

9. Zur Kenntnis der *Erythrophleum*-Alkaloide

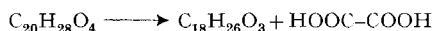
14. Mitteilung¹⁾

Der Abbau der Diketo-cassensäure mit Ozon

von B. G. Engel

(26. XI. 58)

Angesichts des Interesses, das den *Erythrophleum*-Alkaloiden in letzter Zeit in verschiedenen Laboratorien entgegengebracht wird, soll im folgenden ein Ergebnis veröffentlicht werden, das schon vor einigen Jahren vorlag, jedoch bisher nur in einer Publikation von L. G. HUMBER & W. I. TAYLOR²⁾ als Nachtrag Erwähnung fand: Der Abbau der ungesättigten Seitenkette der Diketo-cassensäure³⁾ mit Ozon führt zu einem neutralen Produkt der Bruttoformel $C_{18}H_{26}O_3$ und Oxalsäure, nach nachstehendem Schema:



Das erhaltene Produkt nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol. Wasserstoff auf und wird nach der Behandlung mit verd. Alkalien unverändert zurück-erhalten. Es gibt keine Färbung mit Tetranitromethan und Eisen(III)-chlorid, sowie keine Reaktion auf Aldehyde nach ANGELI & RIMINI⁴⁾. Das IR.-Spektrum (Nujol) zeigt im Carbonyl-Gebiet eine einzige scharfe Bande bei 1704 cm^{-1} . Im UV.-Spektrum tritt eine flache Absorptionsbande bei $287\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,8$) auf.

Es handelt sich beim Ozonisationsprodukt um ein tricyclisches Triketon, dessen Carbonylfunktionen isoliert auf die drei Ringe verteilt sein müssen.

Dieses Abbauresultat stellt somit einen eindeutigen Beweis der Anwesenheit einer $>C=CH-COOH$ Seitenkette im Skelett der Cassensäure dar. Folglich besitzt die gesättigte Cassensäure eine Seitenkette $>CH-CH_2-COOH$, was inzwischen sowohl von L. G. HUMBER & W. I. TAYLOR²⁾, als auch von F. E. KING, T. J. KING & J. M. UPRICHARD⁵⁾ bestätigt wurde.

Wir danken dem *Institut National pour l'Étude Agronomique du Congo-Belge (INÉAC)* in Bruxelles für die kostenlose Überlassung von Rinde des *Erythrophleum guineense* DON. und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles⁶⁾. — 350 mg Diketo-cassensäure-methylester³⁾, in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden bei 0° während einer halben Std. ozonisiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Methanol-Wasser bis zum Verschwinden der anfänglich positiven Kaliumjodid-Stärke-Reaktion unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Essigester aufgenommen und die Lösung mit verd. Ammoniak, verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels

¹⁾ 13. Mitteilung: B. G. ENGEL, R. TONDEUR & L. RUZICKA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 396 (1950).

²⁾ J. chem. Soc. **1955**, 1044.

³⁾ G. DALMA, Helv. **22**, 1497 (1939).

⁴⁾ Vgl. F. FEIGL, Spot Tests in Organic Analysis, 5th Edition, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1956, S. 218.

⁵⁾ J. chem. Soc. **1958**, 3428.

⁶⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

verblichen 260 mg Neutralteile vom Smp. 180°. Nach chromatographischer Reinigung auf Aluminiumoxyd schmolz das Produkt bei 198,5–200°. Es wurde zur Analyse aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert und dann im Hochvakuum bei 170° sublimiert. $[\alpha]_D^{25} = -61^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 0,459$ in Feinsprit). UV.-Spektrum: max 287 $m\mu$; $\log \epsilon = 1,8$ (in Feinsprit).

$C_{18}H_{26}O_3$ Ber. C 74,45 H 9,03% $[\eta] 3$ Gef. C 74,45 H 9,00% $[\eta] 2,93$

130 mg Ozonisationsprodukt wurden in einer 2,5-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach chromatographischer Reinigung des Neutralproduktes wurde das Ausgangsmaterial unverändert (Smp. 199–201°) zurückerhalten.

Zur Isolierung der *Oxalsäure* wurden die ammoniakalischen Auszüge zuerst 10 Min. zur Entfernung des Essigesters gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Salzsäure angesäuert (Indikator Methylrot) und die Lösung bei etwa 80° mit Calciumchlorid versetzt, dann mit verd. Ammoniak neutralisiert und stehengelassen. Das ausgeschiedene Calciumoxalat wurde auf einer tarierten Glasnutsche abfiltriert, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach 10-stündigem Trocknen gewogen. Ausbeute 141,5 mg $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$. Der Niederschlag wurde dann in Salzsäure gelöst, filtriert, und die Oxalsäure im Extraktionsapparat nach KUTSCHER-STEUDEL mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde sublimiert: 60 mg wasserfreie Oxalsäure vom Smp. 187–189°, die mit authentischer Oxalsäure (Smp. 189°) keine Smp.-Erniedrigung zeigte und einen positiven Indophenol-Test gab.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn A. HÜBSCHER auf einem BAIRD-Spektrographen, Mod. B, aufgenommen.

SUMMARY

The degradation of diketocassenic acid with ozone yields a triketone $C_{18}H_{26}O_3$ and oxalic acid.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

10. Neue 16α -Hydroxysteroidoide aus menschlichem Urin und aus Schweine-Nebennieren. Isolierung, Konstitution, Synthesen

Über Steroide, 156. Mitteilung¹⁾

von R. Neher, Ch. Meystre und A. Wettstein

(28. XI. 58)

Vor kurzem haben wir die Isolierung eines neuen Steroides, des $3\beta, 16\alpha$ -Dihydroxyallopregnan-20-on (XV), aus Schweine-Nebennieren beschrieben¹⁾. Dieses Steroid verursachte unter besonderen biologischen Bedingungen an der adrenaletomierten männlichen Ratte erhöhte oder beschleunigte Natriumausscheidung; es wurde daher provisorisch als SEF (Sodium excreting factor) bezeichnet. Auf Grund einer Hypothese von WILKINS & LEWIS²⁾ zur Erklärung des adrenogenitalen Salzverlust-

¹⁾ 155. Mitteilung: R. NEHER, P. DESAULLES, E. VISCHER, P. WIELAND & A. WETTSTEIN, Helv. **41**, 1667 (1958).

²⁾ L. WILKINS & R. A. LEWIS, Trans. 17th Meet. Conf. on Metabol. Aspects of Convalescence, J. Macy, Jr. Found. New York, **1948**, 168.