

## Zusammenfassung.

Es wird die experimentelle Verknüpfung der Polyporensäure A, eines Inhaltstoffes des Pilzes *Polyporus betulinus Fr.*, mit dem Lanostadienol beschrieben. Dadurch ist es möglich geworden, die vollständige Konstitutionsformel II für die Polyporensäure A aufzustellen. Diese Verbindung stellt somit ein weiteres Glied einer Gruppe von Steroiden mit 31 Kohlenstoffatomen dar.

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

---

**236. Über Steroide und Sexualhormone.**

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

**Über die experimentelle Verknüpfung der Steroide mit  
Di- und Triterpenen I.****Abbau des Ergosterins zur trans (+)-1-Methyl-1-carboxy-  
cyclohexyl-(2)-essigsäure (Xa)**

von H. Heusser, E. Beriger, R. Anliker, O. Jeger und L. Ruzicka.

(13. X. 53.)

Gestützt auf molekulare Drehungsverschiebungen<sup>2)</sup>, den Verlauf von asymmetrischen Synthesen<sup>3)</sup> und die in einer vorangehenden Arbeit dieser Reihe beschriebene experimentelle Verknüpfung des Lanostadienols (I) mit den Di- (II, Abietinsäure) und Triterpenen (III,  $\beta$ -Amyrin)<sup>4)</sup>, wurde ein identischer sterischer Bau der Ringverknüpfungsstellen der ersten beiden Ringe dieser Naturstoffe und der Kohlenstoffatome 5 und 10 bei den  $5\alpha$ -Steroiden vom Typus des Ergosterin D (IV) postuliert. Es ist jedoch bis heute noch nicht gelungen, diese wohlbegründeten Ansichten durch die Bereitung eines identischen Abbauproduktes aus den klassischen Steroiden (IV) einerseits und den erwähnten „Terpenverbindungen“ (I–III) andererseits auf rein experimenteller Basis zu beweisen. Für eine solche Verknüpfung erschien uns die Dicarbonsäure Xa als eine geeignete Verbindung, besonders deshalb, weil es bereits früher gelungen war, Methoden zur Entfernung der geminalen Kohlenstoffatome in Stellung 4 (nach Steroidnumerierung) der Abietinsäure (II) und des

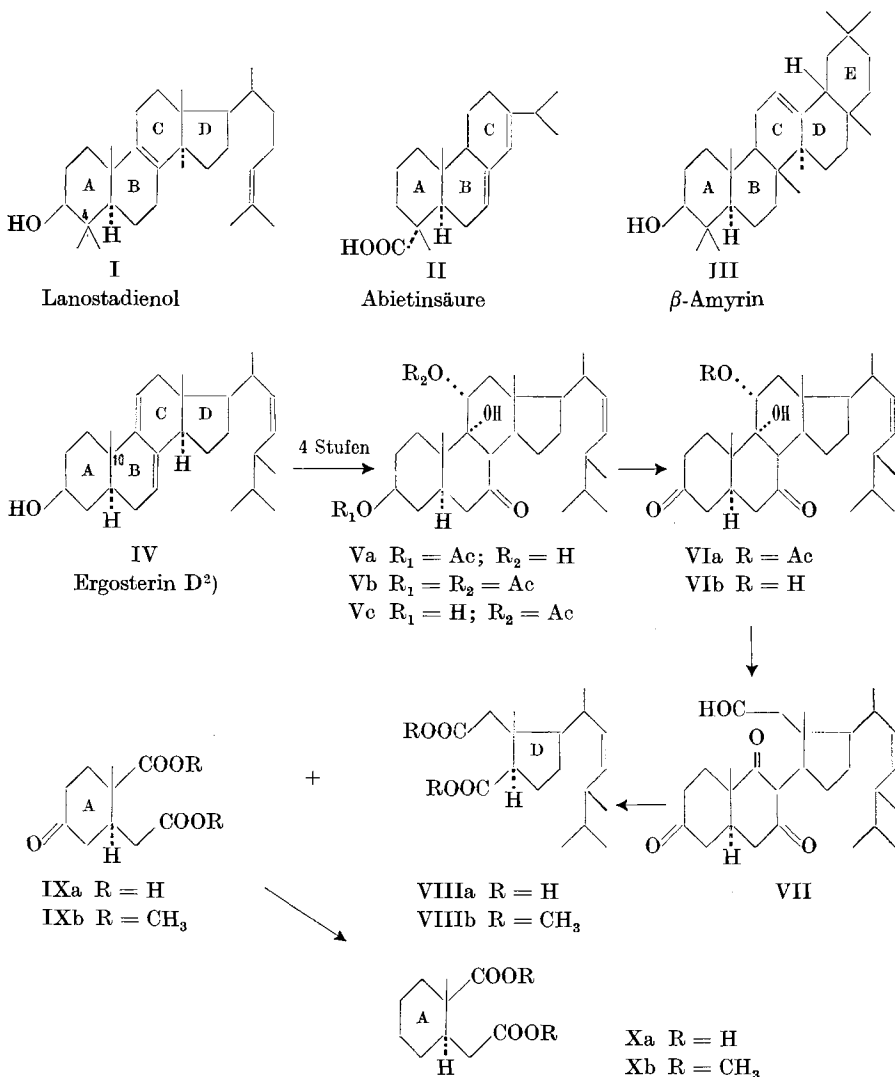
<sup>1)</sup> 195. Mitt., Helv. **36**, 1908 (1953).

