

Carl Heinz Brieskorn und Horst Wunderer¹⁾

Über den chemischen Aufbau der Apfelschale, IV²⁾

Pomol- und Pomonsäure

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 25. Oktober 1966)

Mittels chemischer und physikalischer Methoden wurde Pomolsäure als 3 β .19 α -Dihydroxyursen-(12)-säure-(28) (**1a**) identifiziert. Pomonsäure (**3a**) ist das entsprechende 3-Keton. Pomolsäure liegt als Aglykon im Glykosid Vanguerin vor. Die bisher angegebenen Aglykone Tomentosolsäure (**4a**) und Vanguerolsäure (**5a**) sind Artefakte, entstanden durch Dehydratisierung der Pomolsäure bei der Säurehydrolyse des Glykosids.

Aus der Apfelschale haben wir neben Ursol- und Oleanolsäure³⁾ noch 8 Triterpene isoliert. Die Abtrennung erfolgte über ihre Methylester durch Chromatographie an Kieselgel. Im nachfolgenden wird über die Konstitutionsaufklärung des nach Ursol- und Oleanolsäure mengenmäßig höchsten Anteiles, Pomolsäure, und ihres Oxydationsproduktes, Pomonsäure, berichtet.

Wir konnten für Pomolsäure die Struktur 3 β .19 α -Dihydroxyursen-(12)-säure-(28)⁴⁾ (**1a**) auf folgende Art beweisen:

Die Bruttoformel C₃₀H₄₈O₄ ergibt sich aus den Werten der Elementaranalyse und der Titration der Carboxylgruppe im wasserfreien Medium.

1a bildet mit Acetanhydrid in Pyridin bei 25° das Monoacetat eines gemischten Anhydrids **1b**, das beim Umkristallisieren aus wäbrigem Methanol zum Monoacetat **1c** verseift wird⁵⁾. Der Methylester **1d** liefert ebenfalls nur ein Monoacetat **1e** und mit dem Chromsäure-Pyridin-Komplex oder Jones-Reagens⁶⁾ ein Hydroxyketon **3b**.

1a enthält demnach eine Carboxylgruppe, eine sekundäre und eine tertiäre Hydroxylgruppe. Die sekundäre Hydroxylgruppe nimmt die bei pentacyclischen Triterpenen übliche 3 β -Stellung ein. Dies beweisen die C–O-Valenzschwingungen in **1d** bei 995 und 1030/cm und in **1e**⁷⁾ bei 1005 und 1025/cm wie auch die Signale für das axiale Proton an C-3 in **1d** bei 3.05 ppm und in **1e** bei 4.5 ppm⁸⁾. Das Zirkulardichrogramm

¹⁾ Teil der Dissertat. H. Wunderer, Univ. Würzburg 1966.

²⁾ III. Mitteil.: C. H. Brieskorn und J. Böß, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel **66**, 925 (1964).

³⁾ C. H. Brieskorn und H. Klinger, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **120**, 269 (1963).

⁴⁾ C. H. Brieskorn und H. Wunderer, Z. Naturforsch. **21b**, 1005 (1966).

⁵⁾ Vgl. hierzu C. H. Brieskorn und L. Schlumprecht, Arch. Pharmaz. **284**, 238 (1951); H. Wieland und M. Erlenbach, Liebigs Ann. Chem. **453**, 83 (1927).

⁶⁾ K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

⁷⁾ J. L. Allsop, A. R. H. Cole und D. E. White, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4868.

⁸⁾ M. Shamma, R. E. Glick und R. O. Mumma, J. org. Chemistry **27**, 4512 (1962).

des Ketons **3b** steht außerdem in guter Übereinstimmung mit den Werten von α -Amyron⁹⁾.

$\lambda(\Delta\epsilon)$ von **3b**: 355 (0), 321 (-0.07), 315 (0), 291 (+0.36), 250 (0); α -Amyron: 382 (0), 372 (-0.02), 355 (-0.04), 340 (-0.06), 322 (-0.11), 315 (0), 292 (+0.39), 272 (+0.22).

1d ist nur unter energischen Bedingungen mit Lithiumjodid in Collidin oder einer 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol zu verseifen. Die Carboxylgruppe muß demnach eine anguläre Position einnehmen. Nach dem NMR-Spektrum von **1d** liegt eine 28-Säure vor („höchste Methylgruppe“ 0.63 ppm, OCH₃ 3.52 ppm⁸⁾).

1a enthält infolge seiner Gelbfärbung mit Tetranitromethan eine Doppelbindung. Sie muß die 12(13)-Stellung einnehmen (IR: 1435, 825 und 804/cm¹⁰⁾; NMR: 5.23 ppm, Triplett⁸⁾). Bei der Oxydation von **1e** mit Rutheniumtetroxid nach *Snatzke* und *Fehlhaber*¹¹⁾ entsteht das charakteristische 11-Keton (IR: 1665 und 1610/cm; $\lambda_{\max} = 254$ nm, $\epsilon = 6700$). Entgegen der Erwartung wird **1a** als γ,δ -ungesättigte Carbonsäure beim Schmelzen unter teilweiser Decarboxylierung zersetzt.

