

SUMMARY.

A theoretical study of concentration-focusing in electrophoresis is presented. The term is defined and the model of calculation discussed. Starting with a system of partial differential equations obtained by conservation of mass, several expressions are derived, including: non-stationary electrophoresis with complex-formation; diffusion-restricted and rate-of-reaction-restricted stationary focusing. The influence of process parameters on the line-width of a focused substance is investigated. It is possible to account for the observed effects caused by the electric field-strength, the gradient of the complex forming agent, the diffusion, and the rate of reaction. Separation by focusing as compared with ordinary electromigration is characterized by short duration and insensitivity towards perturbations.

Chemisches Institut der Universität,
Rämistrasse 76, Zürich.

241. Zur Kenntnis der Triterpene.

193. Mitteilung¹⁾.

Synthese von (\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl- 3 β -hydroxy-decalon-(8)

von J. Kalvoda und H. Loeffel.

(14. X. 57.)

In der 150. Mitt. dieser Reihe haben *R. Rüegg, J. Dreiding, O. Jeger & L. Ruzicka*²⁾ den Abbau des α -Amyrins zum ($-$)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa) beschrieben. Das gleiche Hydroxyketon Xa konnte später von *D. Arigoni, H. Bosshard, J. Dreiding & O. Jeger*³⁾ auch aus einem zweiten Triterpen, der Ursolsäure, erhalten werden. Nachfolgend beschreiben wir die Synthese des Racemates von Xa, welches als Ausgangsmaterial für weitere synthetische Versuche in der Di- und Triterpenreihe dienen kann. Als Nebenprodukte der Synthese von Xa erhielten wir gleichzeitig auch die nachfolgenden noch unbekanntten Verbindungen: das mit Xa am C-3 und C-10 diastereomere (\pm)-*cis*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIVa), sowie die beiden stereoisomeren Hydroxyketone, das (\pm)-*trans*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIIa) und das (\pm)-*cis*-4,4,9-Trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (IXa).

¹⁾ 192. Mitt. Helv. **39**, 441 (1956).

²⁾ Helv. **33**, 889 (1950).

³⁾ Helv. **37**, 2173 (1954).

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche war es naheliegend, das bekannte und leicht zugängliche Δ^4 -9-Methyl-octalin-3,8-dion (I⁴) zu wählen, da darin bereits die beiden Sauerstofffunktionen des gesuchten Endproduktes, sowie die Methylgruppe an der Ringverknüpfungsstelle (C-9) vorgebildet sind.

Bevor zur Einführung der beiden Methylgruppen am C-4 geschritten werden konnte, stellte sich zunächst die Aufgabe, die bei dieser Operation störende Carbonylgruppe C-8 vorübergehend zu blockieren. Eine solche Blockierung gelang in präparativ ergiebiger Ausbeute durch Behandlung von I mit Äthylenglykol in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure⁵), wobei erwartungsgemäss das Carbonyl der α , β -ungesättigten Ketongruppierung bedeutend langsamer als das isolierte Carbonyl am C-8 reagierte. Nach chromatographischer Trennung des anfallenden Reaktionsgemisches an Aluminiumoxyd konnte in 50–60-proz. Ausbeute das gesuchte Monoketal II, das isomere Monoketal III (0–5-proz.) sowie das Diketal IV (3–12-proz.) in reiner Form isoliert werden⁶)⁷).

Die nachfolgende Methylierung des α , β -ungesättigten Ketons II erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *J. M. Conia*⁸), wobei in einer glatt verlaufenden Reaktion ein Produkt der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_3$ resultierte. Dieses konnte anhand der Analyse und seiner spektroskopischen Daten als (\pm)- $\Delta^{5(10)}$ -4,4,9-Trimethyl-octalin-3,8-dion-8-äthylenketal (V) charakterisiert werden.

Die Verbindung V wurde nun mittels Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert, wobei in ungefähr gleichen Ausbeuten die beiden am C-3 epimeren Alkohole VI vom Smp. 87° sowie VII vom Smp. 148° entstanden. Die bereits an dieser Stelle vorgenommene Konfigurationszuteilung an die Hydroxylgruppe des Epimerenpaares VI und VII ist zulässig, da das tiefer schmelzende Isomere VI im weiteren Verlauf der Synthese das Racemat von Xa mit β -ständiger Hydroxylgruppe am C-3 liefert.

⁴) *P. Wieland & K. Miescher*, *Helv.* **33**, 2215 (1950).

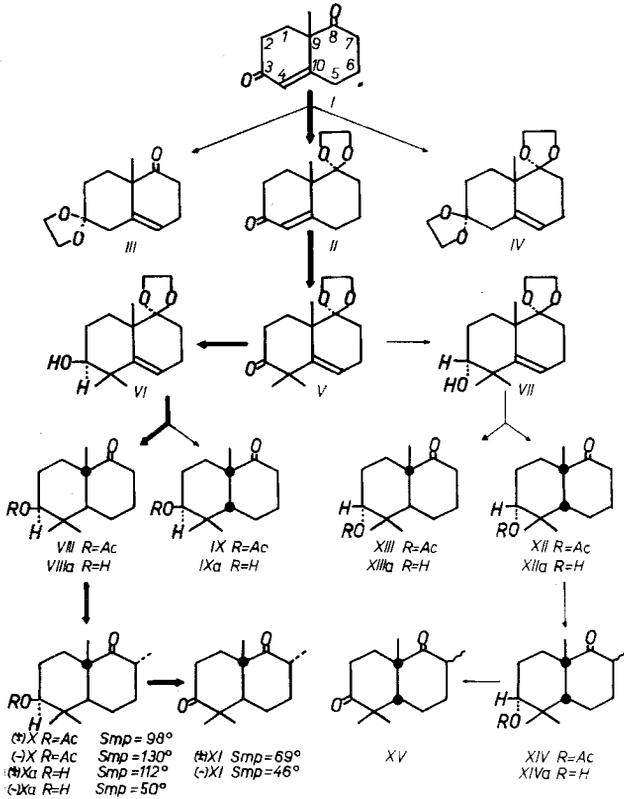
⁵) Vgl. z.B. *S. Bernstein, M. Heller & S. M. Stollar*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5674 (1954).

⁶) Wir haben uns nicht bemüht, die genaue Lage der Doppelbindung in den Nebenprodukten III und IV der Ketalisierung zu bestimmen, und formulieren sie in Anlehnung an die Ergebnisse der analogen Versuche bei Δ^4 -3-Keto-steroiden, bei welchen die Ketalisierung der C-3-Carbonylgruppe mit einer Verschiebung der Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 verbunden ist.

