

Zudem nimmt die Acetatokomplexbildung mit abnehmender ionaler Stärke noch zu, was der erwarteten Geschwindigkeitserhöhung entgegenwirkt.

Herr Prof. *Guyer* (ETH.) hat uns zuvorkommenderweise für diese Arbeit seinen Polarographen zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen möchten. Weiter möchten wir der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium an den einen von uns (*H. A.*) danken, ohne welches die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

#### SUMMARY.

The mechanism of the reaction between cupric ion and the cadmium complex of ethylenediamine tetraacetic acid ( $= H_4Y$ ) has been studied. The reaction proceeds simultaneously via four different reaction paths brought about through the collision of the cation  $Cu^{+2}$  with the anions  $CdY^{-2}$ ,  $CdHY^{-}$ ,  $HY^{-3}$ ,  $H_2Y^{-2}$  which are in permanent equilibrium with each other. The rate constants of these four bimolecular reactions have been evaluated and discussed.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 67. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Über die Herstellung von Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester aus „Isocholesterin“-acetat

von **W. Voser, O. Jeger** und **L. Ruzicka**.

(25. I. 52.)

Bereits vor mehreren Monaten haben wir gezeigt, dass das leicht zugängliche, in der Literatur unter dem Trivialnamen „Isocholesterin“ bekannte Gemisch von Lanostadienol (I)<sup>2)</sup>, Lanostenol (II), Agnosterin (III) und Dihydro-agnosterin (IV) für die Herstellung einer einheitlichen Abbausäure mit 27 C-Atomen sehr gut brauchbar ist<sup>3)</sup>. Dieser vereinfachte Abbau erleichterte die Aufklärung der langen Seitenkette der Verbindungen I—IV. Zu diesem Zwecke hatten wir zuerst die Hydroxylgruppe im „Isocholesterin“ entfernt, ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe IX—XII erhalten und aus diesem eine einheitliche  $C_{27}$ -Abbausäure bereitet.

<sup>1)</sup> 168. Mitt. Helv. **35**, 181 (1952).

<sup>2)</sup> Für das Lanostadienol stehen 3 Konstitutionsformeln zur Diskussion, die sich lediglich in der Haftstelle der Isooctyliden-Seitenkette im Ring D (C-Atome 15, 16 und 17) unterscheiden. Zur Erläuterung der in dieser und der nachfolgenden Arbeit beschriebenen Reaktionen benützen wir die Variante I.

<sup>3)</sup> Helv. **34**, 1585 (1951).

Ganz analoge Versuche haben wir auch mit dem „Isocholesterin“-acetat selbst durchgeführt (Gemisch der Acetate V—VIII). Nachfolgend teilen wir die dabei erhaltenen Ergebnisse mit, die bereits in unserer ersten Arbeit erwähnt wurden<sup>1)2)</sup>.

In diesem Zusammenhang möchten wir nochmals speziell darauf hinweisen, dass gleichzeitig mit dem Abbau der Seitenkette zwei Keto-Gruppen in das Gerüst der Verbindungen I—IV eingeführt werden. Es entstehen dabei gelbe Verbindungen mit der bekannten En-1,4-dion-Gruppierung in den Ringen B und C (vgl. z. B. Formel XIII).

Das Endprodukt unserer Versuche, der Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII) wurde nach zwei verschiedenen Verfahren (a und b) gewonnen.

a) Das „Isocholesterin“-acetat (Gemisch der Acetate V—VIII) liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung in praktisch gleichen Mengen neutrale und saure Anteile, die leicht durch Verteilung zwischen Äther und verd. Lauge voneinander getrennt werden können. In den neutralen Oxydationsprodukten, welche aus den in der Seitenkette gesättigten Verbindungen Lanostenol-acetat (VI) und Dihydro-agnosterin-acetat (VIII) entstanden sind, liegt das bekannte Acetoxy-lanostendion (XIII)<sup>3)</sup> vor. Zur Aufarbeitung der sauren Oxydationsprodukte, die aus den in der Seitenkette ungesättigten Anteilen des „Isocholesterin“-acetats (V und VII) gebildet werden, ist es vorteilhaft, die rohen Säuren mit Diazomethan zu verestern und das erhaltene Estergemisch chromatographisch zu reinigen. Man erhält so in ungefähr 26% Ausbeute den für die weiteren Versuche genügend reinen Trisnor-acetoxy-lanostendion-säuremethylester (XVII), welcher im UV. das charakteristische Absorptionsmaximum bei 272 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,95$  aufweist<sup>4)</sup>.