<sup>2)</sup> W. Klyne, Soc. **1952**, 2916.

<sup>3)</sup> W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog, Helv. **36**, 325 (1953).

<sup>4)</sup> E. Kyburz, B. Rimiker, H. R. Schenk, H. Heusser & O. Jeger, Helv. **36**, 1891 (1953).

Lanostadienols (I) auszuarbeiten<sup>1</sup>). Im folgenden beschreiben wir nun den Abbau des Ergosterin D (IV) zu dieser Dicarbonsäure Xa. In einer späteren Abhandlung dieser Reihe soll über die Verknüpfung der Verbindung Xa mit der Abietinsäure (II) berichtet werden.



<sup>1</sup>) A. Brossi, H. Gutmann & O. Jeger, *Helv.* **33**, 1730 (1950); A. Brossi & O. Jeger, *Helv.* **34**, 2446 (1951); W. Voser, D. E. White, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **35**, 830 (1952).

<sup>2</sup>) Die Tatsache, dass die Seitenkette des Ergosterins ein disubstituiertes trans-Äthylen darstellt (R. N. Jones, *Am. Soc.* **72**, 5322 (1950)), wird aus drucktechnischen Gründen in den Formeln IV—VIII nicht berücksichtigt.

Das Keto-triol-monoacetat Va ist aus Ergosterin D (IV) leicht zugänglich<sup>1)</sup>. Diese Verbindung liefert ein 3,11-Diacetat Vb, in welchem sich die beiden Estergruppierungen an C-3 und C-11 durch einen charakteristischen Unterschied in ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden<sup>2)</sup>. Bei der Behandlung des Diacetats Vb mit Salzsäure in Dioxan entsteht in guter Ausbeute das 11-Monoacetat Vc, das in der Folge zum 3,7-Diketo-9,11-glykol-11-monoacetat VIa oxydiert wurde. Obwohl in dieser Verbindung eine  $\beta$ -Oxy-keto-Gruppierung vorhanden ist, war es möglich, die Estergruppierung an C-11 mit Alkali zu hydrolisieren, ohne dass dabei eine Wasserabspaltung stattfand<sup>3)</sup>. Die Konstitution des so erhaltenen Dioxy-diketons VIb ist dadurch gesichert, dass diese Verbindung bei der Reacetylierung das Ausgangsmaterial VIa zurücklieferte<sup>4)</sup>. Das Glykol VIb wurde einer Spaltung mit Blei(IV)-acetat unterworfen, wobei der Triketo-aldehyd VII gebildet wurde, den wir jedoch nicht in kristallisierter Form fassen konnten. Diese Verbindung VII enthält im Ringe B eine  $\beta$ -Diketo-Gruppierung und liess sich deshalb mit alkalischem Wasserstoffperoxyd unter standardisierten Bedingungen<sup>5)</sup> zu zwei niedermolekularen Spaltstücken abbauen. Die Nachoxydation mit Silberoxyd lieferte die Säuren VIIIa und IXa, die von höhermolekularen, neutralen Nebenprodukten leicht abgetrennt werden konnten. Die sauren Anteile liessen sich, nach Veresterung mit Diazomethan, mit Hilfe von Girard-Reagens T in ketonische (IXb) und nichtketonische (VIIIb) Anteile auftrennen. Die letzteren wurden einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und lieferten nach der Verseifung mit 20-proz. wässrig-methylalkoholischer Kalilauge die kristallisierte Dicarbonsäure VIIIa, in welcher der vollständige Ring D, die Kohlenstoffatome 8, 11 und 12 des Ringes B sowie die gesamte Seitenkette des Ergosterins enthalten sind.