⁷) Es sei bemerkt, dass diese Ausbeuten ohne weiteres reproduzierbar sind, wenn man die im experimentellen Teil dieser Arbeit angegebenen Vorschriften genau befolgt. Insbesondere sei erwähnt, dass bei Verlängerung der Reaktionsdauer wohl die Ausbeute am gesuchten Monoketal II fällt, ohne dass dabei aber die Ausbeute am Diketal IV entsprechend erhöht würde — was man auf sekundäre Vorgänge (Zersetzung) zurückführen kann.

⁸) *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 690, 943; **1956**, 1040. Vgl. auch *R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives & R. B. Kelly*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2852 (1954).

Für weitere Versuche war es nun ratsam, die Ketalgruppierung von VI hydrolytisch zu spalten, was durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure leicht erzielt werden konnte. Das anfallende, in reiner Form nicht isolierte ungesättigte Hydroxyketon wurde mit Acetanhydrid-Pyridin zum O-Acetylderivat verestert und dieses in Eisessiglösung



einer katalytischen Hydrierung in Anwesenheit eines Platinoxid-Katalysators unterworfen. Da bei der Hydrierung, wie aus dem Wasserstoffverbrauch geschlossen werden kann, mit der Doppelbindung gleichzeitig auch die Carbonylgruppe reduziert wird, haben wir das rohe Reduktionsprodukt mit Chrom(VI)-oxyd nachoxydiert. Durch chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches an Aluminiumoxyd gelang es wiederum mühelos, zwei kristalline Verbindungen: das (\pm) O-Acetyl-*trans*-4,4,9-trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (VIII) vom Smp. 94°, sowie das am C-10 stereoisomere IX vom Smp. 54° zu isolieren. Auch im Falle des Verbindungspaares VIII und IX wurde die Konfigurationszuteilung auf Grund der Überführung von VIII in das Endprodukt X vorgenommen.

Die beiden O-Acetylderivate VIII und IX lieferten bei alkalischer

Verseifung die kristallinen Hydroxyketone VIIIa vom Smp. 74° und IXa vom Smp. 139°.

Als letzte Stufe der Synthese stellte sich die Aufgabe, in α -Stellung zur Ketogruppe am C-7 eine Methylgruppe einzuführen. Bei der Umsetzung der O-Acetyl-Verbindung VIII mit Äthylformiat in Anwesenheit von Natriummethylat als Katalysator entstand in praktisch quantitativer Ausbeute die in reiner Form nicht isolierte α -Hydroxymethylen-Verbindung. Diese wurde direkt mit Acetanhydrid-Pyridin verestert und anschliessend in Eisessiglösung mit Palladiumkohle als Katalysator hydriert. Als Endprodukt dieser Reaktionsfolge resultierte in guter Ausbeute das bei 98° schmelzende (\pm) O-Acetyl-*trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (X), dessen in Chloroformlösung aufgenommenes IR.-Absorptionsspektrum (Fig. A, Kurve 2) in jeder Hinsicht mit demjenigen des natürlichen ($-$)-Antipoden übereinstimmt.

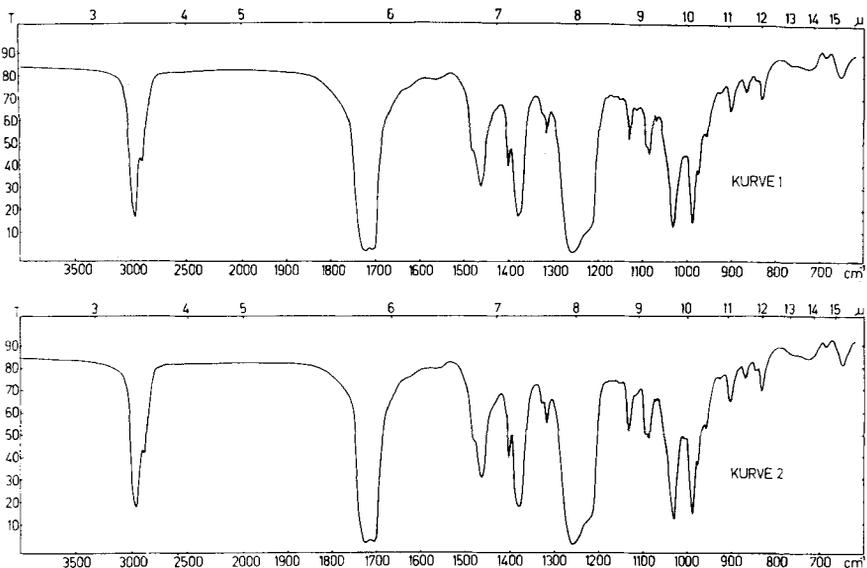


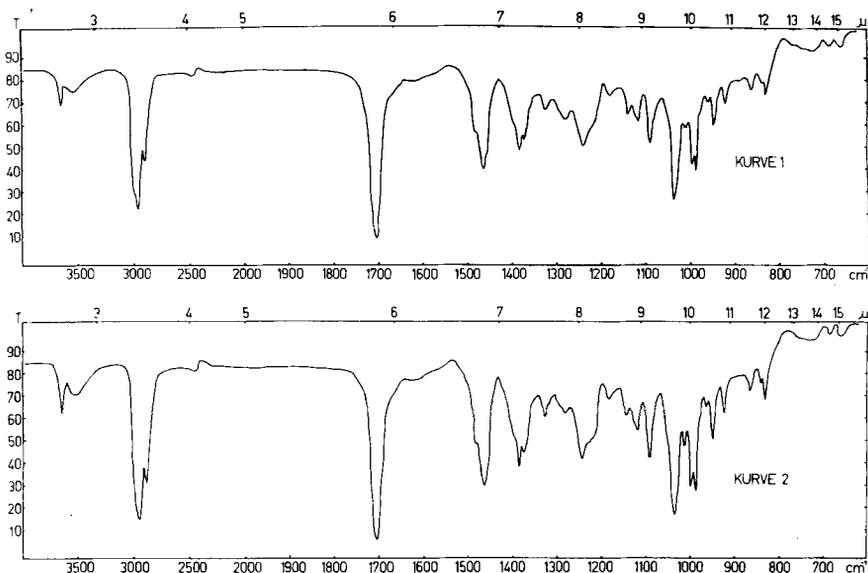
Fig. A⁹⁾.

Kurve 1: ($-$)-O-Acetyl-*trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (X) (natürlich),
Kurve 2: (\pm)-O-Acetyl-*trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (X) (synth.).

