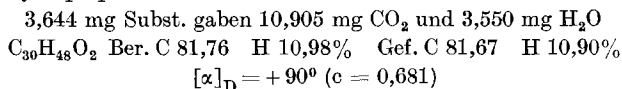


neutrale Oxydationsprodukte, die in Petroläther aufgenommen und durch eine Säule aus 9 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Petroläther eluierte insgesamt 216 mg Substanz, die zur Reinigung noch zweimal in gleicher Weise chromatographiert wurden, wobei man die erste Fraktion — 3 mg — verwarf. Nach 5maligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man Krystalle vom konstanten Smp. 117—118°.

Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 110° sublimiert.



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

### Zusammenfassung.

1. Ausgehend von dem zweifach ungesättigten Alkohol Euphol ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ ) wurde der bisher unbekannte tetracyclische, einfach ungesättigte Kohlenwasserstoff Euphen ( $\text{C}_{30}\text{H}_{52}$ ) hergestellt.

2. Die reaktionsträge Doppelbindung des Euphens zeigt analoges Verhalten wie die Doppelbindung des isomeren Kryptostens (aus Kryptosterin). Auf Grund des Absorptionsspektrums im Infrarot sind die die Doppelbindung tragenden C-Atome in beiden Verbindungen vollständig substituiert.

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

## 216. Zur Kenntnis der Triterpene.

142. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Isolierung eines unbekanntes, tetracyclischen Alkohols $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ aus „shea-nut“-Öl<sup>2)</sup>

von **K. Seitz** und **O. Jeger**.

(20. VI. 49.)

Die unlängst erschienene Abhandlung von *I. Heilbron, E. R. H. Jones* und *P. A. Robins*<sup>3)</sup> über die Isolierung eines, in der Literatur bisher nicht beschriebenen, zweifach ungesättigten, tetracyclischen Alkohols, Butyrospermol  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , veranlasst uns zu dieser Mitteilung über unsere, bereits im Jahre 1948 abgeschlossene, Untersuchung eines Triterpenalkohols, welcher mit der Verbindung der englischen Autoren identisch ist.

<sup>1)</sup> 141. Mitt., Helv. **32**, 1620 (1949).

<sup>2)</sup> Das „shea-nut“-Öl stammt von der Sapotacee *Butyrospermum Parkii* und gehört zur Gruppe der Bassiafette, die sich durch ihren hohen Gehalt an Unverseifbarem auszeichnen.

<sup>3)</sup> Soc. **1949**, 444.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten, die seit längerer Zeit in unserem Laboratorium zur Konstitutionsaufklärung der Triterpene der  $\beta$ -Amyrin-Gruppe durchgeführt werden, schien es uns wünschenswert, die Konstitution des sehr interessanten, aber bis jetzt nur wenig bekannten, tetracyclischen Alkohols, Basseol genau zu untersuchen. Das Basseol wurde vor mehreren Jahren von *J. H. Beynon*, *I. Heilbron* und *F. S. Spring*<sup>1)</sup> zum  $\beta$ -Amyrin cyclisiert. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Basseols wählten wir in dieser Arbeit nach der Vorschrift von *I. Heilbron*, *G. L. Moffet* und *F. S. Spring*<sup>2)</sup> „shea-nut“-Öl<sup>3)</sup>, aus dem nach bekannten Vorschriften in ca. 3-proz. Ausbeute unverseifbare Anteile gewonnen wurden. Durch fraktionierte Krystallisation der Acetate gelang es mühelos, die über 150° unscharf schmelzenden Spitzenfraktionen abzutrennen, welche hauptsächlich aus einem Gemisch von  $\beta$ -Amyrin-acetat und Lupeol-acetat bestanden. Aus den tiefer schmelzenden, leichter löslichen Fraktionen isolierten wir ein bei 140—141° scharf schmelzendes Acetat der Zusammensetzung  $C_{32}H_{52}O_2$  (I),  $[\alpha]_D = +11^{05}$ , das alkalisch zu einem Alkohol  $C_{30}H_{50}O$  (II), Smp. 108—109°,  $[\alpha]_D = -13^{05}$  verseift wurde. Die physikalischen Konstanten der obigen Verbindungen schienen zuerst mit den bekannten Daten für das Basseol und sein Acetat<sup>6)</sup> befriedigend übereinzustimmen. Bei der Überprüfung unserer einheitlichen Präparate zeigte sich jedoch, dass das Acetat im Gegensatz zum Basseol-acetat nicht zu  $\beta$ -Amyrin-acetat cyclisiert werden konnte, sondern dabei ölige Reaktionsprodukte lieferte. Somit erwies sich die Verbindung I vom Basseol-acetat wahrscheinlich verschieden.

