

Das UV.-Absorptionsspektrum in Alk⁷⁰) zeigte nur ein Maximum bei 217 m μ , log $\epsilon = 4,20$ (ber. auf C₂₉H₄₄O₁₁). Toxizität vgl. Tab. 5. Partialsynthese vgl. frühere Arbeit¹).

Die Mikroanalysen wurden unter der Leitung von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung gelangten die stark polaren Anteile (Chf-Alk-(2:1)-Extrakt) der aus den Samen von *Strophanthus sarmentosus var. senegambiae* nach Fermentierung gewonnenen Glykoside. Es konnten darin insgesamt 32 Glykoside (I–XXIII, F–N und S) nachgewiesen werden. Sechs davon (I–VI) waren relativ schwach polar. Diese Gruppe wurde schon früher untersucht, hier wurde nur Sarnovid VI in Kristallen isoliert. Von den anderen 26 Stoffen liessen sich 14 Glykoside (VII–XX) entweder in freier Form oder als O-Acetylderivate in reinen Kristallen fassen. Fast alle konnten mit Glykosiden aus den Samen von *S. thollonii* identifiziert werden. Lediglich eines (Bipindalosid, XI) war darin bisher noch nicht aufgefunden, hingegen kürzlich aus *S. vanderijstii* isoliert worden. Bipindosid (VIII) und Sarhamnosid (XX) sind hier erstmals kristallisiert worden. Vom ersteren war ein krist. Tetra-O-acetyl-Derivat früher bekannt. Drei weitere Stoffe (XXI–XXIII), von denen XXI und XXII auch in *S. thollonii* vorkommen (XXIII ist vermutlich darin auch enthalten, war aber darin bisher nicht festgestellt worden), konnten papierchromatographisch nachgewiesen werden. Die Anwesenheit kleiner Mengen von 9 weiteren Stoffen (F–N und S) wird auf Grund von Papierchromatogrammen vermutet. Entsprechende Flecke sind aber erst nach Acetylierung (als F'–N' und S' bezeichnet) sichtbar geworden. Durch Teilsynthese wurde gezeigt, dass es sich bei G vielleicht um Thollosidsäure-butylester und bei H um Sarmentosid-A-säure-butylester handeln könnte. Möglicherweise stellen einzelne der Flecke F'–N' auch partiell acetylierte Glykoside dar.

Die Konstitution der aus *S. thollonii* erhaltenen Subst. O-Acetyl-Q ist durch Teilsynthese als Tetra-O-acetyl-thollosidsäure-methylester XVIII' bewiesen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität, Basel

100. Doisynolsäure-Derivate mit hydroaromatischem Ring A

von O. Schindler

(5. III. 60)

Durch Kalischmelze von Östron (IV) erhielten DOISY¹) sowie WEIDLICH²) eine Monocarbonsäure V, die später von MIESCHER³) zu Ehren des einen Entdeckers als Doisynolsäure bezeichnet wurde. Die Konstitution dieses Abbauproduktes ist durch MIESCHER und Mitarb. aufgeklärt und durch Totalsynthese sichergestellt worden⁴). Auf Grund der starken östrogenen Wirkung sind von der Doisynolsäure zahlreiche Isomere und Derivate hergestellt und deren biologische Wirksamkeit geprüft wor-