Auch die IR.-Absorptionsspektren des freien racemischen Hydroxyketons Xa vom Smp. 112° (vgl. Fig. B) sowie des durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd aus Xa erhaltenen racemischen Diketons XI vom Smp. 69° (vgl. Fig. C) stimmten mit den entsprechenden Ultrarot-Spektren der Umwandlungsprodukte des optisch aktiven ($-$)-Hydroxyketons in sämtlichen Einzelheiten überein.

⁹⁾ Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Chloroformlösung mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

Analog wie das 3β -Hydroxyketal VI wurde auch das am C-3 epimere (\pm)- $\Delta^{5(10)}$ -4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-octalon-(8)-äthylenketal (VII) weiteren Umwandlungen unterworfen. Nach säurekatalysierter Spaltung der Ketalgruppierung, Veresterung der Hydroxygruppe und katalytischer Hydrierung resultierte wiederum ein Gemisch der am C-10 stereoisomeren Verbindungen: das (\pm)-O-Acetyl-*trans*-4,4,9-trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIII) vom Smp. 102° und das (\pm)-O-Acetyl-*cis*-4,4,9-trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XII) vom Smp. 99° . Die beiden O-Acetyl-Verbindungen XIII und XII liessen sich mit 5-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd zu den entsprechenden freien Hydroxyketonen XIIIa und XIIa hydrolysieren.

Fig. B⁹).

Kurve 1: (–)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa) (natürlich).

Kurve 2: (\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa) (synthetisch).

Dass im Verbindungspaar XII und XIIa die beiden Ringe *cis*-Konfiguration aufweisen, ergibt sich aus folgendem Befund: Nach dem Einführen der Methylgruppe am C-7 und der Hydrolyse der Estergruppierung am C-3 in der gebildeten Verbindung XIV resultierte der freie Alkohol XIVa vom Smp. 129° , dessen Oxydation ein mit XI isomeres Tetramethyl-decalin-dion XV (vgl. Fig. C) lieferte. Da in den beiden racemischen Diketonen XI und XV die Methylgruppe am C-7 die thermodynamisch stabilere Konfiguration¹⁰⁾ einnimmt, folgt

¹⁰⁾ Beim *trans*-Diketon XI ist es wohl die Konfiguration mit äquatorialer Lage der Methylgruppe. Da das nicht-kristalline *cis*-Isomere XV in zwei Konstellationen vorliegen kann, ist eine Aussage über die bevorzugte Lage der Methylgruppe am C-7 in dieser Verbindung nicht möglich.

aus der Verschiedenheit der beiden Diketone, dass in XV und somit auch in den Zwischenprodukten XII und XIV die beiden Ringe *cis* verknüpft sein müssen.

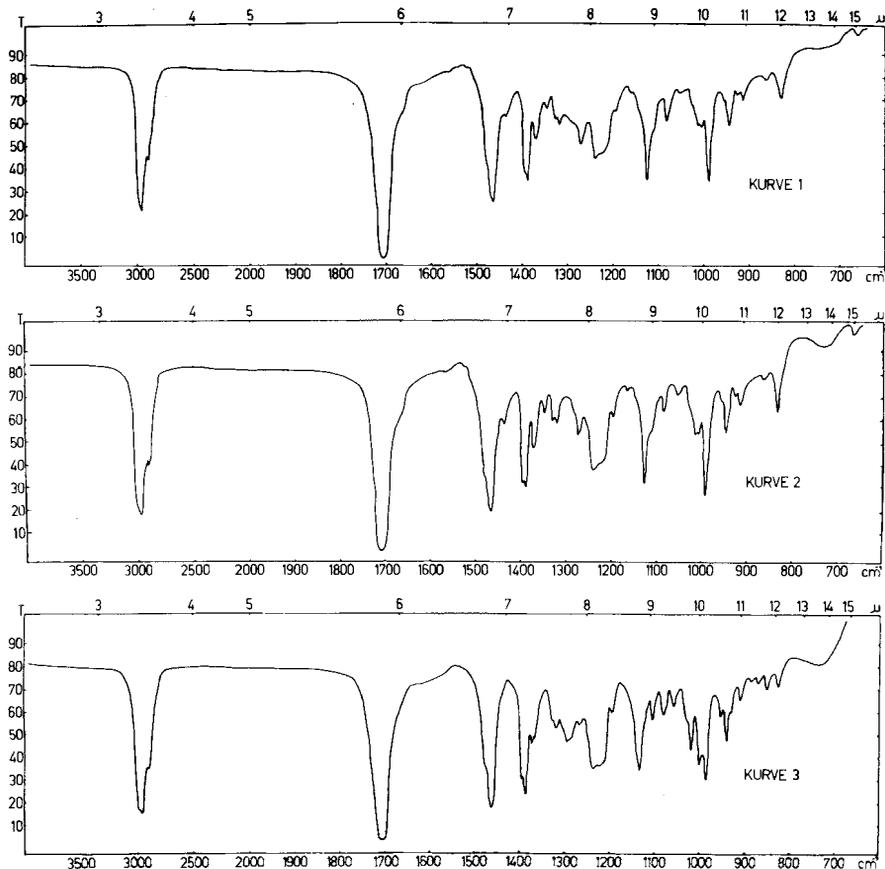


Fig. C⁹).

Kurve 1: (–)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XI) (natürlich).

Kurve 2: (±)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XI) (synthetisch).

Kurve 3: (±)-*cis*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XV) (synthetisch).

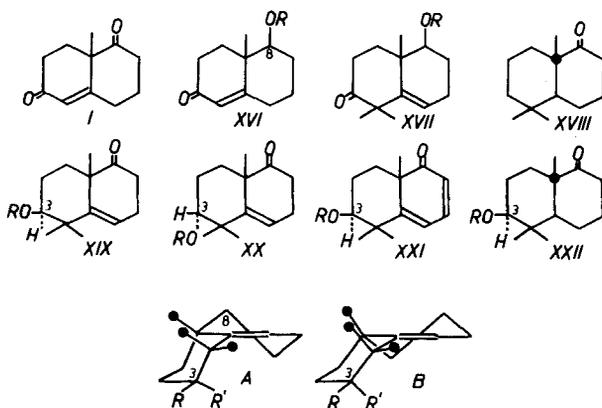
Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Versuchen möchten wir hervorheben, dass in letzter Zeit, unabhängig von uns, *D. Elad & F. Sondheimer*¹¹⁾ wie auch *J. D. Cocker & T. G. Halsall*^{12) 13)}, ausgehend vom Diketon I über die Zwischenstufe des Δ^4 -9-Methyl-8-hydroxy-octalons-(3) (XVI) und des ungesättigten Ketons XVII, das Trimethyldecalon XVIII synthetisierten. Wie den Berichten der

¹¹⁾ Bull. Research Council Israel **5A**, 269 (1956).