Das zweite, ketonische Spaltprodukt (IXb) wurde nicht in kristallisierter Form gefasst, sondern einer direkten Reduktion nach *Clemmensen* unterworfen. Bei dieser Reduktion werden erwartungsgemäss auch die Estergruppierungen der Verbindung IXb angegriffen.

<sup>1)</sup> H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger & O. Jeger, *Helv.* **35**, 936 (1952); vgl. auch R. C. Anderson, R. Budziarek, G. T. Newbold, R. Stevenson & F. S. Spring, *Chem. and Ind.* **1951**, 1035.

<sup>2)</sup> Über einen ähnlichen Unterschied der Reaktionsfähigkeit von Estergruppierungen in  $3\beta,11\alpha$ -Diacetoxy- $5\alpha$ -pregnan-Derivaten haben kürzlich O. Mancera, J. Romo, F. Sondheimer, G. Rosenkranz & C. Djerassi [*J. org. Chem.* **17**, 1066 (1952)] berichtet. Vgl. auch J. Romo, G. Rosenkranz, C. Djerassi & F. Sondheimer, *Am. Soc.* **75**, 1277 (1953).

<sup>3)</sup> Vgl. dazu Fussnote 2.

<sup>4)</sup> Unter energischeren Bedingungen der Hydrolyse von VIa findet neben einer teilweisen Wasserabspaltung eine Umlagerung des Ringsystems statt. Wir werden darüber in einer später folgenden Abhandlung dieser Reihe berichten.

<sup>5)</sup> Vgl. J. F. Grove, D. Ismay, J. McMillan, T. P. C. Mulholland & M. A. T. Rogers, *Soc.* **1952**, 3958.

Die erhaltenen sauren Reaktionsprodukte wurden deshalb mit Diazomethan methyliert und einer wiederholten Reinigung durch Chromatographie und fraktionierte Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es, den reinen Dimethylester Xb zu fassen. Die alkalische Verseifung von Xb lieferte schliesslich die kristallisierte Dicarbonsäure Xa, welche bei 140–142° schmilzt und ein spezifisches Drehungsvermögen von +12,6° in Aceton ( $c = 1,782$ ) aufweist. Dieses Präparat zeigte – nach Veresterung mit Diazomethan – dasselbe IR.-Absorptionsspektrum wie ein auf totalsynthetischem Wege bereitetes Racemat<sup>1)</sup> des Dimethylesters Xb. Damit ist die Konstitution der optisch aktiven Dicarbonsäure Xa aus Ergosterin in jeder Beziehung gesichert.