Durch Behandlung des Acetoxy-methylesters XVII mit Zink in Eisessiglösung liess sich die Doppelbindung leicht reduzieren, wobei in hoher Ausbeute der gesuchte Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII) entstand.

b) Das zweite Verfahren zur Herstellung des Acetoxy-methylesters XVIII stützt sich auf die schwere Löslichkeit der Dibromide des Lanostadienol-<sup>5)</sup> und Agnosterin-acetats. Bei der Behandlung des

<sup>1)</sup> l. c., S. 1588, Fussnote 1.

<sup>2)</sup> Durch eine kürzlich, am 29. XII. 1951, von *J. F. McGhie, M. K. Pradhan, J. F. Cavalla & S. A. Knight*, Chem. & Ind. 1951, 1165, veröffentlichte vorläufige Mitteilung, welche ebenfalls die Verwendung des „Isocholesterins“ zur Herstellung von Trisnor-Säuren der Lanostan-Reihe empfiehlt, jedoch keine näheren experimentellen Angaben enthält, sehen wir uns zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse veranlasst.

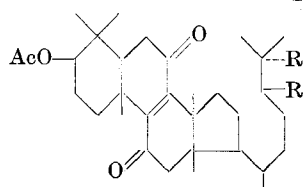
<sup>3)</sup> *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr*, Helv. 27, 472 (1947).

<sup>4)</sup> Die in der Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

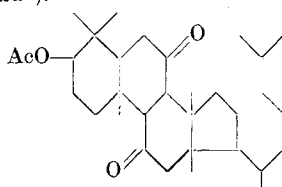
<sup>5)</sup> *A. Windaus & R. Tschesche*, Z. physiol. Ch. 190, 51 (1930); *C. Doré & D. C. Garratt*, J. Soc. Chem. Ind. 52, 355 T (1933).

„Isocholesterin“-acetats mit Brom in Eisessiglösung lagert lediglich die Doppelbindung in der Seitenkette der beiden Acetate V und VII Brom leicht an. Das so bereitete, kristallisierende Gemisch von

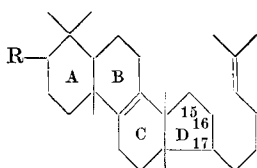
Formelschema<sup>1)</sup>.



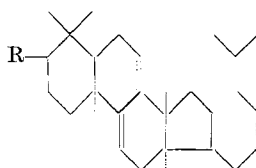
XIII (R = H); XXII (R = Br)



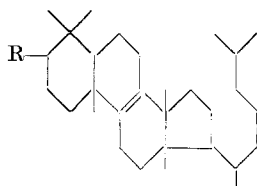
XXIII



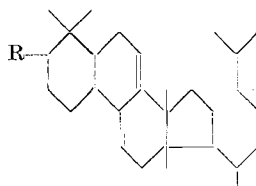
I (R = OH); V (R = AcO); IX (R = H)



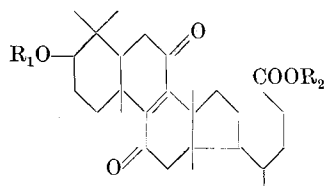
III (R = OH); VII (R = AcO); XI (R = H)



II (R = OH); VI (R = AcO); X (R = H)



IV (R = OH); VIII (R = AcO); XII (R = H)

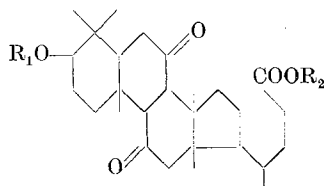


XIV (R<sub>1</sub> = Ac, R<sub>2</sub> = H)

XV (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H)

XVI (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)

XVII (R<sub>1</sub> = Ac, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)



XVIII (R<sub>1</sub> = Ac, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)

XIX (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H)

XX (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)

XXI (R<sub>1</sub> = Ac, R<sub>2</sub> = H)

Lanostadienol-acetat-dibromid und Agnosterin-acetat-dibromid liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd ein einheitliches Produkt, nämlich das Acetoxy-lanostadiendion-dibromid (XXII), welches die charakteristische En-1, 4-dion-Gruppierung enthält ( $\lambda_{\max} = 273 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,95$ ).