Wir haben nun das Acetat  $C_{32}H_{52}O_2$  (I) mit Platinkatalysator in Eisessiglösung hydriert und nach Aufnahme von genau 1 Mol. Wasserstoff ein gegen Tetranitromethan noch ungesättigtes Dihydroacetat  $C_{32}H_{54}O_2$  (III) gewonnen, das zum Dihydroalkohol  $C_{30}H_{52}O$  (IV) verseift wurde. Ferner lieferte das Acetat I bei der Oxydation mit Osmiumtetroxyd ein noch ungesättigtes Triol  $C_{30}H_{52}O_3$  (V)<sup>7)</sup>. Demnach ist der bei 108—109° schmelzende Alkohol aus dem „shea-nut“-Öl zweifach ungesättigt, besitzt eine leicht reagierende und eine reaktionsträge Doppelbindung und weist ein tetracyclisches Kohlenstoffgerüst auf. Zu erwähnen ist die Tatsache, dass das isomere tetracyclische Basseol ähnliche funktionelle Gruppen aufweist.

Die Lage der reaktionsfähigen Doppelbindung von I konnte auf folgendem Wege ermittelt werden. Durch vorsichtige Oxydation des

1) Soc. 1937, 989.

2) Soc. 1934, 1583.

3) Siehe Anmerkung 2, Seite 1626.

4) Hrn. Dr. *Sturm*, von der *Steinfels AG.* in Zürich, und Hrn. Dr. *Lederer*, Paris, danken wir bestens für die Hilfe bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials.

5) Gemessen in Chloroformlösung.

6) Soc. 1934, 1583.

7) Bei der Umesterung des Osmiumkomplexes mit Mannit-Kalilauge wurde erwartungsgemäss die Acetoxygruppe verseift.

Alkohols II mit Chromsäure erhielten wir eine Carbonylverbindung  $C_{30}H_{48}O$  (VI), in der sehr wahrscheinlich ein zweifach ungesättigtes Keton vorliegt, dessen funktionelle Gruppen auf Grund des Absorptionsspektrums im UV. (Max. bei  $285\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,5^1$ ) nicht konjugiert sind. Das Keton VI wurde mit Osmiumtetroxyd zu einem Keto-diol VII umgesetzt und dieses mit Blei (IV)-acetat gespalten, wobei als leichtflüchtiges Oxydationsprodukt Aceton in Form seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons isoliert wurde. Dadurch ist einwandfrei bewiesen worden, dass unser Alkohol vom Basseol verschieden ist, welches bekanntlich eine Methylengruppe besitzt. In der Lage der reaktionsfähigen Doppelbindung gleicht der neue Triterpenalkohol den Isomeren Kryptosterin und Euphol, die auch eine Isopropylidengruppe aufweisen<sup>2)3)</sup>.

Wir haben schliesslich den Dihydro-alkohol  $C_{30}H_{52}O$  (IV) zum Keton  $C_{30}H_{50}O$  (VIII) oxydiert, und dieses nach *Wolff-Kishner* zu einem einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{52}$  (IX) reduziert, welcher mit keinem der in der Literatur beschriebenen tetracyclischen Kohlenwasserstoffe  $C_{30}H_{52}$  identisch ist. Die Doppelbindung von (IX) ist auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums (Fig. 1)<sup>4)</sup> vollständig substituiert, gleich wie die reaktionsträge Doppelbindung im Kryptosterin und im Euphol<sup>5)</sup>.