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

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

*$\Delta^{22}$ -11 $\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ , 9 $\alpha$ -dioxy-7-keto-ergosten (Vc)*. 1,036 g  *$\Delta^{22}$ -3 $\beta$ , 11 $\alpha$ -Diacetoxy-9 $\alpha$ -oxy-7-keto-ergosten (Vb)*<sup>3)</sup> wurden in 60 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde 60 Min. auf 95° erwärmt und anschliessend in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Methanol-Wasser kristallisierte die Verbindung Vc (765 mg) in Nadeln, die bei 220–224° schmolzen. Eine Probe wurde zur Analyse noch zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und 6 Tage bei 110° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 228–229°.

$$[\alpha]_D^{20} = -48^{\circ} \quad (c = 0,625 \text{ in Dioxan})$$

3,642 mg Subst. gaben 9,805 mg CO<sub>2</sub> und 3,274 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,73 H 9,90% Gef. C 73,47 H 10,06%

*$\Delta^{22}$ -11 $\alpha$ -Acetoxy-9 $\alpha$ -oxy-3,7-diketo-ergosten (VIa)*. 700 mg 11-Monoacetat Vc wurden in 115 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 4,1 cm<sup>3</sup> einer Chromtrioxyd-Eisessig-Lösung (11,3 mg akt. Sauerstoff/cm<sup>3</sup> enthaltend) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur über Nacht aufbewahrt. Anschliessend wurde das nicht umgesetzte Oxydationsmittel mit Methanol zerstört und das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt. Die organischen Anteile wurden mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wusch man mit Wasser, dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verbliebene kristallisierte, neutrale Rückstand (689 mg) wurde zweimal aus Aceton-Hexan umkristallisiert. Die gut ausgebildeten Nadeln (455 mg) schmolzen bei 195–199°. Zur Analyse wurde eine Probe noch zweimal aus Aceton-Hexan umgelöst und 6 Tage bei 110° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 201–202°.

$$[\alpha]_D^{20} = -47^{\circ} \quad (c = 0,552 \text{ in Chloroform})$$

3,602 mg Subst. gaben 9,725 mg CO<sub>2</sub> und 3,170 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,03 H 9,53% Gef. C 73,68 H 9,85%

*$\Delta^{22}$ -9 $\alpha$ , 11 $\alpha$ -Dioxy-3,7-diketo-ergosten (VIb)*. 1,030 g  *$\Delta^{22}$ -11 $\alpha$ -Acetoxy-9 $\alpha$ -oxy-3,7-diketo-ergosten (VIa)* wurden in 50 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit einer Lösung von 980 mg Kaliumhydroxyd in 54 cm<sup>3</sup> 90-proz. Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch

<sup>1)</sup> Vgl. *W. E. Bachmann & S. Kushner*, *Am. Soc.* **65**, 1963 (1943); vgl. auch *R. P. Linstead & A. F. Millidge*, *Soc.* **1936**, 478. *Hrn. D. Arigoni* danken wir für die Überlassung einer Probe dieses Racemates.

<sup>2)</sup> Die Smp. wurden im evakuierten Röhrchen bestimmt.

<sup>3)</sup> *H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger & O. Jeger*, *Helv.* **35**, 936 (1952); vgl. auch *R. C. Anderson, R. Budziarek, G. T. Newbold, R. Stevenson & F. S. Spring*, *Chem. and Ind.* **1951**, 1035.

wurde nach 15stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Wasser verdünnt und mit viel Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 790 mg Plättchen vom Smp. 278–280°. Zur Analyse gelangte eine noch dreimal umkristallisierte Probe vom Smp. 280–281°, die 24 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet wurde.

$$[\alpha]_D^{20} = -57^\circ \quad (c = 0,718 \text{ in Chloroform})$$

3,405 mg Subst. gaben 9,409 mg CO<sub>2</sub> und 2,973 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,41 H 9,77%

In Feinspritzlösung zeigt die Verbindung VIb lediglich eine starke UV.-Endabsorption bei 220 m $\mu$ . Beim Stehen des Diketo-glykols VIb in Pyridin-Acetanhydrid wird das 11-Acetat VIa quantitativ zurückgebildet.

