

setzt. Beim Stehen schieden sich farblose, prismatische Nadeln aus (3.3 g), die nach dem Trocknen schon ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt des Glykols  $252-253^{\circ}$  hatten und auch die anderen Eigenschaften des reinen Glykols aufwiesen.

Dieses Verfahren stellt die beste Darstellungsmethode des Glykols dar, nach welcher man leicht und bequem auch größere Mengen des Glykols bereiten kann, da das Diphensäure-anhydrid beim Kochen der Diphensäure mit Essigsäure-anhydrid sich fast quantitativ bildet und auch die Überführung des Anhydrids in das Chlorid mit Hilfe von Phosphorpentachlorid völlig glatt verläuft.

**108. K. Alb. Vesterberg und H. D. Nöjd: Über Lupeylen, ein neues, gut krystallisierendes Triterpen.**  
(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 17. Februar 1926.)

Im Jahre 1891 fand Likiernik<sup>1)</sup> in Samenschalen von *Lupinus luteus* einen rechtsdrehenden, einwertigen, cholesterin-artigen Alkohol, dem er den Namen Lupeol und die Formel  $C_{26}H_{42}O$  zuteilte. Später (1904) fand E. Schulze<sup>2)</sup> denselben Körper in Samenschalen von *Lupinus albus*. 1901 wurde er von Sack<sup>3)</sup> in der Rinde von *Roucheria Griffithiana* und 1904 von van Romburgh und v. d. Linden<sup>4)</sup> in der Guttapercha von *Palaquium calophyllum* und anderen Guttapercha-Arten gefunden. N. H. Cohen<sup>5)</sup> stellte 1906 Lupeol aus Bresk (einem guttapercha-ähnlichen Stoff aus dem Milchsaft von Arten der Apocynaceen-Gattungen *Alstonia* und *Dyera* in Borneo) dar. Nach Untersuchung einer großen Menge gut charakterisierter Lupeol-Derivate hält Cohen  $C_{31}H_{50}O$  als die wahrscheinlichste Formel für Lupeol. Später ist von Cohen<sup>6)</sup> Lupeol auch in Balata und in Blumenköpfchen von *Anthemis nobilis* („Anthesterin“ von T. Klobb) nachgewiesen worden. Nach E. Jungfleisch und H. Leroux<sup>7)</sup> soll Lupeol (als Zimtsäure-ester) auch in der Guttapercha von *Palaquium Treubii* enthalten sein. Diese Forscher geben ihrem Lupeol die Formel  $C_{30}H_{50}O$  und haben daraus durch Wasserabspaltung bei  $130-160^{\circ}$  einen krystallisierenden Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{48}$  erhalten, den sie Lupeylen nennen. Indessen ist durch eine Untersuchung von P. van Romburgh<sup>8)</sup> (dessen Angaben wir bestätigen konnten) gezeigt worden, daß das Lupeol von Jungfleisch und Leroux (aus *Palaquium Treubii*) mit dem Lupeol von Cohen (aus Bresk) nicht identisch sein kann.

Lupeol ist des weiteren nachgewiesen worden von J. Decker<sup>9)</sup> in der Wurzelrinde von *Phyllanthus distichus* und von A. J. Ultée<sup>10)</sup> im *Castilloa-Kautschuk*, im Kautschuk von *Ficus Vogelii*, im Milchsaft von *Alstonia scholaris*, im Gondang-Wachs (von *Ficus variegata*) und im Wachs von *Ficus alba*. Dazu hat Ultée<sup>11)</sup> gezeigt, daß das sog.

<sup>1)</sup> H. 15, 415 [1891].      <sup>2)</sup> H. 41, 474 [1904].

<sup>3)</sup> Dissertat., Göttingen 1901.      <sup>4)</sup> B. 37, 3440 [1904].

<sup>5)</sup> Over Lupeol, eene bijdrage tot de Kennis cholesterinachtige lichamen, Dissertat., Utrecht 1906.      <sup>6)</sup> C. 1908, II 1612.      <sup>7)</sup> C. r. 144, 1435 [1907].

<sup>8)</sup> C. r. 145, 926 [1907].      <sup>9)</sup> C. 1908, II 1446.

<sup>10)</sup> C. 1912, II 1469, 1914, II 148, 1915, II 794, 1921, I 997.

