₁₆O₂ Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,08 H 10,37%

Cyclooctanol³⁾. Sdp._{16 mm} 99°.

3,834 mg Subst. gaben 10,502 mg CO₂ und 4,288 mg H₂O

C₈H₁₆O Ber. C 74,94 H 12,58% Gef. C 74,75 H 12,51%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Vgl. B. **62**, 3094 (1929), sowie Helv. **28**, 397 (1945).

³⁾ Vgl. Helv. **28**, 397 (1945).

p-Nitrobenzoat. Gelbliche Krystalle aus Alkohol, Smp. 64°.

3,779 mg Subst. gaben 9,001 mg CO₂ und 2,338 mg H₂O
 C₁₅H₁₉O₄N Ber. C 64,96 H 6,91% Gef. C 65,00 H 6,92%

Phenyl-urethan. Smp. 57° (aus Petroläther).

3,790 mg Subst. gaben 10,103 mg CO₂ und 2,909 mg H₂O
 C₁₅H₂₁O₂N Ber. C 72,84 H 8,56% Gef. C 72,75 H 8,59%

Acetat. Sdp. _{11 mm} 95—96°.

3,466 mg Subst. gaben 8,949 mg CO₂ und 3,300 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,47 H 10,64%

Cyclononanol¹⁾. Sdp. _{17 mm} 115°.

3,172 mg Subst. gaben 8,813 mg CO₂ und 3,570 mg H₂O
 C₉H₁₈O Ber. C 75,99 H 12,76% Gef. C 75,82 H 12,59%

Acetat. Sdp. _{11 mm} 108—109°.

3,644 mg Subst. gaben 9,592 mg CO₂ und 3,575 mg H₂O
 C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,83 H 10,98%

Cyclodecanol (hergestellt von *L. Frenkiel*)²⁾.

Sdp. _{12 mm} 125°; Smp. 40—41°³⁾; $d_4^{20} = 0,9606$; $n_D^{20} = 1,4926$

3,733 mg Subst. gaben 10,510 mg CO₂ und 4,242 mg H₂O
 C₁₀H₂₀O Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,83 H 12,87%

p-Nitrobenzoat. Smp. 116° (aus Chloroform-Essigester).

3,698 mg Subst. gaben 9,099 mg CO₂ und 2,480 mg H₂O
 C₁₇H₂₃O₄N Ber. C 66,86 H 7,59% Gef. C 66,70 H 7,50%

Phenyl-urethan. Smp. 83° (aus Äther-Petroläther).

3,850 mg Subst. gaben 10,458 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O
 C₁₇H₂₅O₂N Ber. C 74,14 H 9,15% Gef. C 74,13 H 9,16%

Acetat. Sdp. _{11 mm} 120—121°.

3,600 mg Subst. gaben 9,576 mg CO₂ und 3,579 mg H₂O
 C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,68 H 11,18% Gef. C 72,59 H 11,12%

Cycloundecanol. Sdp. _{20 mm} 128—131°; Smp. etwa 4°.

3,570 mg Subst. gaben 10,152 mg CO₂ und 4,152 mg H₂O
 C₁₁H₂₂O Ber. C 77,58 H 13,02% Gef. C 77,61 H 13,01%

Phenyl-urethan. Smp. 58—59° (aus Petroläther).

3,470 mg Subst. gaben 9,466 mg CO₂ und 2,883 mg H₂O
 C₁₈H₂₇O₂N Ber. C 74,70 H 9,41% Gef. C 74,44 H 9,29%

Acetat. Sdp. _{20 mm} 128°.

3,799 mg Subst. gaben 10,248 mg CO₂ und 3,850 mg H₂O
 C₁₃H₂₄O₂ Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,62 H 11,34%

Cyclododecanol. Smp. 80° (aus Petroläther).

3,660 mg Subst. gaben 10,477 mg CO₂ und 4,306 mg H₂O
 C₁₂H₂₄O Ber. C 78,19 H 13,13% Gef. C 78,12 H 13,17%

¹⁾ Helv. **28**, 398 (1945); Sd. _{13 mm} 112—113°, Phenyl-urethan Smp. 47° und 54°.

²⁾ Diss. ETH. Zürich 1947.

³⁾ Eine früher [Helv. **27**, 218 (1944)] beschriebene Verbindung vom Smp. 62° ist wahrscheinlich kein Cyclodecanol.

Phenyl-urethan. Smp. 128—129° (aus Petroläther).

3,827 mg Subst. gaben 10,530 mg CO₂ und 3,263 mg H₂O
 C₁₅H₂₉O₂N Ber. C 75,20 H 9,63% Gef. C 75,09 H 9,54%

Acetat. Sdp. _{11 mm} 141—142°.

3,448 mg Subst. gaben 9,397 mg CO₂ und 3,566 mg H₂O
 C₁₄H₂₆O₂ Ber. C 74,28 H 11,58% Gef. C 74,37 H 11,57%

Cyclotridecanol¹⁾. Smp. 60—60,5° (aus Petroläther).