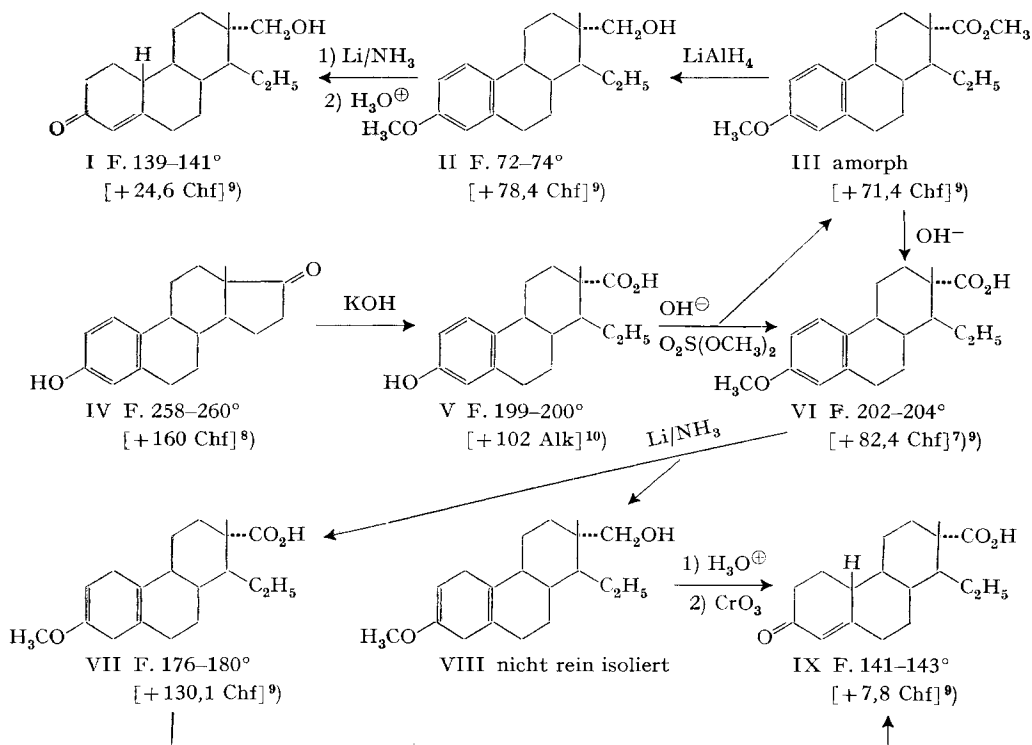
¹) D. W. MACCORQUODALE, L. LEWIN, S. A. THAYER, E. A. DOISY, J. biol. Chem. 101, 753 (1933).

²) H. A. WEIDLICH, Inauguraldiss., Göttingen 1934.

³) K. MIESCHER, Helv. 27, 1727 (1944).

den⁴⁾. Im Zusammenhang mit den Besonderheiten der biologischen Wirkung der 19-Nor-steroiden⁵⁾ untersuchten wir die Reduktion des Phenolringes in der Doisyngsäure (V) und seine Umformung in ein $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton.

Hiezu benötigten wir als Ausgangsmaterial das Methoxyderivat VI, für dessen Herstellung Doisyngsäure (V) zur Verfügung stand. Da mit Diazomethan unter normalen Bedingungen offenbar die phenolische Hydroxylgruppe nicht zu veräthern ist⁶⁾, untersuchten wir die Reaktion von V mit Dimethylsulfat und Alkali. Unter



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehungen für Na-Licht an; Abkürzung der Lösungsmittel siehe Einleitung zum exper. Teil.

den im exper. Teil beschriebenen Bedingungen wurde dabei neben der phenolischen Hydroxylgruppe teilweise auch die tertiäre Carboxylgruppe methyliert. Die beiden Reaktionsprodukte III und VI liessen sich auf Grund der sauren Eigenschaften von VI trennen. Der letztere Stoff liess sich kristallisieren und war nach Schmelzpunkt und spez. Drehung identisch mit einem aus Marrianolsäure synthetisierten Präpa-

⁴⁾ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen: K. MIESCHER, Chem. Reviews 43, 367 (1948); Experientia 5, 1 (1949).

⁵⁾ Vgl. Übersicht, D. A. MCGINTY & C. DJERASSI, Ann. N. Y. Acad. Sci. 77, 500 (1958).

⁶⁾ Vgl. z. B. J. HEER, J. R. BILLETER & K. MIESCHER, Helv. 28, 1342 (1945).