¹²⁾ Chemistry & Ind. **1956**, 1275.

¹³⁾ J. chem. Soc. **1957**, 3441.

beiden Arbeitsgruppen zu entnehmen ist, entstehen XVI und XVIII in sterisch einheitlich verlaufenden Reaktionen. Im Gegensatz dazu liefert, wie von uns festgestellt wurde, die Reduktion von V mit Lithiumaluminiumhydrid in ungefähr gleichen Ausbeuten die beiden epimeren Alkohole VI und VII. Ebenfalls stellten wir fest (s. oben), dass die katalytische Hydrierung der Doppelbindung C-5—C-10 zu einem Gemisch beider möglichen Stereoisomeren führt, dessen Zusammensetzung stark von der Konfiguration des Substituenten am C-3 abhängig ist. So liefert die Hydrierung der Verbindung XIX mit β -ständiger O-Acetylgruppe am C-3 das *trans*-Decalon VIII sowie das entsprechende *cis*-Isomere IX in einem Verhältnis von 3:1. Bei der Hydrierung der am C-3 epimeren O-Acetyl-Verbindung XX wird dagegen in 83-proz. Ausbeute¹⁴⁾ das *cis*-Decalon XII isoliert, wobei die entsprechende Verbindung vom Typus des *trans*-Decalins XIII nur zu 17-proz. anfällt.



Eine Erklärung für das ungleiche Verhalten der erwähnten Trimethyl-octalone XIX und XX bei der katalytischen Hydrierung kann wohl in der Verschiedenheit der sterischen Verhältnisse gefunden werden. Bei der Hydrierung eines Präparates, welches einen 3β -Substituenten trägt oder am C-3 unsubstituiert ist, kann eine bevorzugte Anlagerung des Wasserstoffes von der ungehinderten Rückseite der Molekel angenommen werden¹⁵⁾. Dies führt *eo ipso* überwiegend zu Verbindungen der *trans*-Decalinreihe. Wenn dagegen Verbindungen mit einem 3α -Substituenten der Hydrierung unterworfen werden, so erfolgt wegen der sterischen Hinderung der Rückseite der Molekel die Wasserstoffanlagerung *syn* zur Methylgruppe am C-9. Da eine derartige Beeinflussung der Stereochemie der Hydrierungsreaktion bei den Steroiden gut bekannt ist¹⁶⁾, war eine Inversion der Ausbeuten an *cis*-

¹⁴⁾ Bezogen auf die Summe der isolierten Alkohole.

¹⁵⁾ Vgl. auch ¹²⁾ und ¹⁶⁾.

¹⁶⁾ J. R. Lewis & C. W. Shoppee, J. chem. Soc. 1955, 1365.

und *trans*-Produkten auch in der bicyclischen Reihe *a priori* zu erwarten. Trotzdem möchten wir aber zu weit gehende Analogieschlüsse vermeiden, da die konstellativen Verhältnisse bei beiden Gerüsten nicht identisch sind und im Falle des $\Delta^{5(10)}$ -Trimethyloctalons sich zusätzliche Faktoren auswirken können. Es sei einerseits auf die Wechselwirkung der beiden axialen¹⁷⁾ Methylgruppen am C-4 und C-9, welche eine Deformation des Ringsystems hervorrufen könnte, hingewiesen und andererseits die formelle Möglichkeit der Ausbildung der Konstellation A erwähnt, in welcher, wie Modellbetrachtungen zeigen, die Vorderseite der Molekel einem Angriff des Wasserstoffs eher ausgesetzt ist.

Die Hydrierung des Dienon-Systems in der Verbindung XXI führt nach Angaben von *F. E. King, C. T. Ritchie & C. J. Timmons*¹⁸⁾ in einer sterisch einheitlichen Reaktion zum O-Benzoyl-Derivat des Hydroxyketons VIIIa. Hier scheint die Anlagerung an das konjugierte System einheitlich von der ungehinderten Seite der Molekel zu erfolgen¹⁹⁾.

Die Hydroxyketone VIIIa, IXa, XIIa, XIIIa, (\pm)Xa, (-)Xa und XIVa wurden für uns freundlicherweise von Herrn Dr. *Schreiber* oxydiert²⁰⁾, wobei der Verlauf der Reaktion qualitativ verfolgt wurde. Man erhielt die folgenden k^* -Werte: 1,62; 3,55; 0,83; 1,50; 1,60; 1,57; 0,83.

Nach dem Abschluss dieser Arbeit haben uns *F. Sondheimer & D. Elad* (*Weizmann Institute of Science*) freundlicherweise mitgeteilt, dass es ihnen ebenfalls gelungen ist, das Hydroxyketon Xa zu bereiten. Ihr Produkt ist dem Smp., Misch-Smp. und dem IR.-Absorptionsspektrum nach mit unserem Präparat identisch. Ein Bericht über diese Synthese wird von *F. Sondheimer & D. Elad* gleichzeitig mit dieser Arbeit an anderer Stelle veröffentlicht.

Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft* Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²¹⁾.

Partielle Ketalisierung von I. Eine Mischung von 6 g Δ^4 -9-Methyl-octalin-3,8-dion (I), 10 ml Äthylenglykol und 100 mg p-Toluolsulfonsäure in 170 ml Benzol wurde in einem Rundkolben mit angeschlossenem Wasserabscheider 2¼ Std.²²⁾ unter Rückfluss erwärmt

¹⁷⁾ Das Auftreten von Konstellationen mit äquatorialer Lage der C-9-Methylgruppe erscheint anhand von Modellbetrachtungen aus rein sterischen Gründen nicht wahrscheinlich. Neben A und B könnte möglicherweise noch eine Konstellation, in welcher der Ring I in Wannenform vorliegt, eine Rolle spielen.

¹⁸⁾ *Chemistry & Ind.* **1956**, 1230.

¹⁹⁾ *Zusatz bei der Korrektur vom 12. XI.:* Nach einer Privatmitteilung von *F. Sondheimer & D. Elad* ist das Präparat von *F. King* und Mitarb. mit dem O-Benzoyl-Derivat von VIIIa nicht identisch.

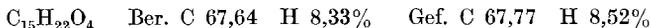
²⁰⁾ Zur Methodik vgl. *J. Schreiber & A. Eschenmoser*, *Helv.* **38**, 1529 (1955).