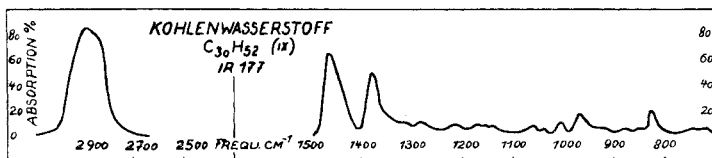


Fig. 1

In der folgenden Tabelle sind die Konstanten der von uns hergestellten Verbindungen mit denjenigen der entsprechenden Präparate von *I. Heilbron*, *E. R. H. Jones* und *P. A. Robins*<sup>6)</sup> zusammengestellt. Der Vergleich beider Verbindungsreihen und die Tatsache, dass das Butyrospermol der englischen Autoren ebenfalls eine Isopropylidengruppe besitzt, beweisen die Identität der Präparate der beiden Arbeitsgruppen<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Aufgenommen in alkoholischer Lösung.

<sup>2)</sup> *H. Wieland* und *W. Benend*, *Z. physiol. Ch.* **274**, 215 (1942).

<sup>3)</sup> *O. Jeger* und *Hs. K. Krüssi*, *Helv.* **30**, 2045 (1947).

<sup>4)</sup> Die Aufnahme des IR.-Absorptionsspektrums verdanken wir *Hrn. Dr. Hs. H. Günthard*.

<sup>5)</sup> Vgl. die Diskussion über die Lage dieser Doppelbindung in *Helv.* **32**, 1620 (1949).

<sup>6)</sup> *Soc.* **1949**, 444.

<sup>7)</sup> Es sei noch eine in *Soc.* **1949**, 444, nicht vermerkte Tatsache nachgetragen. Herr *P. A. Robins* hatte **1947** die Mischprobe der beiden Acetate  $C_{32}H_{52}O_2$  (I) ausgeführt und dabei keine Schmelzpunktsdepression beobachtet (briefliche Mitteilung).

Verbindung	Diese Arbeit		Heilbron u. Mitarb. <sup>1)</sup>	
	Smp. <sup>2)</sup>	$[\alpha]_D$	Smp. <sup>3)</sup>	$[\alpha]_D$
Alkohol $C_{30}H_{50}O$ (II) . . . . .	108—109 <sup>0</sup>	– 13 <sup>0</sup>	111—113 <sup>0</sup>	– 12 <sup>0</sup>
Acetat $C_{32}H_{52}O_2$ (I). . . . .	140—141 <sup>0</sup>	+ 11 <sup>0</sup>	146,5—147,5 <sup>0</sup>	+ 11 <sup>0</sup>
Keton $C_{30}H_{48}O$ (VI) . . . . .	77—78 <sup>0</sup>	– 36 <sup>0</sup>	82,5—84 <sup>0</sup>	– 40,5 <sup>0</sup>
Dihydro-alkohol $C_{30}H_{52}O$ (IV) .	103,5—104,5 <sup>0</sup>	– 12 <sup>0</sup>	114—116 <sup>0</sup>	– 14 <sup>0</sup>
Dihydro-acetat $C_{32}H_{54}O_2$ (III) .	133—135 <sup>0</sup>	+ 8 <sup>0</sup>	137—139 <sup>0</sup>	+ 13,5 <sup>0</sup>
Dihydro-keton $C_{30}H_{50}O$ (VIII) .	76—77 <sup>0</sup>	– 45 <sup>0</sup>	80,5—81 <sup>0</sup>	– 43 <sup>0</sup>

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

### Experimenteller Teil<sup>4)</sup>.

#### Gewinnung des Unverseifbaren aus „shea-nut“-Öl.

500 g „shea-nut“-Öl wurden während 5 Stunden mit einer 14-proz. alkoholischen Kalilauge am Rückfluss gekocht. Während der Verseifung begann sich an der Kolbenwand eine graue, schmierige Masse abzuschneiden. Die noch heisse Seifenlösung wurde dann von dem abgeschiedenen Produkt abgegossen, mit 1 Liter destilliertem Wasser verdünnt und mit tiefsiedendem Petroläther extrahiert. Die Petrolätherlösung wurde mit 50-proz. Äthylalkohol neutral gewaschen<sup>5)</sup> und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben ca. 15 g (= 3%) eines goldgelben, zähen Öls zurück.