*Triketo-aldehyd VII.* 2,130 g Diketo-glykol VIb wurden in 390 cm<sup>3</sup> abs. Benzol aufgenommen und mit 91 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 2,540 g Blei(IV)-acetat in Eisessig-Chloroform (4:1) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter öfterem Durchschütteln 5 Std. bei 20° im Dunkeln aufbewahrt. Nach dieser Zeit war die berechnete Menge von Blei(IV)-acetat verbraucht (jodometrische Titration). Nach dem Verdünnen mit Äther wurde das Reaktionsgemisch zweimal mit Wasser, zweimal mit 1-n. Salzsäure, fünfmal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der erhaltene amorphe Rückstand (2,206 g) wurde direkt weiterverarbeitet.

*Oxydativer Abbau des Triketo-aldehyds VII.* 2,203 g roher Triketo-aldehyd VII wurden in 300 cm<sup>3</sup> Methanol aufgenommen und bei 0° mit einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 55 cm<sup>3</sup> 90-proz. Methanol versetzt. Unter heftigem Umrühren wurden der sich tief gelb färbenden Reaktionslösung möglichst schnell 50 cm<sup>3</sup> vorgekühltes 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Nach wenigen Min. entfärbte sich die Lösung; sie wurde anschliessend zwei Tage bei 20° sich selbst überlassen, worauf nochmals 65 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 260 mg Natriumhydroxyd in 90 proz. Methanol zugefügt wurden.

Nach zwei weiteren Tagen wurden der Reaktionslösung 2,74 g Natriumhydroxyd in 8 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und die Nachoxydation durch Hinzufügen von 8,1 g Silbernitrat in 10 cm<sup>3</sup> Wasser durchgeführt. Nachdem die Lösung 3 Std. heftig durchgerührt worden war, wurde vom Silberoxyd abfiltriert, das Filtrat im Vakuum weitgehend eingengt und schliesslich durch Extraktion mit Äther von neutralen Anteilen (251 mg) befreit. Aus der alkalischen Lösung liessen sich nach dem Versetzen mit 2-n. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion und Ausschütteln mit Äther insgesamt 1,682 g in Wasser schwer lösliche, saure Anteile (VIIIa und IXa) gewinnen. Die in Wasser leicht löslichen Säuren (328 mg) wurden durch eine Extraktion im *Kutscher-Steudel* isoliert; sie wurden nicht näher untersucht.

Die in Wasser schwer löslichen Anteile (1,682 g) wurden in 35 cm<sup>3</sup> Äther-Methanol (6:1) aufgenommen, mit Diazomethan verestert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das rohe Estergemisch (VIIIb und IXb) (1,678 g) wurde in Benzol gelöst und zur Vorreinigung an 54 g Aluminiumoxyd (Akt. III) adsorbiert. Die Benzol-Fractionen (800 cm<sup>3</sup>) lieferten 990 mg eines dünnflüssigen Öls, das nun der Trennung nach *Girard* unterworfen wurde.

Das aus zwei Parallelansätzen gewonnene Estergemisch (VIIIb und IXb) (zusammen 1,709 g) wurde in 80 cm<sup>3</sup> abs. Methanol aufgenommen, mit 3,34 g *Girard*-Reagens T versetzt und 4 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum weitgehend eingengt und anschliessend bei 0° mit 150 cm<sup>3</sup> einer Pufferlösung (pH = 8,2)<sup>1)</sup> aus 1,95 g Phosphorsäure (84-proz.), 0,992 g Borsäure, 0,96 g Eisessig, 160 cm<sup>3</sup> Wasser und 496 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge versetzt. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert und die ätherischen Schichten einmal mit 30 cm<sup>3</sup> Pufferlösung und mit 3 Portionen Wasser zu 20 cm<sup>3</sup> gewaschen, getrocknet und eingedampft. Zurück blieben 1,157 g nichtketonische Anteile.

Die Pufferlösung und die Waschwässer wurden vereinigt, mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert und bei Zimmertemperatur 2 Std. stehengelassen. Die trübe, wässrige Lösung

<sup>1)</sup> Vgl. dazu *V. Prelog & O. Häfliger*, *Helv.* **32**, 2088 (1949).

wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther ausgezogen. Auf diese Weise liessen sich 502 mg roher Keto-ester (IXb) gewinnen.