Die Reduktion der in diesem Oxydationsprodukt XXII enthaltenen, ringständigen Doppelbindung und die Entbromung der Seiten-

<sup>1)</sup> Die hier enthaltenen Verbindungen XV, XVI, XIX und XX sind im theoretischen Teil dieser Arbeit nicht erwähnt.

kette lässt sich in einer Operation durch Behandlung mit Zink in Eisessiglösung durchführen. Es entsteht dabei in guter Ausbeute ein farbloses Acetat  $C_{32}H_{50}O_4$  (XXIII), welches nur noch die Doppelbindung in der Seitenkette enthält. Diese neue Verbindung weist im UV. lediglich eine für isolierte Carbonyl-Gruppen charakteristische, breite Absorptionsbande bei  $295\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 1,92$  auf. Die Oxydation des im Ringsystem gesättigten Diketons mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung unter Bedingungen, welche zur Bildung der Acetoxy-säure XIV aus den Acetaten V und VII führten (vgl. oben), ergab schliesslich das gesuchte Endprodukt dieser Abbaureihe, die trisnor-Acetoxy-lanostandion-säure (XXI). Es ist von Interesse, dass bei diesem unter relativ energiereichen Bedingungen durchgeführten Abbau die 1,4-Diketo-Gruppierung im Ringsystem nicht angegriffen wird.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil <sup>1)</sup>.

*Oxydation von „Isocholesterin“-acetat (Gemisch der Acetate V, VI, VII und VIII) mit Chromtrioxyd.* Eine Lösung von 50 g „Isocholesterin“-acetat in 50 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid wurde unter gutem Rühren mit 1 l über Chromtrioxyd destilliertem Eisessig versetzt. Zu der gebildeten feinen Suspension wurden sodann innert 30 Min. bei 45–50° 100 g Chromtrioxyd, gelöst in 600 cm<sup>3</sup> 90-proz. Essigsäure, zugegeben. Das nun homogene Oxydationsgemisch wurde 3½ Std. bei gleicher Temperatur stehengelassen und hernach das überschüssige Chromtrioxyd mit Methanol zerstört. Bei der Aufarbeitung wurde zuerst die Lösung im Wasserstrahlvakuum auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt, dann mit etwa 1½ l Wasser versetzt und die ausgeschiedene, gelbe Masse abgenutscht. Diese wurde in Äther gelöst und aus der ätherischen Lösung in üblicher Weise die neutralen und sauren Oxydationsprodukte isoliert. Dabei ist zu beachten, dass beim Versetzen mit verd. Natronlauge schwer trennbare Emulsionen entstehen können. Insgesamt wurden 24,6 g neutrale und 20,9 g saure Oxydationsprodukte erhalten. Die ersteren können zur Herstellung des Acetoxy-lanostendions (XIII)<sup>2)</sup> verarbeitet werden.

Die dunkelgelben, krist. Säuren wurden einmal aus Äther und viermal aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert. Zur Analyse gelangte ein in hellgelben, feinen Nadeln krist. Präparat vom Smp. 192–194° (leichtes Sintern bei 186°), welches im Hochvakuum 36 Std. bei 100° getrocknet wurde.

$$\begin{array}{l} 3,758 \text{ mg Subst. gaben } 9,834 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,980 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_6 \quad \text{Ber. C } 71,57 \quad \text{H } 8,70\% \quad \text{Gef. C } 71,41 \quad \text{H } 8,87\% \\ [\alpha]_D = +96^\circ \quad (c = 1,04) \end{array}$$

Es liegt die Trisnor-acetoxy-lanostendion-säure (XIV) vor.

