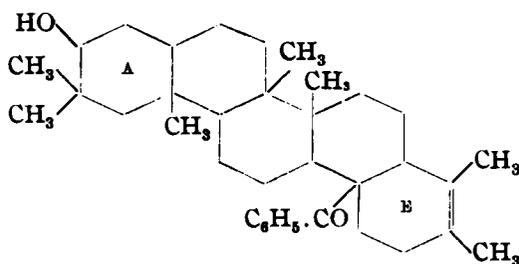


#### 475. H. Grasshof und E. Wedekind: Über Acetyl-oleanol-phenyl-keton.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1936.)

Bei der Fortsetzung der Arbeiten des hiesigen Institutes über Oleanolsäure<sup>1)</sup> wurde versucht, die Möglichkeiten des oxydativen Abbaus zu variieren. Die bisher bekannten Wege fußten auf der im Oleanolsäuremolekül vorhandenen Hydroxylgruppe und der Doppelbindung<sup>2)</sup>. Um nun noch für die Oxydation eine weitere reaktionsfähige Gruppe zu schaffen, sollte die tertiäre Carboxylgruppe in eine Carbinol- bzw. Ketogruppe verwandelt werden. Es zeigte sich aber, daß der Methylester der Oleanolsäure sich nach Grignard nicht umsetzen läßt, auch nicht beim Kochen in Toluol, was wohl mit der schweren Verseifbarkeit der Estergruppe zusammenhängen dürfte. Dagegen gelang es, das Acetyl-oleanolsäurechlorid nach Grignard umzusetzen, wobei natürlich gleichzeitig die Acetylgruppe verseift wird. Nach der Reacetylierung wurde so ein neutraler Stoff erhalten, der nach der Analyse einen Benzolrest enthält, er ist nach der Entstehung als Acetyl-oleanol-phenyl-keton anzusprechen. Die tertiäre Carboxylgruppe ist also in die Gruppe  $\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  verwandelt worden, so daß dem Keton bei Benutzung der Ruzickaschen<sup>2)</sup> Formulierung folgendes Strukturbild entsprechen würde:



Da wir aus äußeren Gründen das Arbeitsgebiet der Oleanolsäure aufgeben müssen, konnten wir die daraus folgenden Abbaumöglichkeiten nicht weiter verfolgen, wollten aber doch über das bisher Erreichte kurz berichten.

Es wurde lediglich eine Oxydation des Grignardierungsproduktes vorgenommen und hierbei in geringer Menge eine Säure isoliert, die sich mit Behensäure als identisch erwies. Über die immerhin auffallende Reaktion kann man natürlich nur Vermutungen anstellen. Am nächsten liegend ist die Annahme, daß der aus der Mistel gewonnenen Oleanolsäure eine geringe Menge einer Substanz beigemengt ist, deren Existenz bisher übersehen wurde, weil sie bei den bisher üblichen direkten Oxydation vollständig verbrannt wurde.

#### Beschreibung der Versuche.

##### Acetyl-oleanolsäurechlorid<sup>3)</sup>:

5 g Acetyl-oleanolsäure wurden mit 30 ccm Thionylchlorid 30 Min. im schwachen Sieden erhalten. Dann wurde das Thionylchlorid im Vak. abgedampft und der Rückstand im Exsiccator über Nacht über Ätzkali

<sup>1)</sup> Aumüller, Schicke u. Wedekind, A. **517**, 211 [1935].

<sup>2)</sup> vergl. Ruzicka, Helv. chim. Acta **19**, 387 [1936]; Kitasato, Acta Phytochim. **9**, 61 [1936].

<sup>3)</sup> vergl. S. Kuwada, Journ. pharmac. Soc. Japan **54**, 35 [1934].

getrocknet. Er ist ein rötliches Harz, das meistens krystallisiert, es löst sich ziemlich leicht in Äther, während die Krystalle darin fast unlöslich sind. Man kann ohne weiteres die ätherische Suspension weiterverarbeiten.

#### Acetyl-oleanol-phenyl-keton:

Das rohe Säurechlorid (aus 5 g Acetyl-oleanolsäure) wurde in 100 ccm Äther gelöst bzw. suspendiert und vorsichtig zu einer kalten Grignard-Lösung aus 2.7 g Magnesium, 15 g Brom-benzol und 30 ccm Äther gegeben. Dann wurde 15 Min. gekocht, sofort abgekühlt und unter Kühlung mit Schwefelsäure zersetzt. Der Äther wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschen, um etwa vorhandene Oleanolsäure zu entfernen, abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Dann wurde wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und das nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich derbe Krystalle von Acetyl-oleanol-phenyl-keton ab. Sie wurden mit Eisessig gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 234—235°. Ausbeute 3.5 g.