²¹⁾ Die Smp. wurden in offenen Kapillarröhrchen im *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Die angegebenen Sdp. beziehen sich auf Badtemperatur. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Chloroformlösung mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Die Angaben über UV.-Absorptionsspektren beziehen sich auf Lösungen der Substanzen in Feinsprit.

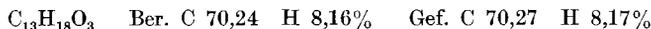
²²⁾ Beim längeren Erwärmen (6 Std.) konnten aus 1 g angesetztem Diketon I neben grossen Mengen Zersetzungsprodukten lediglich 300 mg Diketal IV und 150 mg Monoketal II isoliert werden. Ein kurzes Erwärmen (1 Std.) liefert neben 20% Ausgangsmaterial 5% Monoketal III, 5% Diketal IV und 40% Monoketal II. Bei grösseren Ansätzen fällt die Ausbeute stark ab.

(Ölbad-Temperatur 120°). Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschliessend mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Benzol-Lösung konnten 7,720 g eines rotbraunen, zähflüssigen Öles isoliert werden. Dieses wurde zwecks Auftrennung der Reaktionsprodukte in 40 ml eines Petroläther-Benzol-(4:1)-Gemisches aufgenommen und an einer Säule von 180 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert.

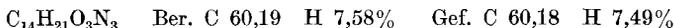
Mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch konnten aus der Säule 1,08 g des Diketals IV eluiert werden. Nach viermaliger Umkristallisation aus Hexan schmolz das so erhaltene Präparat bei 92—93°. Im UV.-Bereich des Spektrums tritt keine selektive Absorption auf, und im IR.-Spektrum der Verbindung fehlt die Absorptionsbande der Carbonylgruppe:



Mit Petroläther-Benzol (1:1) und mit reinem Benzol eluierte man aus der Säule in Form eines Öles 4,12 g (\pm)-1⁴-9-Methyl-octalin-3,8-dion-8-äthylenketal (II). Dieses absorbiert im UV.-Spektrum bei 242 m μ (log ϵ = 4,10) und weist im IR.-Absorptionsspektrum das Doublett der α , β -ungesättigten Keton-Gruppierung bei 1670 und 1625 cm⁻¹ auf. Es siedet im Hochvakuum (0,1 Torr) unter teilweiser Zersetzung bei 124°; n_D^{20} = 1,5370.

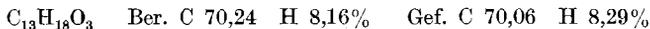


Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung II wurde eine Probe durch Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Methanol in das entsprechende Semicarbazon übergeführt. Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methanol umkristallisiertes Präparat vom Smp. 203—204° (im Vakuum).

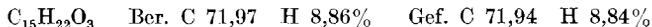


Benzol-Äther-Gemische mit steigendem Äther-Gehalt eluierten aus der Säule lediglich 0,22 g des unreinen Monoketals (II). Beim Auswaschen der Säule mit Äther-Methanol (1:1) konnten schliesslich 1,25 g dunkelgefärbter Produkte unbekannter Konstitution isoliert werden.

Bei kurzer Reaktionsdauer (1 Std.) konnte bei der chromatographischen Auftrennung, wie bereits angegeben²²), anschliessend an das Diketal IV, mit gleichem Lösungsmittel auch das (\pm)-1⁵⁽¹⁰⁾-9-Methyl-octalin-3,8-dion-3-äthylenketal (III) eluiert werden. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Hexan erhielten wir ein Präparat vom Smp. 61—62°, welches im UV.-Spektrum keine Absorption über 220 m μ aufwies. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung tritt die Frequenz des gesättigten Carbonyls bei 1715 cm⁻¹ auf. Das Präparat wurde zur Analyse im Hochvakuum destilliert.



(\pm)-1⁵⁽¹⁰⁾-4,4,9-Trimethyl-octalin-3,8-dion-8-äthylenketal (V). Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 7 g Kalium in 150 ml t-Amylalkohol wurden unter Durchleiten von Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss 4,7 g des Monoketals II in 15 ml t-Amylalkohol getropft. Anschliessend versetzte man das Reaktionsgemisch tropfenweise innert 30 Min. mit 50 g Methyljodid und liess unter Stickstoff bei 20° drei Tage stehen. Die praktisch farblose Lösung, zusammen mit dem ausgefallenen Kaliumjodid, wurde dann auf Eis gegossen, mit Äther versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene Reaktionsprodukt im Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und an einer mit dreissigfacher Gewichtsmenge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) beschickten Säule chromatographiert. Mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch wurden 4,7 g 1⁵⁽¹⁰⁾-4,4,9-Trimethyl-octalin-3,8-dion-8-äthylenketal (V) eluiert. Das als nichtkristallisierendes Öl vorliegende Produkt wies im IR.-Absorptionsspektrum bei 1710 cm⁻¹ eine der gesättigten Keton-Gruppierung entsprechende Bande auf. Im UV.-Spektrum der Verbindung tritt oberhalb 220 m μ keine selektive Absorption auf. Zur Analyse gelangte ein zweimal im Hochvakuum destilliertes Präparat, Sdp. 110°/0,05 Torr; n_D^{20} = 1,510.



Reduktion von V mit Lithiumaluminiumhydrid. In einem mit Rückflusskühler und Tropfrichter versehenen Schliffkolben wurden unter Vibrieren bei Feuchtigkeitsschluss 3 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml abs. Äther suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 7,33 g V in 150 ml abs. Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde drei Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend 15 Std. bei 20° stehengelassen. Unter Eiskühlung wurde nun durch vorsichtige Zugabe von Wasser das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zersetzt, das ausgefallene Aluminiumhydroxyd mittels gesättigter *Seignette*-Salz-Lösung aufgelöst und das resultierende Gemisch unter Vermeidung von Säuren aufgearbeitet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels isolierte man 7,422 g eines farblosen Öles. Zwecks chromatographischer Reinigung wurde dieses in 40 ml Petroläther-Benzol (1:1) aufgenommen und an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit gleichem Lösungsmittelgemisch wurden aus der Säule neben öligen Fraktionen 2,3 g des kristallinen 3 α -Hydroxyketals VII ausgewaschen. Nach sechsmaliger Umkristallisation aus Hexan schmolz das in feinen Nadeln kristallisierende Produkt bei 147–148°. Zur Analyse wurde es im Hochvakuum (0,02 Torr) bei 110° sublimiert.