⁷⁾ J. HEER & K. MIESCHER, Helv. 29, 1895 (1946).

⁸⁾ E. P. HÄUSSLER, Helv. 17, 531 (1934).

⁹⁾ Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

¹⁰⁾ J. HEER & K. MIESCHER, Helv. 28, 156 (1945).

rat⁷⁾¹¹⁾. Der Methylester III konnte nur als farbloses Öl erhalten werden, dessen Konstitution mit der Verseifung zur Methoxysäure VI sichergestellt ist.

Die kristalline Säure VI lieferte unter den von WILDS & NELSON¹²⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen ein Gemisch von Substanzen aus dem eine kristallisierte Säure sich abtrennen liess. Wir schreiben dieser Substanz die Konstitution VII zu, denn sie geht durch saure Hydrolyse in IX über, dessen Konstitution durch Analyse und durch das charakteristische UV.-Spektrum der $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketongruppierung sichergestellt ist.

Neben VII entstand bei der Reduktion von VI mit Li in flüssigem Ammoniak ein Neutralstoff VIII, aus dem zwar kein einheitliches krist. Produkt gefasst werden konnte, der aber noch das unveränderte Ringgerüst des Ausgangsmaterials enthalten musste, denn nach saurer Hydrolyse und Oxydation mit CrO_3 in Aceton-Schwefelsäure¹³⁾ wurde daraus die krist. Säure IX erhalten. In VIII muss demzufolge neben der Reduktion des aromatischen Ringes auch die Carboxylgruppe zur Aldehyd-, evtl. primären Alkohol-Gruppierung reduziert worden sein¹⁴⁾ Der beim Übergang von VIII in IX als Zwischenprodukt vermutete Stoff I liess sich in reiner Form wie folgt bereiten: Reduktion von III mit LiAlH_4 lieferte den krist. primären Alkohol II, der mit Lithium in flüssigem Ammoniak und nachfolgender saurer Hydrolyse das $\alpha\beta$ -ungesättigte Keton I lieferte.

Die Stereochemie an C-10 in 19-Nor-steroiden liess sich auf Grund des Verlaufes der Rotationsdispersionskurven mit derjenigen der natürlichen Steroide vergleichen¹⁶⁾: IX gab in methanolischer Lösung die in der Figur aufgezeichnete Rotationsdispersion, welche weitgehend den gleichen Verlauf zeigte wie diejenige von Diosgenon; dies spricht dafür, dass in IX und I die gleiche stereochemische Ringverknüpfung, wie in den Ringen A, B und C der natürlichen Steroide vorliegt¹⁷⁾.

Ich danke der CIBA AG. für die Überlassung von Doisylnsäure und der HACO AG., Gümli-Genève, für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Bestimmung der Drehung sowie zur Aufnahme der UV.- und IR.-Spektren wurden 1 Std. bei 60°/0,01 Torr getrocknet; zur Analyse 6 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 . Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther-Gemisch, Waschen mit 2N HCl, 2N Na_2CO_3 -Lösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Die Chromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren¹⁸⁾ an Al_2O_3 («MERCK» stand. nach

¹¹⁾ Als Racemat ist die Methoxysäure VI auf verschiedenen Wegen synthetisiert worden: J. A. HOGG, J. Am. chem. Soc. 71, 1918 (1949); J. H. HUNTER & J. A. HOGG, *ibid* 71, 1922 (1949); J. O. JÉLEK & M. PROTIVA, Chem. Listy 51, 643 (1957) (Chem. Abstr. 51, 11306 (1957)); Experimentia 13, 71 (1957).

¹²⁾ A. L. WILDS & N. A. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 5360 (1953).

¹³⁾ R. G. CURTIS, I. HELBRON, E. R. H. JONES & G. F. WOODS, J. chem. Soc. 1953, 457.

¹⁴⁾ Die Reduktion der freien Carboxylgruppe in VI ist bemerkenswert. Unter den verwendeten Bedingungen werden nur äquatoriale Carbomethoxygruppen zu Alkoholen reduziert¹⁵⁾, während Carbonsäuren nicht angegriffen werden.