Nach der Wiederholung dieser Auftrennungsoperation mit der nicht ketonischen Fraktion (1,157 g) konnten noch weitere 72 mg ketonische Anteile gefasst werden.

*Dicarbonsäure VIIIa.* Da nach der Verseifung des rohen Esters VIIIb (1,085 g) mit 20-proz. methanolischer Natronlauge die sauren Produkte nicht kristallisiert werden konnten, wurden sie zur weiteren Reinigung erneut mit Diazomethan verestert. Der erhaltene Ester VIIIb wurde im Hochvakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf wurde eine Fraktion (567 mg) vom  $Kp_{0,1}$  120–126° (Badtemperatur) aufgefangen. Die höher siedenden Anteile wurden verworfen. Das dünnflüssige Destillat (569 mg) wurde in Benzol gelöst und durch 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert. Mit 700 cm<sup>3</sup> Benzol liessen sich 453 mg eines farblosen Öles eluieren. Dieses Eluat wurde einer erneuten, sorgfältigen Destillation im Hochvakuum unterworfen, wobei die folgenden Fraktionen erhalten wurden: 1. Fraktion (137 mg)  $Kp_{0,05}$  100–104°;  $[\alpha]_D^{20} = -10,3^{\circ}$  ( $c = 6,032$  in Chloroform). 2. Fraktion (203 mg)  $Kp_{0,05}$  104–107°;  $[\alpha]_D^{20} = -9^{\circ}$  ( $c = 2,980$  in Chloroform). 3. Fraktion (87 mg)  $Kp_{0,05}$  107–115°;  $[\alpha]_D^{20} = -13^{\circ}$  ( $c = 3,322$  in Chloroform).

Die drei Fraktionen wurden einzeln verseift, indem man sie in 4 cm<sup>3</sup> Methanol löste und zusammen mit 4 cm<sup>3</sup> 40-proz. wässriger Kalilauge 12 Std. unter Stickstoff am Rückfluss erhitzte. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt, mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Nach üblicher Aufarbeitung lieferte die Mittelfraktion 187 mg rohe Disäure VIIIa, die erst nach längerem Stehen aus wenig Pentan in flachen Nadeln kristallisierte (Smp. 91–93°). Das zur Analyse noch zweimal aus Äther-Pentan umgelöste Präparat von VIIIa schmolz bei 93–95°; es wurde 48 Std. bei 65° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{22} = +7^{\circ} \quad (c = 1,601 \text{ in Aceton})$$

3,640 mg Subst. gaben 9,271 mg CO<sub>2</sub> und 3,212 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 69,64 H 9,74% Gef. C 69,50 H 9,87%

Die aus der ersten Fraktion isolierte Säure (130 mg) konnte nachträglich ebenfalls in kristalliner Form gefasst werden, während die Endfraktion (64 mg) nicht kristallisierte.

*trans(+)-1-Methyl-1-carboxy-cyclohexyl-(2)-essigsäure (Xa) durch Reduktion des rohen Keto-esters IXb nach Clemmensen.* Zu 4 g amalgamierter Zinkwolle wurden nacheinander 4 cm<sup>3</sup> Wasser, 8 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure, eine Lösung von 371 mg rohem Keto-ester IXb in 4 cm<sup>3</sup> thiophenfreiem Toluol und 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Std. gekocht und während dieser Zeit in regelmässigen Abständen mit 3 Portionen zu 2 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt. Das Zink wurde bis auf einen kleinen Rest aufgelöst. Der grösste Teil der Salzsäure wurde anschliessend mit 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natronlauge neutralisiert und die noch kongosauer reagierende Reaktionslösung mit viel Äther extrahiert. Das dickflüssige Rohprodukt (303 mg) wurde in üblicher Weise mit Diazomethan verestert. Den rohen Diester Xb fraktionierte man durch Destillation im Hochvakuum: 1. Fraktion  $Kp_{0,05}$  92–96° (49 mg);  $[\alpha]_D^{22} \pm 0^{\circ}$  ( $c = 1,916$  in Chloroform). 2. Fraktion  $Kp_{0,05}$  96–105° (97 mg);  $[\alpha]_D^{22} - 3^{\circ}$  ( $c = 6,617$  in Chloroform). 3. Fraktion  $Kp_{0,05}$  105–120° (89 mg);  $[\alpha]_D^{22} - 11^{\circ}$  ( $c = 4,082$  in Chloroform).