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,44 H 9,63%

Mit Benzol eluierte man nach einer kleineren öligen Fraktion (50 mg) 2,00 g (\pm)-4⁵(10)-4,4,9-Trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8)-äthylenketal (VI). Nach viermaliger Umkristallisation aus Hexan und anschliessender Destillation im Hochvakuum (0,02 Torr) bei 110°, schmolzen die groben Kristalle der analysenreinen Verbindung bei 86,5–87°.

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,43 H 9,68%

Die IR.-Absorptionsspektren der beiden Verbindungen VI und VII sind ähnlich, weisen aber im Gebiet zwischen 900–1400 cm^{-1} deutliche Unterschiede auf.

(\pm)-O-Acetyl-trans- und -cis-4,4,9-trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (VIII) bzw. (IX). 1,086 g β -Hydroxyketal VI vom Smp. 84–85° wurden mit 120 ml 90-proz. Essigsäure 40 Min. im Wasserbad erwärmt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit dreifacher Menge Wasser verdünnt und das ausgefallene ölige Produkt in Äther aufgenommen. Nach dem Auswaschen der Essigsäure mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung, Neutralwaschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen des Lösungsmittels resultierten 914 mg eines zähen Öles. Im IR.-Absorptionsspektrum des Produktes trat eine scharfe Carbonyl-Bande bei 1706 cm^{-1} und die Frequenz der Hydroxylgruppe bei 3650 cm^{-1} auf.

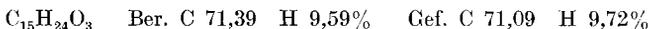
Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun zwecks Veresterung der freien Hydroxylgruppe in einem Gemisch von 15 ml Acetanhydrid und 5 ml Pyridin gelöst und 14 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1,087 g der gewünschten O-Acetyl-Verbindung. Diese wurde in 30 ml Eisessig gelöst und mit 229 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator der Hydrierung unterworfen, wobei rasch 198 ml (entsprechend 1,98 Mol.) Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 1,103 g eines amorphen Produktes. Zur Rückoxydation der Sauerstoff-Funktion am C-8 wurde das rohe Reduktionsprodukt in 25 ml Eisessig gelöst, tropfenweise mit 5 ml einer 6,7-proz. Chrom(VI)-oxyd-Lösung in 90-proz. Essigsäure versetzt und 4 Std. unter Rühren bei 20° stehengelassen. Nach dem Zerstören des überschüssigen Oxydationsmittels mit Methanol wurde die Essigsäure im Vakuum weitgehend eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther versetzt und normal aufgearbeitet. Dabei fielen 1,085 g eines farblosen zähen Öles an, welches darauf in 20 ml Petroläther gelöst und an einer Säule aus 30facher Menge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde.

Mit Petroläther wurden 179 mg einer kristallinen Verbindung vom Smp. 51–52° eluiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Hexan und anschliessender Sublimation (0,02 Torr/100°) schmolz das gegen Tetranitromethan gesättigte Präparat von (\pm)-O-Acetyl-cis-4,4,9-trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (IX) bei 53,5–54,5° und lieferte die folgenden Analysenwerte.

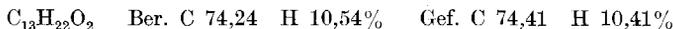
$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,32 H 9,68%

Im IR.-Absorptionsspektrum tritt die Acetat-Bande bei 1720 und die Carbonyl-Bande des 6-Ringketons bei 1700 cm^{-1} auf.

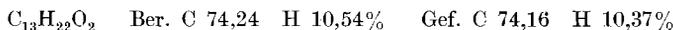
Mit gleichem Lösungsmittel wurden noch zwei Mischfraktionen (150 mg) von tieferem Smp. erhalten. Petroläther-Benzol-Gemische mit steigendem Benzol-Gehalt eluierten insgesamt 600 mg (\pm)-O-Acetyl-*trans*-4,4,9-trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (VIII). Die einzelnen Fraktionen schmolzen zwischen 80 und 90°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Hexan und anschließender Sublimation wurde ein Präparat vom Smp. 93,5—94,5° erhalten. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung treten Banden bei 1730, 1700 und 1260 cm^{-1} auf.



(\pm)-*cis*-4,4,9-Trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (IXa). 17 mg der Verbindung IX vom Smp. 54° wurden mit 10 ml einer 5-proz. wässrig-alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd 1 Std. im Wasserbad erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt und wie üblich aufgearbeitet, wobei 15 mg Produkt anfielen. Dieses wurde in 4 ml Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch aufgenommen und an hundertfacher Menge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit gleichem Lösungsmittel konnten lediglich 8 mg IXa eluiert werden, wobei der Rest der Substanz an der Säule adsorbiert blieb. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Hexan schmolz die analysenreine Verbindung bei 138—139°. In ihrem IR.-Absorptionsspektrum treten Absorptionsbanden bei 3650 und 1700 cm^{-1} auf.



(\pm)-*trans*-4,4,9-Trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (VIIIa). 20 mg der O-Acetyl-Verbindung VIII vom Smp. 93,5° wurden mit 10 ml einer 5-proz. wässrig-alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade hydrolysiert. Nach entsprechender Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wurden 10 mg eines farblosen Öles erhalten, welches nach zweimaliger Destillation bei 118°/0,02 Torr und nach längerem Stehen kristallisierte und bei 67—68° schmolz. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung treten Banden bei 3640 und 1700 cm^{-1} auf. Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Hexan umkristallisiertes Präparat vom Smp. 74°.



(\pm)-O-Acetyl-*trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (X). Zu einer vibrieren Suspension von 700 mg frisch hergestelltem, im Hochvakuum getrocknetem Natrium-methylat in 20 ml wasserfreiem Benzol wurden unter Durchleiten von Stickstoff und bei Feuchtigkeitsschluss 3 ml Äthylformiat zugefügt. Nach ca. ½ Std. wurden unter Kühlung 213 mg VIII in 10 ml abs. Benzol zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 15 Std. bei Zimmertemperatur vibriert und anschließend aufgearbeitet. Auf übliche Weise konnten 212 mg saurer Produkte isoliert werden. Das zähe Öl gab mit Eisen(III)-chlorid eine stark violette Färbung und wurde ohne eine zusätzliche Reinigung acetyliert. Zu diesem Zweck löste man die Substanz in 9 ml Acetanhydrid und 3 ml Pyridin und liess die Lösung bei 20° 16 Std. stehen. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser, Aufnahme in Äther und der üblichen Aufarbeitung konnten 250 mg eines neutralen, nunmehr mit Eisen(III)-chlorid nicht reagierenden Öles isoliert werden. Dieses kristallisierte nach einigem Stehen, wurde jedoch direkt in 10 ml Eisessig aufgenommen und mit 199 mg vorhydriertem Palladiumkohle-Katalysator hydriert. In 30 Min., nach der Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff, kam die Reaktion zum Stillstand. Es resultierten 210 mg eines amorphen Produktes, welches in 5 ml Petroläther aufgenommen und an einer Säule mit dreissigfacher Gewichtsmenge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-Gemischen mit steigendem Benzolgehalt, wurden insgesamt 180 mg (\pm)-O-Acetyl-*trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (X) vom Smp. 93—94° eluiert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan schmolz das analysenreine Präparat von X bei 98—98,5°. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung, welches mit demjenigen des entsprechenden optisch akti-