¹⁵⁾ E. WENKERT & B. G. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 217 (1958).

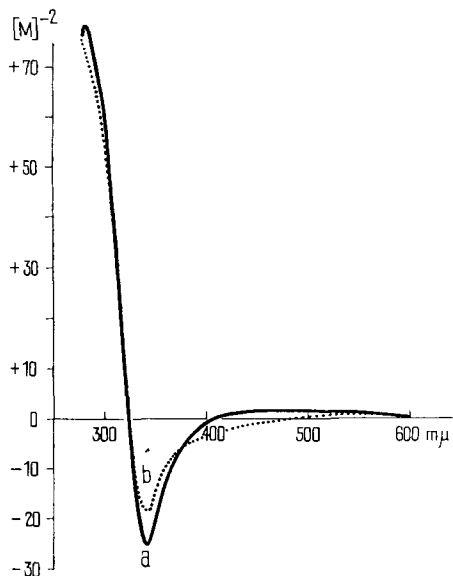
¹⁶⁾ C. DJERASSI, R. RINKER & B. RINKER, J. Amer. chem. Soc. 78, 6362 (1956).

¹⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. W. KLYNE, Postgraduate Medical School, London, auch an dieser Stelle bestens für die Ausführung der Bestimmung.

¹⁸⁾ T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, Discuss. Faraday Soc. 7, 305 (1949).

BROCKMANN) ausgeführt. – Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet: Ae = Diäthyläther; Alk = Alkohol; An = Aceton; Be = Benzol; Chf = Chloroform; Pn = n-Pentan; ML = eingedampfte Mutterlauge; Vak = Wasserstrahlvakuum.

Für die Bezeichnung der räumlichen Lage der Substituenten an den Phenanthren-Derivaten wurden α,β -Praefixe nach den Steroid-Regeln verwendet. Für die Zuordnung zur *d*-Reihe wurden sie nach der früher beschriebenen Methode¹⁹⁾ als Seco-Steroide aufgefasst.



Rotationsdispersionskurven in methanolischer Lösung¹⁷⁾

Kurve a: Diosgenon.

Kurve b: *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-7-keto-1, 2, 3, 4, 4 α , 4 β , 5, 6, 7, 9, 10, 10 β -dodecahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure (IX).

Methylierung von Doisyinsäure (V) zu d-1 β -Äthyl-2 β -methyl-7-methoxy-1, 2, 3, 4, 4 α , 9, 10-10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure (VI) und *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-7-methoxy-1, 2, 3, 4, 4 α -9, 10, 10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure-methylester (III). 553 mg Doisyinsäure (V) Smp. 202–203° wurden in 5,6 ml 2 N NaOH gelöst, mit 5,5 ml Alk versetzt, und zu dieser Lösung unter magnetischem Rühren bei 50–60° 1,09 ml Dimethylsulfat, in 2,3 ml Alk gelöst, zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3½ Std. bei 50–60° gerührt, wobei sich die anfänglich klare Lösung trübte. Nach 2-stdg. Weiterrühren bei 0° wurde der Alk im Vak abdestilliert und die alkalische wässrige Lösung zweimal mit W nachgewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: neutraler Rückstand 412 mg. Die vereinigten wässrigen Anteile wurden durch Zusatz von konz. HCl gegen Kongorot sauer gestellt und fünfmal mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Lösungen wurden einmal mit wenig W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft: Rückstand 164 mg Säuren. Diese sauren Anteile gaben aus Ae-Pn insgesamt 104 mg *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-7-methoxy-1, 2, 3, 4, 4 α , 9, 10, 10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure (VI) in farblosen Klötzen, die sich bei 195–198° zu Prismen umwandelten; Smp. 202–204°; Umkristallisieren aus An-Pn änderte den Smp. nicht; $[\alpha]_D^{25} = +82,4^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,60$ in Chf).