#### Isolierung des Acetats $C_{32}H_{52}O_2$ (I) aus dem Unverseifbaren.

160 g Unverseifbares wurden mit 320 cm<sup>3</sup> Petroläther während einer Stunde am Rückfluss gekocht. Dabei kristallisierten 53 g einer bei ca. 150<sup>0</sup> schmelzenden Substanz aus, die abgesaugt und nicht weiter verarbeitet wurden. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand (107 g) durch Kochen mit 540 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid während 90 Minuten acetyliert. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Das Acetatgemisch wurde abgenutscht und aus Alkohol fraktioniert umkristallisiert. Die Spitzenfraktionen schmolzen oberhalb 150<sup>0</sup> und bestanden aus einem Gemisch von  $\beta$ -Amyrinacetat und Lupeolacetat. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man bei ca. 100<sup>0</sup> schmelzende Krystalle, die aus Alkohol nach dem Dreieckschema umkristallisiert wurden. Auf diese Weise isolierte man ca. 1 g Acetat I in Form farbloser, langer Nadeln vom Smp. 140—141<sup>0</sup>. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 90<sup>0</sup> getrocknet.

3,999 mg Subst. gaben 12,006 mg CO<sub>2</sub> und 3,953 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{32}H_{52}O_2$  Ber. C 81,99 H 11,18% Gef. C 81,93 H 11,06%  
 $[\alpha]_D = +11^0; +10^0$  (c = 1,09; 1,31)

Alkalische Verseifung. 375 mg Substanz vom Smp. 140—141<sup>0</sup> wurden mit 20 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. methanolischen Kalilauge und 1 cm<sup>3</sup> Benzol während 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 370 mg farbloses Öl, das nach Bespritzen mit Aceton in feinen Nadeln kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein Produkt,

<sup>1)</sup> Soc. 1949, 444.

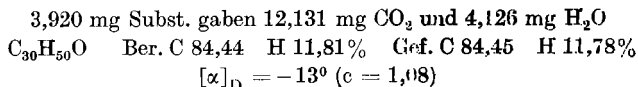
<sup>2)</sup> Korrigiert.

<sup>3)</sup> Bestimmt auf dem *Kofler*-Block.

<sup>4)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

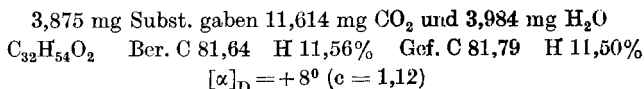
<sup>5)</sup> Durch das Waschen der Petrolätherschicht mit verd. Alkohol erreichte man, dass die mitgelöste Seife entfernt wurde, ohne dass es zur Bildung von Emulsionen kam.

das man dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 65° trocknete. Smp. 108—109°.



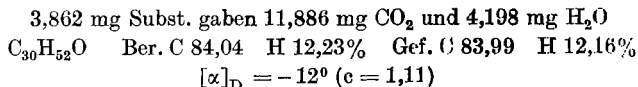
Es liegt Verbindung II vor.

Katalytische Hydrierung von I. 200 mg Substanz wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 50 mg vorhydriertem Platinoxid bei Zimmertemperatur hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die farblose Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Smp. 133—135°. Das gegen Tetranitromethan noch ungesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.



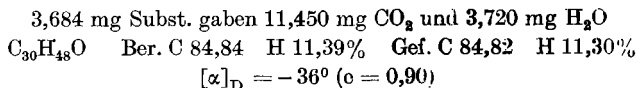
Es liegt das Dihydro-acetat III vor.