Die Fraktionen wurden wiederum einzeln durch Kochen mit 20-proz. wässrig-methanolischer Kalilauge verseift und die Reaktionsgemische in üblicher Weise aufgearbeitet. Die 1. Fraktion lieferte 45 mg rohe Säure Xa, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Hexan bei 140–142° schmolz. Zur Analyse wurde das in derben Platten kristallisierende Präparat von Xa 24 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{22} = +12,6^{\circ} \quad (c = 1,782 \text{ in Aceton})$$

3,646 mg Subst. gaben 7,988 mg CO<sub>2</sub> und 2,666 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 59,98 H 8,05% Gef. C 59,79 H 8,18%

Ein in gleicher Weise aus der zweiten Fraktion bereitetes Präparat von Xa (98 mg) schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Hexan bei 140–141° und erwies sich mit der aus der 1. Fraktion gewonnenen Säure Xa in jeder Beziehung als identisch.

3,770 mg Subst. gaben 8,281 mg CO<sub>2</sub> und 2,696 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 59,98 H 8,05% Gef. C 59,94 H 8,00%

Die durch Verseifung der dritten Fraktion gewonnene Säure (99 mg) konnte nicht in kristallisierter Form gewonnen werden.

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

### Zusammenfassung.

Durch einen stufenweisen Abbau von Ergosterin gelang es, die trans(+)-1-Methyl-1-carboxy-cyclohexyl-(2)-essigsäure (Xa) zu bereiten. Über diese Verbindung sollen die Konfigurationen der Verknüpfungsstellen der ersten beiden Ringe der klassischen Steroide (IV) einerseits und des Lanostadienols (II) sowie der Di- und Triterpenverbindungen (Abietinsäure (II) und  $\beta$ -Amyrin (III)) andererseits auf rein experimenteller Basis miteinander in Beziehung gebracht werden.

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

## 237. Purification, cristallisation et propriétés de la $\beta$ -amylase de blé.

### Sur les enzymes amylolytiques 22<sup>1)</sup>

par Kurt H. Meyer †, P.-F. Spahr et Ed. H. Fischer.

(27 VIII 53)

#### I. Purification et cristallisation.

A la suite de nombreux travaux<sup>2)</sup>, on sait que la  $\beta$ -amylase dégrade les chaînes terminales des polyholosides du type de l'amidon et du glycogène à partir des extrémités non réductrices, en scindant deux par deux les restes de glucose sous forme de  $\beta$ -maltose. Son action s'arrête aux points d'embranchements formés par des liaisons  $\alpha$ -1,6-glucosidiques, laissant une dextrine résiduelle appelée communément  $\beta$ -dextrine<sup>3)</sup>. Aussi la quantité de maltose libérée par l'enzyme permet-

<sup>1)</sup> Précédente communication, *Helv.* **35**, 257 (1952).

<sup>2)</sup> *K. Myrbäck*, *Adv. in Carbohydrate Chemistry* **3**, 251 (1948); *J. B. Sumner & K. Myrbäck*, *The Enzymes*, Academic Press New York, Vol. I, Part. I, 653 (1951); *K. H. Meyer*, *Angew. Ch.* **63**, 153 (1951); *S. Peat*, *Adv. in Enzymology* **11**, 339 (1951); *P. Bernfeld*, *Adv. in Enzymology* **12**, 389 (1951).

<sup>3)</sup> *K. Myrbäck*, *Adv. in Carbohydrate Chemistry* **3**, 265 (1948).