C ₁₈ H ₂₆ O ₃	Ber. C 75,46	H 8,67	OCH ₃ 10,26%
(302,40)	Gef. „ 75,61	„ 8,75	„ 10,21%

¹⁹⁾ A. LARDON, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 40, 666 (1957); H. P. UEHLINGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 40, 2234 (1957).

Die neutralen Anteile der Reaktion wurden im Molekularkolben bei 0,05 Torr und 130–140° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat, 375 mg, *d*-1- β -Äthyl-2- β -methyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 α ,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure-methylester (III), konnte nicht kristallisiert werden; $[\alpha]_D^{25} = +71,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,09$ in Chf).

Alkalische Verseifung von d-1- β -Äthyl-2- β -methyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 α ,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure-methylester (III): 56 mg amorpher Methylester III wurden in 0,5 ml Alk gelöst, mit 0,1 ml der heiss bereiteten Lösung von 2,4 g KOH in 0,8 ml W versetzt und, im Rohr eingeschmolzen, 2 Std. auf 170° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 15 ml Chf-Ae verdünnt, mit 2 ml W und anschliessend dreimal mit 2N NaOH und zweimal mit W ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: Rückstand 4 mg neutrale Anteile (nicht untersucht). Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden mit konz. HCl gegen Kongorot sauer gestellt und viermal mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Lösungen wurden zweimal mit wenig W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: Rückstand 45 mg Säuren. Diese gaben aus Ae-Pn insgesamt 38 mg farblose Klötze, Smp. 202–204°, die mit VI aus den sauren Anteilen der Methylierung von V bei der Mischprobe keine Smp.-Depression gaben; $[\alpha]_D^{25} = +83,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,00$ in Chf).

Reduktion von VI zu d-1- β -Äthyl-2- β -methyl-7-keto-1,2,3,4,4 α ,4 β ,5,6,7,9,10 $\alpha\beta$ -dodecahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure (IX). In einem 4-Hals-Rundkolben, ausgerüstet mit Tropftrichter, Rührer, Gaseinleitungsrohr und verschlossen mit einem Natronkalkrohr, wurden bei –60° bis –70° 100 ml Ammoniak kondensiert. Darin wurden 1,5 g Li gelöst und in die tiefblaue Lösung innerhalb 20 Min. 200 mg der Carbonsäure VI Smp. 202–204°, gelöst in 6 ml Dioxan und 6 ml abs. Ae, zugeetropt. Nach dem Verdünnen mit 4 ml abs. Ae wurde 15 Min. bei –60° weitergerührt und hierauf 35 ml abs. Alk bis zur Entfärbung der Lösung zugeetropt. Nach dem Abblasen des Ammoniaks bei 0° mit trockenem Stickstoff wurde der Rückstand in Chf-Ae aufgenommen und die Lösung dreimal mit 2N NaOH und zweimal mit W ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde im Vakuum eingedampft: Rückstand 50 mg neutrale Anteile (Verarbeitung siehe unten). Die vereinigten wässrigen Anteile wurden mit konz. HCl angesäuert und dreimal mit Chf ausgeschüttelt. Die zweimal mit W gewaschenen, über Na₂SO₄ getrockneten Chf-Auszüge gaben nach dem Eindampfen im Vakuum 138 mg Säuren. Diese lieferten aus Ae-Pn 39 mg VII in farblosen Spiessen, Smp. 162–165°, und aus der ML noch 21 mg Kristalle, Smp. 147–150°. Die zuerst erhaltenen Kristalle wurden aus An-Pn umkristallisiert, wobei der Smp. auf 176–180° stieg; $[\alpha]_D^{25} = +130,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,37$ in Chf).