Alkalische Verseifung. 190 mg Substanz wurden mit 15 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. methanolischen Kalilauge und 1 cm<sup>3</sup> Benzol während 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 103,5—104,5°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.



Es liegt die Verbindung IV vor.

Oxydation des Alkohols II mit Chromsäure. 450 mg Substanz vom Smp. 109—110° wurden in 12 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 540 mg Chromsäure in 13 cm<sup>3</sup> Eisessig und 6 cm<sup>3</sup> Wasser während 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in 2-n. Natronlauge gegossen und aufgearbeitet. Der Rückstand, 430 mg eines farblosen Öls, wurde an einer Säule von 20 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 420 mg Keton, das aus Äther-Methanol in langen Nadeln krystallisierte. Analysiert wurde ein Produkt vom Smp. 77—78°, das man 5 Tage am Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphor-pentoxyd getrocknet hatte.



Absorptionsspektrum im UV.:  $\lambda_{\text{max}} 285 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,5$ .

Es liegt das Dien-ke-ton VI vor.

Oxydation des Acetates C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> (I) mit Osmiumtetroxyd.

936 mg Substanz wurden in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und mit 508 mg Osmiumtetroxyd versetzt. In einem dicht verschlossenen Rundkolben liess man die schwarz gewordene Lösung 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in 10 cm<sup>3</sup> Benzol aufgenommen. Zu dieser Lösung gab man 5 g Mannit in 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und 20 cm<sup>3</sup> Alkohol und kochte das Ganze während 4 Stunden am Rückfluss. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 960 mg eines weissen Schaums, der an einer Säule von 30 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit Äther liessen sich 750 mg des Triols eluieren, das aus Äther-Petroläther Nadeln vom Smp. 160—161° lieferte. Das Analysenpräparat wurde am Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,799 mg Subst. gaben 10,916 mg CO<sub>2</sub> und 3,800 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 78,20 H 11,38% Gef. C 78,41 H 11,20%  
 $[\alpha]_D = -24^{\circ}$  (c = 1,19)

Es liegt die Verbindung V vor.

#### Oxydation des Dien-ketons VI mit Osmiumtetroxyd.

310 mg Substanz vom Smp. 72–74° wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und mit 186 mg Osmiumtetroxyd wie oben oxydiert und aufgearbeitet. Der Rückstand, 340 mg eines weissen Schaums, wurde in Benzol gelöst und an einer Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Benzol-Äther-Gemisch (1:1) liessen sich 280 mg Öl eluieren. Das Produkt, in welchem nach der Lage im Chromatogramm das Keto-diol VII vorliegt, konnte nicht krystallisiert werden und wurde direkt zur Spaltung mit Blei(IV)-acetat verwendet.

Spaltung von VII mit Blei(IV)-acetat. 240 mg Substanz wurden in 16 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 400 mg Blei(IV)-acetat in 16 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Während 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in einem gut verschlossenen Destillierkolben bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurden 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und 3 Fraktionen von je 3 cm<sup>3</sup> in Reagensgläser abdestilliert, die mit je 0,7 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 100 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, 0,4 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> Alkohol beschickt waren. Beim Abkühlen in Eiswasser fielen im ersten und zweiten Reagensglas gelbe Nadeln vom Smp. 120° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Dinitro-phenylhydrazon bei 126–127° und gab mit einem Vergleichspräparat von Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### Oxydation des Dihydro-alkohols IV mit Chromsäure.

118 mg Substanz wurden in 3,5 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 155 mg Chromtrioxyd in 2 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 cm<sup>3</sup> Eisessig während 15 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt, um Spuren von sauren Oxydationsprodukten zu entfernen. Nach der Aufarbeitung wurde der Rückstand (110 mg) an einer Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther wurden 100 mg eines farblosen Öls eluiert, das aus Chloroform-Methanol in Nadeln krystallisierte. Zur Analyse gelangte ein Produkt vom Smp. 76–77°, das man im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorperoxyd getrocknet hatte.