3,501 mg Subst. gaben 10,097 mg CO₂ und 4,104 mg H₂O
 C₁₃H₂₆O Ber. C 78,72 H 13,21% Gef. C 78,71 H 13,11%

Phenyl-urethan. Smp. 84—85° (aus Petroläther).

3,614 mg Subst. gaben 10,015 mg CO₂ und 3,164 mg H₂O
 C₂₀H₃₁O₂N Ber. C 75,66 H 9,84% Gef. C 75,64 H 9,80%

Acetat. Sdp. _{20 mm} 148—150°.

3,763 mg Subst. gaben 10,332 mg CO₂ und 3,896 mg H₂O
 C₁₃H₂₈O₂ Ber. C 74,95 H 11,74% Gef. C 74,93 H 11,59%

Cyclotetradecanol²⁾. Smp. 79—80° (aus Petroläther).

3,676 mg Subst. gaben 10,665 mg CO₂ und 4,359 mg H₂O
 C₁₄H₂₈O Ber. C 79,18 H 13,29% Gef. C 79,18 H 13,27%

Phenyl-urethan. Smp. 132—133° (aus Methanol).

3,610 mg Subst. gaben 10,068 mg CO₂ und 3,230 mg H₂O
 C₂₁H₃₃O₂N Ber. C 76,08 H 10,03% Gef. C 76,11 H 10,01%

Acetat. Sdp. _{0,6 mm} 113—114°.

3,658 mg Subst. gaben 10,129 mg CO₂ und 3,832 mg H₂O
 C₁₆H₃₀O₂ Ber. C 75,53 H 11,86% Gef. C 75,57 H 11,72%

Cyclopentadecanol³⁾. Smp. 81° (aus Petroläther).

3,620 mg Subst. gaben 10,537 mg CO₂ und 4,350 mg H₂O
 C₁₅H₃₀O Ber. C 79,57 H 13,36% Gef. C 79,44 H 13,45%

Phenyl-urethan. Smp. 104° (aus Methanol).

3,716 mg Subst. gaben 10,402 mg CO₂ und 3,409 mg H₂O
 C₂₂H₃₅O₂N Ber. C 76,47 H 10,21% Gef. C 76,39 H 10,27%

Acetat. Sdp. _{0,15 mm} 106—107°.

3,352 mg Subst. gaben 9,320 mg CO₂ und 3,574 mg H₂O
 C₁₇H₃₂O₂ Ber. C 76,06 H 12,02% Gef. C 75,87 H 11,93%

Cyclohexadecanol. Smp. 79—80° (aus Petroläther).

3,276 mg Subst. gaben 9,591 mg CO₂ und 3,950 mg H₂O
 C₁₆H₃₂O Ber. C 79,93 H 13,42% Gef. C 79,89 H 13,49%

Phenyl-urethan. Smp. 97,5° (aus Petroläther).

3,739 mg Subst. gaben 10,513 mg CO₂ und 3,463 mg H₂O
 C₂₃H₃₇O₂N Ber. C 76,83 H 10,37% Gef. C 76,73 H 10,36%

Acetat. Sdp. _{0,1 mm} 122°.

3,770 mg Subst. gaben 10,573 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O
 C₁₈H₃₄O₂ Ber. C 76,54 H 12,13% Gef. C 76,54 H 12,05%

1) Helv. **28**, 399 (1946): Smp. 58,5°.

2) Helv. **28**, 399 (1945): Smp. 97,5° (aus verd. Methanol).

3) Helv. **13**, 1172 (1930): Smp. 80—81° (aus Methylalkohol).

Cycloheptadecanol¹⁾. Smp. 81° (aus Petroläther).

3,515 mg Subst. gaben 10,333 mg CO₂ und 4,217 mg H₂O

C₁₇H₃₄O Ber. C 80,24 H 13,47% Gef. C 80,22 H 13,42%

Phenyl-urethan. Smp. 79° (aus Methanol).

3,834 mg Subst. gaben 10,830 mg CO₂ und 3,608 mg H₂O

C₂₃H₃₉O₂N Ber. C 77,16 H 10,52% Gef. C 77,09 H 10,51%

Acetat. Sdp. 0,1 mm 132°.

3,921 mg Subst. gaben 11,059 mg CO₂ und 4,280 mg H₂O

C₁₉H₃₆O₂ Ber. C 76,97 H 12,24% Gef. C 76,97 H 12,21%

Cyclooctadecanol. Smp. 81° (aus Petroläther).

3,542 mg Subst. gaben 10,454 mg CO₂ und 4,251 mg H₂O

C₁₈H₃₆O Ber. C 80,52 H 13,52% Gef. C 80,54 H 13,43%

Phenyl-urethan. Smp. 88,5° (aus Methanol).

3,987 mg Subst. gaben 11,320 mg CO₂ und 3,766 mg H₂O

C₂₅H₄₁O₂N Ber. C 77,47 H 10,66% Gef. C 77,48 H 10,57%

Acetat. Sdp. 0,5 mm 152—154°.