22 mg davon wurden in 5 ml An gelöst, mit 2 ml 2N HCl versetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des An im Vakuum wurde die wässrige Lösung fünfmal mit Chf ausgeschüttelt und die Chf-Lösungen einmal mit wenig W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der rohe Rückstand, 27 mg, wurde im Molekularkolben bei 0,05 Torr und 160° Badtemperatur destilliert. Das Destillat, 22 mg, gab aus Ae-Pn 15 mg *d*-1- β -Äthyl-2- β -methyl-7-keto-1,2,3,4,4 α ,4 β ,5,6,7,9,10,10 $\alpha\beta$ -dodecahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure (IX) in farblosen Nadeldrusen, Smp. 141–143°; $[\alpha]_D^{25} = +7,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,21$ in Chf). UV.-Spektrum in Alk: λ_{\max} 239 m μ , $\log \epsilon = 4,34$ ber. auf C₁₈H₂₆O₃ (290,39).



33 mg ML der bei der Reduktion von VI erhaltenen Säuren wurden in 10 ml An und 4 ml 2N HCl in der gleichen Art wie das krist. Produkt hydrolysiert. Aus dem Rohprodukt, 38 mg, konnten im Molekularkolben bei 150° Badtemperatur und 0,05 Torr 33 mg dest. Produkt erhalten werden, das aus Ae-Pn 25 mg Nadeldrusen Smp. 141–143° gab; Misch-Smp. mit dem Analysenpräparat ohne Depression.

50 mg bei der Li-Reduktion von VI erhaltene rohe, neutrale Anteile wurden wie bei den Säuren beschrieben in acetoniger Lösung mit Salzsäure hydrolysiert. Der neutrale Rückstand wurde in 10 ml An gelöst, auf 0° abgekühlt und bei 0° mit 0,15 ml einer Lösung von 13,3 g CrO₃ in 20 ml W und 11,5 ml konz. H₂SO₄ versetzt. Nach 5 Min. wurde mit 30 ml W verdünnt und dreimal mit je ca. 80 ml Chf-Ae ausgeschüttelt. Die Chf-Ae-Lösungen wurden dreimal mit 2N H₂SO₄ viermal mit 2N NaOH und zweimal mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: Rückstand 3 mg neutrale Anteile (nicht untersucht). Die 2N NaOH-Lösungen sowie das zweite Waschwasser wurden vereinigt, durch Zusatz von konz. HCl gegen Kongorot sauer gestellt und viermal mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Lösungen wurden zweimal mit W ge-

waschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. eingedampft: Rückstand 42 mg rohe Säuren. Davon destillierten bei 0,05 Torr und 160° Badtemperatur 31 mg, die aus Ae-Pn 23 mg farblose Nadeldrusen, Smp. $142\text{--}143^\circ$, lieferten; $[\alpha]_D^{24} = +8,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,93$ in Chf). Die Mischprobe mit dem analogen Präparat IX aus den sauren Anteilen der Reduktion war ohne Smp.-Depression.

d-1 β -Äthyl-2 β -methyl-2 α -hydroxymethyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 $\alpha\alpha$,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren (II). 121 mg amorpher *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 $\alpha\alpha$,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren-2 α -carbonsäure-methylester (III) wurden in 5 ml abs. Ae gelöst und zur siedenden Lösung von 150 mg LiAlH_4 in 5 ml abs. Ae getropft. Nachdem 2 Std. unter Rückfluss gekocht worden war, wurde abgekühlt, 5 ml Essigester zugetropft und anschliessend noch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Die mit Ae verdünnte Lösung wurde dreimal mit 2N HCl, viermal mit 2N Na_2CO_3 -Lösung und zweimal mit W gewaschen und die wässrigen Lösungen einmal mit Ae nachextrahiert. Die Ae-Lösungen gaben nach dem Eindampfen im Vakuum 130 mg neutrales Rohprodukt, aus dem im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 160° Badtemperatur 115 mg destilliert werden konnten. Das Destillat gab aus Ae-Pn 92 mg *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-2 α -hydroxymethyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 $\alpha\alpha$,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren (II) in farblosen Nadeln, Smp. $65\text{--}68^\circ$; nach dem Umkristallisieren aus Ae-Pn stieg der Smp. auf $72\text{--}74^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +78,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,73$ in Chf).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Ber. C 79,12	H 9,79	OCH_3 10,76%
(288,41)	Gef. „ 79,18	„ 9,54	„ 11,84%