3,564 mg Subst. gaben 10,997 mg CO<sub>2</sub> und 3,697 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81% Gef. C 84,21 H 11,61%  
 $[\alpha]_D = -45^{\circ}$  (c = 0,735)

Es liegt das Dihydro-keton VIII vor.

#### Reduktion von VIII nach Wolff-Kishner zu IX.

110 mg Substanz wurden mit 16 cm<sup>3</sup> Alkohol und 2 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat während 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Diese Lösung wurde zusammen mit Natriumalkoholat, hergestellt aus 1,2 g Natrium und 16 cm<sup>3</sup> Alkohol, im Einschlussrohr 14 Stunden auf 170° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 100 mg eines farblosen Öls, das in Pentan gelöst und zweimal durch die 100fache Menge Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert wurde. Schon in den ersten 30 cm<sup>3</sup> befand sich die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs. Durch Abkühlen auf –80° und Bespritzen mit Alkohol gelang es, den Kohlenwasserstoff zur Krystallisation zu bringen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol schmolzen die schön ausgebildeten Prismen bei 45–47°. Das Analysenpräparat wurde am Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorperoxyd getrocknet.

3,574 mg Subst. gaben 11,424 mg CO<sub>2</sub> und 4,015 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>52</sub> Ber. C 87,30 H 12,70% Gef. C 87,23 H 12,63%

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

## Zusammenfassung.

Aus den unverseifbaren Anteilen des „shea-nut“-Öls wurde ein tetracyclischer, zweifach ungesättigter Triterpenalkohol  $C_{30}H_{50}O$  (II) isoliert, der eine reaktionsfähige, in einer Isopropylidengruppe liegende, und eine reaktionsträge, vollständig substituierte Doppelbindung besitzt. Durch Entfernen der Hydroxylgruppe und der hydrierbaren Doppelbindung von II wurde ein bisher unbekannter, tetracyclischer Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{52}$  (IX) gewonnen. Der Alkohol II ist mit dem von *I. Heilbron*, *E. R. H. Jones* und *P. A. Robins* unlängst beschriebenen Butyrospermol identisch.

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

**217. Untersuchungen über Organextrakte.**

15. Mitteilung<sup>1)</sup>.

**Über die Lage der zweiten Carbonyl-Gruppe im Diketon D  
(Oxo-cis-tetrahydro-jonon) aus dem Harn trächtiger Stuten**

von **V. Prelog** und **R. Schneider**.

(20. VI. 49.)

Aus dem Harn trächtiger Stuten liess sich neben anderen Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen ein Diketon D,  $C_{13}H_{22}O_2$ , isolieren, für welches die Konstitution eines Oxo-cis-tetrahydro-jonons bewiesen werden konnte<sup>2)</sup>. Schon in der ersten Mitteilung über diese Verbindung wurde ohne eine eingehendere Begründung erwähnt, dass der zweite Carbonyl-Sauerstoff am Kohlenstoffatom 5 des Cyclohexan-Ringes sitzt (vgl. Formel I). In der vorliegenden Mitteilung wollen wir über die Versuche berichten, welche zu dieser Schlussfolgerung führten.

Durch den Vergleich mit synthetisch hergestellten Oxo-tetrahydro-jononen<sup>3)</sup> liess sich zuerst zeigen, dass die zweite Carbonyl-Gruppe nicht in  $\alpha$ - oder in  $\beta$ -Stellung zu der ersten liegen kann. Als Träger des zweiten Sauerstoffes kamen also nur die Kohlenstoffatome 4, 5 und 6 im Cyclohexan-Ring des Jonon-Gerüsts in Frage.

Das Diketon D wurde darauf mit einem Überschuss von Phenylmagnesiumbromid umgesetzt und das Umsetzungsprodukt mit Selen dehydriert. Das Dehydrierungsprodukt gab bei der Oxydation mit

<sup>1)</sup> 14. Mitt., Helv. 31, 2133 (1948).

<sup>2)</sup> Helv. 31, 1799 (1948).

<sup>3)</sup> V. Prelog und H. Frick, Helv. 31, 2135 (1948).