3,568 mg Subst. gaben 10,100 mg CO₂ und 3,901 mg H₂O

C₂₀H₃₈O₂ Ber. C 77,36 H 12,34% Gef. C 77,25 H 12,23%

Cyclononadecanol. Smp. 88—89° (aus Petroläther).

3,692 mg Subst. gaben 10,899 mg CO₂ und 4,422 mg H₂O

C₁₉H₃₈O Ber. C 80,78 H 13,56% Gef. C 80,56 H 13,40%

Phenyl-urethan. Smp. 67° (aus Methanol).

3,492 mg Subst. gaben 9,940 mg CO₂ und 3,317 mg H₂O

C₂₆H₄₃O₂N Ber. C 77,75 H 10,79% Gef. C 77,68 H 10,63%

Acetat. Sdp. 0,6 mm 155—157°.

3,806 mg Subst. gaben 10,847 mg CO₂ und 4,218 mg H₂O

C₂₁H₄₀O₂ Ber. C 77,72 H 12,42% Gef. C 77,77 H 12,41%

Cycloeikosanol. Smp. 69° (aus Petroläther).

3,710 mg Subst. gaben 11,005 mg CO₂ und 4,489 mg H₂O

C₂₀H₄₀O Ber. C 81,01 H 13,60% Gef. C 80,95 H 13,54%

Phenyl-urethan. Smp. 72° (aus Methanol).

2,521 mg Subst. gaben 7,188 mg CO₂ und 2,434 mg H₂O

C₂₇H₄₅O₂N Ber. C 78,02 H 10,91% Gef. C 77,81 H 10,80%

Acetat. Sdp. 0,5 mm 170°.

3,290 mg Subst. gaben 9,369 mg CO₂ und 3,646 mg H₂O

C₂₂H₄₂O₂ Ber. C 78,04 H 12,51% Gef. C 77,70 H 12,40%

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

Zusammenfassung.

Die ringhomologen Cyclanole mit 8-20 Ringgliedern, von welchen diejenigen mit einem 10-, 11-, 12-, 16-, 18-, 19- und 20-gliedrigen Ring bisher nicht beschrieben worden waren, wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Cyclanone mit Raney-Nickel in alkoholischer Lösung hergestellt.

¹⁾ Helv. 10, 703 (1927): Smp. 80°.

Zur Charakterisierung der Cyclanole eignen sich ihre Phenylurethane, welche stark verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

Die Cyclanole führte man in ihre flüssigen Acetate über, deren Dichte, Refraktion und Molekular-Refraktion gemessen wurde. Die beobachteten Depressionen der Molekular-Refraktion von Cyclanol-acetaten und anderen vielgliedrigen Verbindungen mit einer mittleren Ringgliederzahl (8–12) werden als Konstellations-Effekte aufgefasst.

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

36. Über Steroide und Sexualhormone.

158. Mitteilung¹).

Über die reduktive Aufspaltung von Steroid-epoxyden mit Lithiumaluminiumhydrid III. Vereinfachte Synthesen von Derivaten des 5-Oxy-koprostans

von Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni.

(21. XII. 48.)

Wie vor kurzem gezeigt werden konnte²), führt die Hydrierung von 3 β -Oxy-4 β ,5-oxido-koprostan (VI) mit Lithiumaluminiumhydrid in einheitlicher Reaktion zu 3 β ,5-Dioxy-koprostan (VIII), welches in bezug auf die Asymmetriezentren 3 und 5 die interessante Konfiguration des Strophanthidins und verwandter Aglycone besitzt. Das als Ausgangsmaterial für diese Synthese verwendete 3 β -Oxy-4 β ,5-oxido-koprostan (VI) ist jedoch nicht sehr leicht zugänglich; es wird in geringer Menge bei der katalytischen Reduktion von 3-Keto-4 β ,5-oxido-koprostan (V) neben dem Hauptprodukt dieser Hydrierung, dem 3 α -Oxy-4 β ,5-oxido-koprostan (IV) erhalten³).

Wird andererseits das Keto-oxyd V einer direkten Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterworfen, so bildet sich das gesuchte 3 β ,5-Dioxy-koprostan (VIII) ebenfalls nur als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von ca. 20%, während als Hauptprodukt der Reduktion das in Stellung 3 epimere 3 α ,5-Dioxy-koprostan (VII) auftritt.

Es zeigte sich nun aber, dass Allo-cholesterin (III) (Δ^4 -3 β -Oxycholesten) bei der Oxydation mit Phtalmonopersäure in guter Ausbeute das 4 β ,5-Oxyd VI liefert, welches, wie erwähnt, leicht in 3 β ,5-Dioxy-koprostan (VIII) übergeführt werden kann.

¹) 157. Mitt. Helv. **31**, 2210 (1948).

²) Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni, Helv. **31**, 1885 (1948).

³) Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni, Helv. **31**, 1822 (1948).