d-1 β -Äthyl-2 β -methyl-2 α -hydroxymethyl-7-keto-1,2,3,4,4 $\alpha\alpha$,4 $\alpha\beta$,5,6,7,9,10,10 $\alpha\beta$ -dodecahydro-phenanthren (I). In einem 4-Hals-Rundkolben, ausgerüstet mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und verschlossen mit einem Natronkalkrohr, wurden bei -60° 100 ml Ammoniak kondensiert und darin 1,5 g Li gelöst. In die tiefdunkelblaue Lösung wurden 200 mg *d*-1 β -Äthyl-2 β -methyl-2 α -hydroxymethyl-7-methoxy-1,2,3,4,4 $\alpha\alpha$,9,10,10 $\alpha\beta$ -octahydro-phenanthren (II) Smp. $70\text{--}72^\circ$, gelöst in 6 ml Dioxan und 6 ml Ae, innerhalb 20 Min. zugetropft. Nachdem 15 Min. weitergerührt worden war, wurde mit 35 ml abs. Alk bis zur Entfärbung versetzt. Hierauf wurde das Ammoniak bei ca. 0° mit Stickstoff abgeblasen. Der Rückstand wurde in Chf-Ae aufgenommen, mit 2N NaOH, 2N HCl und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das neutrale Rohprodukt wurde in 10 ml An gelöst und mit 4 ml 2N H_2SO_4 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung gab 186 mg neutrales Rohprodukt. Davon konnten bei 0,05 Torr bis 180° Badtemperatur 60 mg, und bis 200° Badtemperatur 25 mg destilliert werden (67 mg in Chf löslicher, nicht destillierbarer Rückstand). Das tiefersiedende Destillat (60 mg) gab aus Ae-Pn 38 mg Blättchen, Smp. $130\text{--}134^\circ$; 25 mg höher siedendes Destillat gaben aus Ae-Pn 12 mg Blättchen, Smp. $135\text{--}137^\circ$. Die beiden Kristallisate gaben untereinander keine Smp.-Depression; sie wurden vereinigt und aus Ae-Pn umkristallisiert: Smp. $139\text{--}141^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +24,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,06$ in Chf). UV.-Abs.-Spektrum in Alkohol: λ_{max} 240 μ , $\log \epsilon = 4,24$ ber. auf $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (276,40).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (276,40)	Ber. C 78,21	H 10,21%	Gef. C 78,18	H 10,26%
---	--------------	----------	--------------	----------

Die vereinigten ML (43 mg) wurden an 1,3 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Be-Ae (8:2), Be-Ae-(5:5) sowie Ae erhaltenen Fraktionen, 20 mg, liessen sich aus Ae-Pn noch 12 mg Kristalle, Smp. $138\text{--}140^\circ$, erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali wurde Doisyonsäure (V) in die Methoxysäure VI übergeführt; daneben bildete sich auch deren Methylester III. Die aus VI bei der Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak erhaltenen Säuren lieferten bei der sauren Hydrolyse das $\alpha\beta$ -ungesättigte Keton IX. Als Nebenprodukt entstanden bei dieser Reduktion neutrale Anteile, in denen die Carboxylgruppe reduziert worden sein muss, denn sie liessen sich nach saurer Hydrolyse und Oxydation mit CrO_3 in IX überführen.

Der Methoxymethylester III wurde mit LiAlH_4 zu II hydriert. Durch Reduktion mit Li in Ammoniak und nachfolgende saure Hydrolyse liess sich daraus das $\alpha\beta$ -ungesättigte Keton I erhalten.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel