

eingedampft. Den Destillationsrückstand unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, versetzt das Destillat, in welchem sich Öltropfen erkennen lassen, bis zu deren Auflösung mit Alkohol und fügt Pikrinsäurelösung bis zur schwach sauren Reaktion hinzu. Hierauf wird die Lösung im Vakuum stark konzentriert, das ausgeschiedene Pikrat abgenutscht und aus absolutem Methanol umkristallisiert. Es schmilzt bei 134—134,5° und bildet dunkelgelbe Nadelchen. Trocknung bei 80° und 12 mm Druck über P₂O₅ (10 Std.).

C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇	Ber. C 50,78	H 4,80	N 14,81%
(378,1)	Gef. ,, 51,14	,, 4,77	,, 14,95%

Zusammenfassung.

Eine früher durch Abbau von Dihydro-corynanthein erhaltene Verbindung wurde durch Synthese als 3-Äthyl-4-isopropyl-pyridin aufgeklärt. Damit sind alle C-Atome des Corynantheins bzw. Dihydro-corynantheins in Abbauprodukten gefasst und ihre gegenseitige Stellung aufgeklärt worden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

18. Bemerkung über synthetisches Squalen

von P. Karrer.

(3. XII. 52.)

Vor vielen Jahren¹⁾ wurde in unserem Laboratorium Squalen aus Farnesylbromid synthetisch hergestellt und in Form der beiden isomeren Hexahydrochloride vom Smp. 143—145° bzw. 108—110° isoliert. Durch Mischschmelzpunkte, kristallographische und kristalloptische Analyse wurde bewiesen, dass diese beiden isomeren Hexahydrochloride mit jenen identisch waren, die man aus natürlichem Squalen erhält. Später haben wir aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff auch die beiden kristallisierten Hexahydrobromide vom Smp. 139° und 118—120° hergestellt und sie mit den entsprechenden Derivaten des natürlichen Squalens identifiziert. Neuerdings wurden nun noch die IR.-Spektren der Hexahydrochloride, Smp. 110°, von natürlichem und synthetischem Squalen aufgenommen; Fig. 1 zeigt, dass sie identisch sind²⁾. Es besteht daher nicht der geringste Zweifel, dass die vor 22 Jahren ausgeführte Synthese des Squalens zu einer Substanz führte, die mit dem Naturprodukt identisch ist.

Dieser Hinweis schien mir notwendig, weil sich in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit *W. G. Dauben & H. W. Bradlow* bezüglich des

¹⁾ P. Karrer & A. Helfenstein, *Helv.* **14**, 78 (1931).

²⁾ Die IR.-Spektren wurden im Laboratorium von Herrn Prof. Günthard, ETH. Zürich, aufgenommen, wofür wir bestens danken.

synthetischen Squalens folgendermassen äusserten¹⁾: „The term ‚Squalene‘ is used to indicate that the product, although a triterpene with six double bonds, is not identical with the naturally occurring compound but a mixture of double bond isomers“. Sie stützten sich dabei auf den Befund, dass im IR.-Spektrum von rohem, synthetischen Squalen Banden auftreten, die es wahrscheinlich machen,

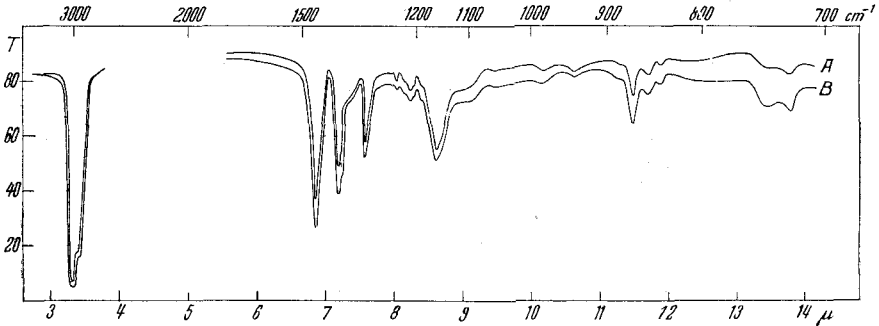


Fig. 1.

- A Squalenhexahydrochlorid Smp. 110° aus natürlichen Squalen.
 B Squalenhexahydrochlorid Smp. 110° aus synthetischen Squalen.
 Aufnahmen in Nuiol.

dass in dem Produkt ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, die konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen besitzen, welche im Squalen bekanntlich nicht vorkommen. Nach unserer Auffassung ist es unrichtig, aus diesem Grunde zu sagen, natürliches und synthetisches Squalen seien „nicht identisch“. Die Befunden der genannten Autoren erlauben nur die Feststellung, dass in dem rohen, synthetischen Squalen neben Squalen in kleinerer Menge ein oder mehrere isomere Kohlenwasserstoffe vorkommen, die sich vom Squalen durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden. Bei der Isolierung des Squalens als Hexahydrochloride oder Hexahydrobromide werden diese Nebenprodukte abgetrennt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Am. Soc. **74**, 5204 (1952).