von Abbauprodukten von α -Amyrin identisch ist, treten die Banden der Carbonylgruppe des Ketons und des O-Acetylrestes bei 1705 bzw. 1730 cm^{-1} auf. Zur Analyse gelangte ein zusätzlich einmal im Hochvakuum sublimiertes Produkt vom Smp. 98—98,5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ Ber. C 72,14 H 9,84% Gef. C 72,24 H 9,95%

(\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa). 51 mg der O-Acetyl-Verbindung (X) vom Smp. 98—98,5° wurden mit 10 ml einer 5-proz. wässrig-alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd 1 Std. im Wasserbad erwärmt. Die anschliessende Aufarbeitung lieferte 45 mg eines amorphen Produktes, welches an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Petroläther-Benzol-Gemische eluierten 42 mg (\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa). Das erhaltene Produkt wurde bei 0,02 Torr destilliert (Sdp. 110°), wonach das abgekühlte Destillat spontan kristallisierte. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan schmolz das Analysenpräparat bei 111,5—112°. Das IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung ist mit demjenigen des entsprechenden optisch aktiven Produktes identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,69 H 10,62%

(\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XI). 10 mg Hydroxyketon Xa vom Smp. 112° wurden in 5 ml Eisessig gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 0,7 ml einer 0,67-proz. Lösung von Chrom(VI)-oxyd in 90-proz. Essigsäure versetzt. Nach 4 Std. bei 20° wurde das überschüssige Oxydationsmittel mit Methanol zerstört und das Reaktionsgemisch nach Verdünnen mit Wasser aufgearbeitet. Man erhielt 11 mg neutrale Produkte, die anschliessend chromatographisch (neutrales Aluminiumoxyd Akt. II) gereinigt wurden. Mit Petroläther-Benzol-(4:1)-Gemisch wurden 8,5 mg einer kristallinen Fraktion vom Smp. 58—60° erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan schmolz das so erhaltene (\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XI) bei 68—69°. Sein IR.-Spektrum ist mit demjenigen des authentischen Präparates vom optisch aktiven XI identisch. Zur Analyse gelangte ein Präparat vom Smp. 69°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,46 H 9,73%

(\pm)-*O*-Acetyl-*trans*- und (\pm)-*O*-Acetyl-*cis*-4,4,9-trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIII) bzw. (XII). Die Überführung von VII in XII und XIII wurde in Anlehnung an die analogen Versuche in der β -Hydroxy-Reihe ausgeführt. 559 mg α -Hydroxyketal VII vom Smp. 146—147° wurden zwecks Spaltung der Ketal-Gruppierung 40 Min. mit 80 cm^3 90-proz. Essigsäure im Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung lieferte 488 mg eines zähen, öligen Rohproduktes, welches im IR.-Absorptionsspektrum Banden bei 3680 und 1710 cm^{-1} aufwies. Die Veresterung des Produktes mit 7 ml Acetanhydrid und 2,5 ml Pyridin während 14 Std. bei 20° lieferte 550 mg einer schwach gelben rohen O-Acetyl-Verbindung, in deren IR.-Spektrum zwei stark ausgeprägte Absorptionsbanden bei 1725 und 1710 cm^{-1} auftraten. Bei der anschliessenden Hydrierung des Präparates in 14 ml Eisessig mit 139 mg eines vorhydrierten Platinoxid-Katalysators wurden in 4½ Std. annähernd 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Lösungsmittels erhielt man 570 mg eines Produktes, in dessen IR.-Absorptionsspektrum die Banden der Hydroxylgruppe und des O-Acetylrestes bei 3640 bzw. 1720 cm^{-1} auftraten. Zwecks Umwandlung der C-8-Hydroxylgruppe in ein Carbonyl wurde das erhaltene Präparat in 15 ml Eisessig mit 2,65 ml einer 6,7-proz. Lösung von Chrom(VI)-oxyd in 90-proz. Essigsäure nachoxydiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 585 mg eines nicht-kristallisierenden Öles. Letzteres wurde in 5 ml Petroläther gelöst und an einer Säule, welche mit vierzigfacher Gewichtsmenge neutralem Aluminiumoxyd beschickt war, chromatographiert. Mit gleichem Lösungsmittel liessen sich 90 mg einer bei 88—90° schmelzenden Verbindung isolieren. Die IR.-Absorptionsbanden des Keton-Carbonyls und der O-Acetyl-Gruppe liegen bei 1695 bzw. 1725 cm^{-1} . Nach viermaligem Umkristallisieren aus Hexan schmolz das analysenreine Präparat von (\pm)-*O*-Acetyl-*trans*-4,4,9-trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIII) bei 102—103°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,47 H 9,65%

Bei weiterem Eluieren mit Petroläther wurden in zwei Fraktionen 55 mg Substanz vom Smp. 70—71° bzw. 78—82° erhalten, denen mit Petroläther-Benzol-Gemischen (9:1, 4:1, 1:1) und mit reinem Benzol 430 mg (\pm)-O-Acetyl-*cis*-4,4,9-trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XII) vom Smp. 84—87° bis 96—97° folgten. Die vereinigten Fraktionen wurden dreimal aus Hexan umkristallisiert und lieferten ein Präparat vom Smp. 99°. Ein Gemisch aus annähernd gleichen Mengen von XIII und XII schmolz bereits bei 71—80°. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung XII, welches sich von demjenigen der Verbindung XIII relativ wenig unterscheidet, können dem Carbonyl des Ketons und der O-Acetyl-Gruppe die Banden bei 1700 bzw. 1725 cm^{-1} zugeschrieben werden. Zur Analyse wurde eine Probe zusätzlich im Hochvakuum bei 90° sublimiert und schmolz dann bei 99—99,5°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,41 H 9,70%