<sup>11)</sup> Bull. du Jardin Botanique, Buitenzorg 4, 315 [1922].

„Xanthosterin“, aus einigen Xanthoxylum-Arten, mit Lupeol identisch ist.

Man kann also sagen, daß Lupeol im Pflanzenreich etwa ebenso verbreitet ist wie die Amyrine<sup>12)</sup>. Besonders kommt es in Milchsäften, und zwar oft zusammen mit Amyrinen vor.

Wegen der vielen Ähnlichkeiten zwischen Lupeol und den beiden sterinartigen Alkoholen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin,  $C_{30}H_{49}OH$ , war es indessen, wie der eine von uns<sup>12)</sup> früher hervorgehoben hat, recht wahrscheinlich, daß auch Lupeol nur  $C_{30}$  enthalte. Und nachdem vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium hierüber eine Untersuchung begonnen war, hat der eine von uns (Nöjd) durch genaue quantitative Verseifungen die Richtigkeit der genannten Vermutung zeigen können.

Es entstand dann die Frage, ob sich nicht auch Lupeol, wie früher die Amyrine<sup>13)</sup>, in ein Triterpen  $C_{30}H_{48}$  überführen ließe? Und in der Tat gibt Lupeol, das wir in guter Ausbeute aus Bresk dargestellt haben, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Petroläther-Lösung nicht ein Chlorid  $C_{30}H_{49}Cl$ , sondern, ganz wie die Amyrine, unter Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{48}$ . Diese Verbindung, die wir bis auf weiteres Lupeylen nennen wollen, wird in guter Ausbeute erhalten und krystallisiert, gerade wie die damit isomeren Amyrilene, ganz vorzüglich. Es schmilzt bei  $173-174^{\circ}$  und ähnelt in dieser Hinsicht wie im allgemeinen Krystallhabitus sehr dem  $\beta$ -Amyrilen, dessen Schmelzpunkt bei  $175-178^{\circ}$  liegt. Eine im hiesigen Mineralogischen Institut ausgeführte krystallographische Untersuchung, die wir Hrn. Amanuensis G. Beskow verdanken, zeigt indessen überzeugend, daß von einer Identität dieser zwei Kohlenwasserstoffe nicht die Rede sein kann.

Folgende Mikroanalysen von Lupeylen bezeugen dessen Übereinstimmung mit der Formel  $C_{30}H_{48}$ .

3.495, 5.235 mg Sbst.: 11.276, 16.90 mg  $CO_2$ , 3.772, 5.601 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{48}$ . Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.02, 88.07, H 12.08, 11.97.

Zu den drei durch den einen von uns<sup>14)</sup> dargestellten, gut charakterisierten und vorzüglich krystallisierenden Triterpenen: Dextro- $\alpha$ -amyrilen, Schmp.  $135^{\circ}$ , Lävo- $\alpha$ -amyrilen, Schmp.  $193-194^{\circ}$ , und  $\beta$ -Amyrilen, Schmp.  $175-178^{\circ}$ , ist also hiermit ein viertes, Lupeylen, Schmp.  $173-174^{\circ}$ , gekommen. In welchem Verhältnis dieses Lupeylen zu demjenigen von Jungfleisch und Leroux, Schmp.  $212^{\circ}$ , steht, können erst ausführlichere Untersuchungen klarlegen.

Weitere Triterpene finden sich wahrscheinlich im Dammarharz; denn A. Zinke und E. Unterkreuter<sup>15)</sup> haben daraus ein krystallinisches  $\beta$ -Damarroesen isoliert, das nach Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen die Formel  $C_{30}H_{48}$  haben dürfte. Der sehr unscharfe Schmelzpunkt dieser Substanz zeigt indessen, daß es sich hier um ein Gemisch mehrerer Verbindungen handelt.

Die Untersuchung von Lupeol und Lupeylen wird durch den einen von uns (Nöjd) fortgesetzt.

Stockholms Högskola (Universität), im Februar 1926.

<sup>12)</sup> K. Alb. Vesterberg, Über das Vorkommen von Amyrin, A. 428, 246 [1921].

<sup>13)</sup> B. 26, 3834 [1891]. <sup>14)</sup> l. c. und A. 428, 250. <sup>15)</sup> M. 39, 867 [1918].