*Alkalische Verseifung.* 500 mg Acetoxy-säure XIV wurden mit 50 cm<sup>3</sup> 1-n. äthanolischer Kalilauge 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Die Oxysäure kristallisierte aus Essigester in orangegelben Nadeln vom Smp. 198–199°. Das Analysenpräparat wurde zweimal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert und im Hochvakuum bei 180° sublimiert, wobei der Smp. auf 201–203° stieg.

<sup>1)</sup> Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, Ed. Rey & A. C. Muhr, Helv. 27, 472 (1944).*

3,256 mg Subst. gaben 8,710 mg CO<sub>2</sub> und 2,594 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 72,94 H 9,07% Gef. C 73,00 H 8,92%  
 $[\alpha]_D = +103^{\circ}$  (c = 1,08)

Es liegt die Trisnor-oxy-lanostendion-säure (XV) vor<sup>1</sup>).

Der *Trisnor-oxy-lanostendion-säuremethylester* (XVI)<sup>1</sup>) wurde durch Veresterung der Oxyssäure XV mit ätherischer Diazomethanlösung bereitet. Das Analysenpräparat wurde zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum 2 Tage bei 100° getrocknet; hellgelbe Nadeln vom Smp. 177–178°.

3,831 mg Subst. gaben 10,300 mg CO<sub>2</sub> und 3,148 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,23 H 9,23% Gef. C 73,37 H 9,20%  
 $[\alpha]_D = +101^{\circ}$  (c = 1,05)

Der *Acetoxy-methylester XVII* wurde durch Veresterung der Acetoxy-säure XIV mit Diazomethan hergestellt. Aus Methylenchlorid-Methanol wurden entweder feine Nadeln vom scharfen Smp. 140–142° oder flache, derbe Nadeln vom Smp. 154–155° erhalten, die bei 138° deutlich sinterten und zu schmelzen begannen, sich aber von ca. 142° bis zum eigentlichen Smp. nicht mehr veränderten. Nach dem Trocknen im Hochvakuum (100°, 2 Tage) schmolzen auch die derben Nadeln scharf bei 140–142°.

3,558 mg Subst. gaben 9,390 mg CO<sub>2</sub> und 2,802 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 71,97 H 8,86% Gef. C 72,03 H 8,81%  
 $[\alpha]_D = +94^{\circ}$  (c = 1,20)

Bei der Acetylierung des Trisnor-oxy-lanostendion-säuremethylesters (XVI) mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wurde ein Präparat erhalten, welches nach Smp. und Mischprobe mit dem obigen Acetoxy-methylester XVII identisch war.

*Herstellung des Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylesters (XVIII)*. Die nicht gereinigten Säuren aus der Oxydation von 50 g „Isocholesterin“-acetat mit Chromtrioxyd (ca. 20,9 g) wurden in wenig Methylenchlorid gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene, kristalline Rückstand wurde in einem Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und die Lösung durch eine Säule von 200 g Aluminiumoxyd (Akt. II/III) filtriert. Mit 500 cm<sup>3</sup> dieses Gemisches und 350 cm<sup>3</sup> Benzol liessen sich insgesamt 13,9 g des rohen Acetoxy-methylesters XVII eluieren, der unscharf zwischen 125–140° schmolz, jedoch für weitere Verarbeitung genügend rein war<sup>2</sup>). Dieser wurde nun in 550 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und die Lösung inert 1 Std. portionenweise mit 14 g Zinkstaub versetzt. Zur Aufarbeitung wurde die heisse Lösung vom Zink abdekantiert, im Wasserstrahlvakuum etwas eingengt und in Wasser eingührt, der Niederschlag in Äther-Chloroform-Gemisch gelöst und die Lösung nacheinander mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gut gewaschen. Es erwies sich als vorteilhaft, die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung mit wenig Diazomethan zu versetzen, auf diesem Wege die bei der Reduktion durch Umesterung mit Eisessig gebildeten Säuren wieder zu verestern und das Produkt einmal aus Methylenchlorid-Äther umzukristallisieren. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Methylenchlorid-Methanol wurden 10 g flache Nadeln vom Smp. 202–204° erhalten. Zur Analyse gelangte ein noch viermal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 180° sublimiertes Präparat vom Smp. 203–205°.

3,712 mg Subst. gaben 9,732 mg CO<sub>2</sub> und 3,103 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 71,68 H 9,22% Gef. C 71,55 H 9,35%  
 $[\alpha]_D = +59^{\circ}$  (c = 1,09)

*Trisnor-oxy-lanostandion-säure (XIX)*. 1,4 g Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII) wurden mit 60 cm<sup>3</sup> 1-n. äthanolischer Kalilauge 2 Std. am Rückfluss verseift. Es zeigte sich als vorteilhaft, diese Lösung mit verd. Salzsäure anzusäuern, die

<sup>1</sup>) Vgl. H. Wieland & E. Joost, A. 546, 103 (1941), sowie J. F. Cavalla, J. F. McGhie, E. C. Pickering & R. A. Rees, Soc. 1951, 2474.

<sup>2</sup>) Die später eluierten Produkte wurden noch nicht weiter untersucht.

ausgeschiedenen Säuren abzufiltrieren, mit Wasser gut nachzuwaschen und schliesslich zu trocknen; Smp. des Produktes 225–227°. Zur Analyse gelangte ein viermal aus Aceton umkristallisiertes und im Hochvakuum 2 Tage bei 110° getrocknetes Präparat vom Smp. 227–229°.

3,706 mg Subst. gaben 9,848 mg CO<sub>2</sub> und 3,186 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 72,61 H 9,48% Gef. C 72,52 H 9,62%

*Oxy-methylester XX.* Die freie Säure XIX wurde mit Diazomethan verestert und der Ester aus Methylenechlorid-Methanol umkristallisiert. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 2 Tage bei 110° getrocknetes Präparat vom Smp. 190–191,5°.

3,680 mg Subst. gaben 9,891 mg CO<sub>2</sub> und 3,217 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,00 H 9,63% Gef. C 73,35 H 9,77%

$[\alpha]_D = +58^\circ$  (c = 1,14)

*Bromierung des „Isocholesterin“-acetats.* 14 g des Acetatgemisches, welches an Hand von zwei Mikrohydrierungen 58% der Acetate V und VII enthielt, wurden in 60 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und die Lösung bei 0° vorsichtig mit 78 cm<sup>3</sup> einer Brom-Eisessiglösung (0,035 g Brom/cm<sup>3</sup>) versetzt. Während der Bromzugabe wurden noch einige cm<sup>3</sup> Äther zugesetzt; das Reaktionsgemisch wurde nach kurzem Stehen im Wasserstrahlvakuum bis zum Beginn der Kristallisation eingeeengt, über Nacht stehengelassen und dann die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Es wurden so 8,0 g verfilzter Nadeln vom unscharfen Smp. 120–123° erhalten. Es liegt ein Gemisch der Dibromide von Lanosterin- und Agnosterinacetat vor, welches ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.

*Acetoxy-lanostadiendion-dibromid (XXII).* 12,5 g des obigen Gemisches der Dibromide, gelöst in 15 cm<sup>3</sup> Chloroform, wurden unter Rühren mit 300 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt, wobei die Substanz in feiner Verteilung wieder ausfiel. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 12,5 g Chromtrioxyd in 60 cm<sup>3</sup> 90-proz. Essigsäure in dünnem Strahl zufließen gelassen, wobei die Temperatur des Gemisches auf 45° stieg und der farblose Niederschlag sich löste. Man liess nun 18 Std. bei Zimmertemperatur stehen, zerstörte dann den Überschuss von Chromtrioxyd durch Zugabe von Methanol und arbeitete in üblicher Weise auf. Neben wenig sauren, nicht untersuchten Produkten, wurden 12,1 g z. T. kristallisierte Neutralteile isoliert, die mit 120 cm<sup>3</sup> Methanol digeriert wurden. Nach dieser Reinigung wurden 6,5 g gelber Kristalle erhalten, die in Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und an einer Säule von 100 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. 100 cm<sup>3</sup> dieses Gemisches eluierten 1,4 g unscharf zwischen 162–172° schmelzende Kristalle; mit weiteren 200 cm<sup>3</sup> des gleichen Gemisches und mit 200 cm<sup>3</sup> Benzol wurden insgesamt 3 g Substanz vom Smp. 180–182° erhalten. Nach einmaliger Kristallisation aus Methylenechlorid-Methanol schmolzen letztere Fraktionen bei 187–188° (unter Zersetzung). Zur Analyse gelangte ein fünfmal umkristallisiertes Präparat vom Smp. 188–189°, welches im Hochvakuum bei 100° getrocknet wurde.

3,750 mg Subst. gaben 8,052 mg CO<sub>2</sub> und 2,472 mg H<sub>2</sub>O

3,355 mg Subst. gaben 1,924 mg AgBr

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> Ber. C 58,54 H 7,37 Br 24,34%  
 Gef. „ 58,60 „ 7,37 „ 24,40%

$[\alpha]_D = +100^\circ$  (c = 1,31)

*Isomeres Acetoxy-lanostendion (XXIII).* 2,4 g Acetoxy-lanostadiendion-dibromid wurden in 360 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, die Lösung mit 2,4 g Zinkstaub versetzt und 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Darnach wurde heiss vom Zink abfiltriert, die Lösung in 2 l Wasser gegossen und die Reaktionsprodukte in einem Äther-Chloroform-Gemisch aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,85 g eines halogenfreien, bei 195–198° schmelzenden Rohproduktes. Dieses wurde zweimal aus Methylenechlorid-Methanol umkristallisiert; zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 190° sublimiertes Präparat vom Smp. 203–204°, welches mit Tetranitromethan eine gelbe Farbreaktion gab.

3,614 mg Subst. gaben 10,174 mg CO<sub>2</sub> und 3,196 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,06 H 10,11% Gef. C 76,84 H 9,90%

$[\alpha]_D = +58^\circ$  (c = 1,00)

*Oxydation des isomeren Acetoxy-lanostendions (XXIII) mit Chromtrioxyd.* 300 mg Substanz wurden in 5 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig fein suspendiert und dann 1 Std. bei 40° und 15 Std. bei Zimmertemperatur mit 300 mg Chromtrioxyd, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> 90-proz. Essigsäure, oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 220 mg Säuren, welche zuerst mit wenig Hexan bei Zimmertemperatur gewaschen und dann dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert wurden. Kleine, zu Rosetten vereinigte Blättchen vom unscharfen Smp. 223–230°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat.

3,742 mg Subst. gaben 9,768 mg CO<sub>2</sub> und 3,041 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 71,28 H 9,08% Gef. C 71,24 H 9,09%  
 $[\alpha]_D^{20} = +58^{\circ}$  (c = 1,13)

Es liegt die Trisnor-acetoxy-lanostandion-säure (XXI) vor.

Der *Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII)* wurde durch Veresterung der obigen Säure mit Diazomethan bereitet. Zur Analyse gelangte ein viermal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 190° sublimiertes Präparat vom Smp. 204–205°.

3,635 mg Subst. gaben 9,530 mg CO<sub>2</sub> und 3,011 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 71,68 H 9,22% Gef. C 71,55 H 9,27%  
 $[\alpha]_D^{20} = +59^{\circ}$  (c = 1,02)

Nach Smp., Mischprobe und spez. Drehung ist dieses Präparat mit der oben bei der Reduktion von Trisnor-acetoxy-lanostendion-säuremethylester (XVII) mit Zink in Eisessiglösung erhaltenen Substanz identisch.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es werden zwei Verfahren zur Herstellung von Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester (XVIII) aus dem „Isocholesterin“-acetat (Gemisch der Acetate V, VI, VII und VIII) beschrieben.

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

## 68. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Über die Herstellung eines weiteren Ring-D-Ketons aus Lanostadienol

von W. Voser, O. Jeger und L. Ruzicka.

(25. I. 52.)

In zwei früheren Mitteilungen dieser Reihe haben wir den Abbau der Isooctyliden-Seitenkette des Lanostadienols beschrieben<sup>2</sup>). Als Endprodukt dieser Abbaureaktionen wurde ein Acetoxy-diketon C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (I) erhalten, welches im Ring B des Gerüsts den Acetat-Rest und in den Ringen C und D je eine Ketogruppe enthält.

<sup>1</sup>) 169. Mitt. Helv. **35**, 497 (1952).

<sup>2</sup>) W. Voser, M. V. Mijović, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 1585 (1951); W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 66 (1952).