4.842 mg Sbst.: 14.420 mg CO<sub>2</sub>, 4.160 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.66, H 9.74. Gef. C 81.22, H 9.61.

#### Oleanol-phenyl-keton:

Acetyl-oleanol-phenyl-keton wurde mit überschüss. methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. gekocht, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 234—235°.

5.141 mg Sbst.: 15.680 mg CO<sub>2</sub>, 4.690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.65, H 10.15. Gef. C 83.18, H 10.21.

#### Oxydation des Grignard-Rohproduktes:

Die Hälfte des aus 5 g Acetyl-oleanolsäure erhaltenen Rohproduktes (vor dem Kochen mit Essigsäure-anhydrid) wurde in 150 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze 7,5 g CrO<sub>3</sub> gelöst in 50 ccm Eisessig und etwas Wasser, hinzugegeben. Darauf wurde eine Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei Gasentwicklung und bald Grünfärbung der Lösung eintraten. Dann wurde Bisulfatlauge und Wasser hinzugegeben, ausgeäthert und der Äther mit Wasser gewaschen. Zur Trennung in neutrale und saure Anteile wurde mehrmals mit 10-proz. Sodalösung ausgeschüttelt, wobei ein schwerlösliches Natriumsalz ausfiel.

Das grünlich gefärbte Natriumsalz wurde abfiltriert und nach dem Waschen mit Soda und Äther unter Äther mit Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Waschen und Abdampfen des Äthers wurde der harzige Rückstand in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schied sich die Säure in sehr feinen Nadelchen ab. Sie wurden zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 79—80°.

Zur Charakterisierung wurde das Anilid dargestellt: Die Säure wurde mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid verwandelt, dieses mit überschüss. Anilin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther versetzt. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 103°.

Nach dem Vermischen der Säure mit aus Erucasäure bereiteter Behensäure wurde keine Depression des Schmp. beobachtet.

4.333, 3.174 mg Säure: 12.455, 8.990 mg CO<sub>2</sub>, 5.010, 3.630 mg H<sub>2</sub>O. — 0.195, 0.216 mg Säure in 2.171, 2.643 mg Campher: Δ = 10.2°, 9.6°.

C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.55, H 13.04, Mol.-Gew. 340.  
Gef. „ 78.40, 77.25, „ 12.94, 12.80, „ 356, 341.

3.436 mg Anilid: 10.190 mg CO<sub>2</sub>, 3.650 mg H<sub>2</sub>O. — 2.389 mg Anilid: 0.071 ccm N (25°, 763 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>ON. Ber. C 80.88, H 11.89, N 3.37.  
Gef. „ 80.88, „ 11.88, „ 3.39.

Wir danken der Justus-Liebig-Gesellschaft verbindlichst für das dem einen von uns (Grasshof) gewährte Stipendium, ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung, die auf dem Gebiete des oxydativen Abbaues der Sapogenine gewährt wurde.

#### 476. Paul Baumgarten und Eberhard Müller: Über das Anlagerungsprodukt von Borfluorid an Kaliumsulfat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 31. Oktober 1936.)

Borfluorid ähnelt in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Schwefeltrioxyd, besonders insofern, als es sich gleich diesem an die verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen anzulagern vermag. Begründet liegt diese Übereinstimmung in dem sehr wahrscheinlich gleichen (ebenen) Bau der Moleküle von Borfluorid und Schwefeltrioxyd<sup>1)</sup> und in der gleichen Konfiguration ihrer Valenzelektronen<sup>2)</sup>. In

beiden Molekülen haben wir Elektronen-Sextette,  $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:B}\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$  und

$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$ , die sich durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar einer anderen Verbindung zum Oktett zu ergänzen suchen.

So lagert sich Schwefeltrioxyd an Kaliumsulfat,  $\text{K}_2 \left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$ , an

und bildet Kalium-pyrosulfat,  $\text{K}_2 \left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$ <sup>3)</sup>. Und ganz ähnlich verhält sich Borfluorid. Es addiert sich ebenfalls an Kaliumsulfat

<sup>1)</sup> W. H. Zachariasen, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2129 [1931].

<sup>2)</sup> G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle [1927], S. 102.

<sup>3)</sup> P. Baumgarten, B. **64**, 1504 [1931].