(\pm)-*cis*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIa). 19,5 mg O-Acetyl-Verbindung XII wurden mit 10 ml einer 5-proz. wässrig-methanolischen-(1:3) Lösung von Kaliumhydroxyd eine Std. im Wasserbad erwärmt. Die anschließende Aufarbeitung lieferte 17 mg eines öligen Neutralproduktes, welches chromatographiert wurde. Die eluierten 16 mg wurden im Hochvakuum (0,02 Torr) bei 100° destilliert. Das so erhaltene (\pm)-*cis*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIa) kristallisierte beim Anreiben mit Hexan und schmolz nach zweimaligem Umlösen aus gleichem Lösungsmittel bei 88,5—89°. Das IR.-Spektrum des Präparates weist die üblichen zwei Banden der Hydroxyketone bei 3650 und 1700 cm^{-1} auf.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,44 H 10,55%

(\pm)-*trans*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIIa). Unter gleichen Bedingungen wie die Verbindung XII wurden 18,5 mg XIII (Smp. 102—103°) durch einstündiges Erwärmen mit 10 ml Kaliumhydroxydlösung verseift. Die erhaltenen 16 mg eines amorphen Produktes wurden an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. So erhielt man 15 mg (\pm)-*trans*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIIa) in Form eines farblosen Öles, welches im Hochvakuum (0,05 Torr) bei 115° destilliert wurde²³⁾. Auch im IR.-Spektrum dieser Verbindung erschienen die erwarteten Absorptionsbanden der Hydroxyl- und Carbonylgruppen bei 3650 und 1700 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,25 H 10,65%

(\pm)-O-Acetyl-*cis*-4,4,7,9-tetramethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIV). Zu einer Suspension von 500 mg Natriummethylat in 15 ml abs. Benzol wurde unter Vibrieren in N_2 -Atmosphäre 1,5 ml frisch destillierter Ameisensäure-äthylester gegeben und die auf 0° abgekühlte Reaktionsmischung mit einer Lösung von 115 mg des Decalons XII in 7 ml absolutem Benzol versetzt. Nach 15stündigem Vibrieren bei 20° wurde aufgearbeitet, wobei 121 mg der α -Hydroxymethylen-Verbindung als Rohprodukt anfielen. Diese wurden mit 10 mg der gleichen Verbindung von einem vorhergehenden Ansatz vereinigt, in 7 ml Acetanhydrid und 2,5 ml Pyridin gelöst und 15 Std. bei 20° stengelassen. Nach der Aufarbeitung resultierten 160 mg der neutralen Bis-O-acetyl-Verbindung. Ohne eine weitere Reinigung vorzunehmen, wurde auch diesmal das Rohprodukt in 10 ml Eisessig aufgelöst und mit 199 mg vorhydrierter Palladium-Kohle als Katalysator hydriert. Es wurden insgesamt im Verlaufe von 30 Min. 21 ml Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 130 mg eines schwach braunen Öles gewonnen. Durch chromatographische Reinigung unter den üblichen Bedingungen wurden 112 mg reines, als nicht kristallisierendes Öl²⁴⁾ vorliegendes (\pm)-O-Acetyl-*cis*-4,4,7,9-tetramethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIV) erhalten. Obschon das IR.-Spektrum demjenigen von X sehr ähnlich ist, besteht jedoch kein Zweifel an der Verschieden-

²³⁾ Zusatz bei der Korrektur. Nach längerer Zeit kristallisierte das Präparat; nach dreimaligem Umlösen aus Hexan schmolz dieses bei 88—89°. Bei der Mischprobe mit dem Alkohol XIIa wurde eine Schmelzpunkterniedrigung von ca. 20° festgestellt.

heit der beiden Substanzen. Zur Analyse gelangte ein zweimal im Hochvakuum bei 105° (0,05 Torr) destilliertes Präparat; $n_D^{20} = 1,490$.

$C_{16}H_{26}O_3$ Ber. C 72,14 H 9,84% Gef. C 71,81 H 9,66%

(±)-*cis*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIVa). 86 mg O-Acetylverbindung XIV wurden in 10 ml 5-proz. wässrig-methanolischer-(1:3) Lösung von Kaliumhydroxyd 1 Std. am Wasserbad erwärmt und anschliessend aufgearbeitet. Die erhaltenen 75 mg Öl wurden in 5 ml Petroläther-Benzol-(9:1) aufgenommen und an einer Kolonne mit 60fachem Gewicht an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Die einzelnen, mit Petroläther-Benzol-Gemischen eluierten Fraktionen (insgesamt 68 mg) wiesen einen Smp. von 115–122° bis 127–128° auf. Nach dem Vereinigen der Fraktionen und dreimaligem Umlösen aus Hexan wurde ein Präparat vom Smp. 129° erhalten, welches ein dem Hydroxyketon Xa ähnliches, jedoch deutlich verschiedenes Spektrum aufwies und die folgenden Analysenresultate lieferte:

$C_{14}H_{24}O_2$ Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,99 H 10,64%

(±)-*cis*-4,4,7,9-Tetramethyl-decalin-3,8-dion (XV). 10 mg Hydroxyketon XIVa, gelöst in 5 ml Eisessig, wurden mit 5 ml einer 0,67-proz. Lösung von Chrom(VI)-oxyd in 99-proz. Essigsäure versetzt und vier Std. unter Rühren bei 20° stehengelassen. Die Aufarbeitung lieferte 11 mg des rohen Diketons XV, welches chromatographiert und bei 0,04 Torr destilliert wurde (Sdp. 95°). Im IR.-Spektrum fehlt die Hydroxylbande im 3640 cm^{-1} -Bereich, wobei jedoch eine kräftige Carbonylbande bei 1705 cm^{-1} auftritt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. R. Dohner aufgenommen.

SUMMARY.

Racemic *trans*-4,4,7,9-tetramethyl-3 β -hydroxy-decalone-(8) (Xa) has been synthesized. The corresponding optically active levorotatory compound had been previously obtained by R. Rüegg, J. Dreiding, O. Jeger and L. Ruzicka, as a degradation product of α -amyrin. The stereoisomer racemic *cis*-4,4,7,9-tetramethyl-3 α -hydroxy-decalone-(8) (XIVa) and the two hydroxyketones (±)-*trans*-4,4,7-trimethyl-3 α -hydroxy-decalone-(8) (XIIIa) and (±)-*cis*-4,4,7-trimethyl-3 β -hydroxy-decalone-(8) (IXa) have also been obtained as secondary products of the synthesis.

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

²⁴⁾ Zusatz bei der Korrektur: Auch dieses Präparat kristallisierte nach längerem Stehen. Aus Hexan umgelöst zeigte es einen Smp. von 101–102°.