Brom in Methanol bewirkt bei **1c**, wie für α -Amyrinderivate üblich¹²⁾, keine Bromlactonbildung; mit Brom in Eisessig entsteht in etwa 1-proz. Ausbeute eine Verbindung, die nach der Lage der C=O-Valenzschwingung (1780/cm) und der positiven Beilstein-Probe ein 12 α -Brom-28.13 β -olid sein müßte. Eine genauere Charakterisierung wurde aus Substanzmangel nicht durchgeführt. Das Hauptprodukt der Reaktion ist überraschenderweise das Lacton **7**.

Beim Versuch, **1e** mit Acetanhydrid und katalytischen Mengen Perchlorsäure zu acetylieren, tritt augenblicklich und quantitativ Dehydratisierung ein. Das Dehydratisierungsprodukt kann durch fraktionierte Kristallisation in die Substanzen A, B und C zerlegt werden.

A ist nach dem Verlauf der Absorptionskurve ein 11.13(18)-Dien der α -Amyrinreihe [$\lambda(\epsilon)$: 256 (22 500), *Schultern* bei 250 (20 500) und 265 (14 600), keine Minima zwischen 250 und 265 nm¹³⁾]. Die Signale für die Protonen H-11 (5.60 ppm, $J = 12$ Hz) und H-12 (6.39 ppm, $J = 8$ Hz)¹⁴⁾ bestätigen diese Struktur. A, dem damit die Formel **6** zukommen dürfte, entsteht weiterhin zu etwa 1.5% bei der Reaktion von **1e** mit Selendioxid in siedendem Eisessig¹²⁾ durch Dehydratisierung.

Für B und C machen NMR- und UV-Spektren in Verbindung mit der Ruthenium(VIII)-oxid-Oxydation¹¹⁾ Struktur **4b** bzw. **5b** wahrscheinlich. Dies konnte durch Vergleich mit authentischem Tomentosolsäure-methylester-acetat (**4b**) und Vanguerolsäure-methylester-acetat (**5b**) bestätigt werden. Beide Säuren wurden von *Barton* und Mitarbb.¹⁵⁾ durch saure Hydrolyse des Glykosids Vanguerin¹⁶⁾ erhalten.

⁹⁾ P. Witz, H. Hermann, J. M. Lehn und G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1101.

¹⁰⁾ A. R. H. Cole und D. W. Thornton, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1332.

¹¹⁾ G. Snatzke und H. W. Fehlhaber, Liebigs Ann. Chem. **663**, 123 (1963).

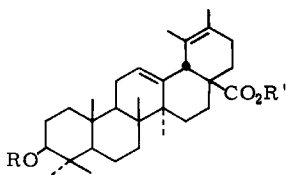
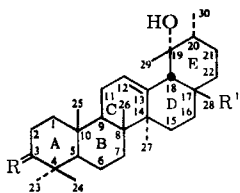
¹²⁾ vgl. hierzu R. Tschesche, J. Duphorn und G. Snatzke, Liebigs Ann. Chem. **667**, 151 (1963).

¹³⁾ J. M. Beaton, F. S. Spring, R. Stevenson und W. S. Strachan, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2610.

¹⁴⁾ S. Shibata, I. Kitegawa und H. Fujimoto, Tetrahedron Letters [London] **42**, 3783 (1965).

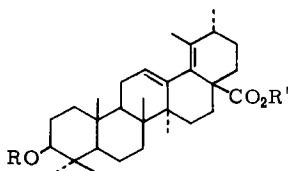
¹⁵⁾ D. H. R. Barton, H. T. Cheung, P. J. L. Daniels, K. G. Lewis und J. F. McGhie, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5163.

¹⁶⁾ K. W. Merz und H. Tschubel, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1017 (1939).

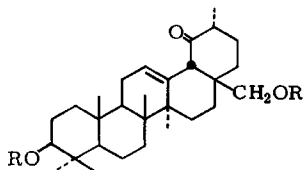
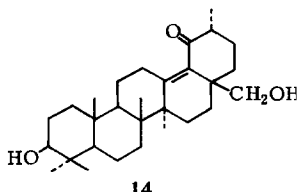
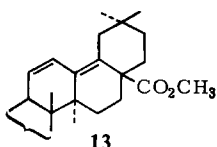
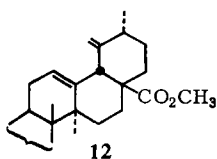
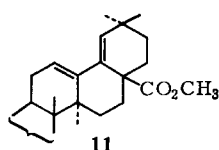
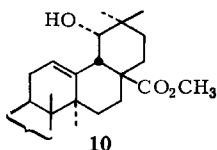
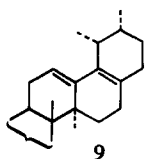
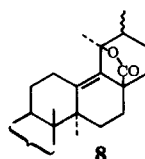
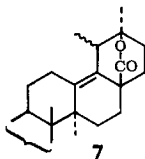
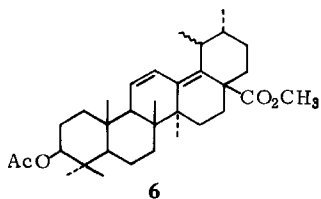


	R	R'
4a	H	H
b	Ac	CH ₃

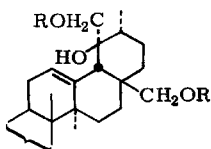
	R	R'
1a	β-OH, H	CO ₂ H
b	β-OAc, H	CO ₂ Ac
c	β-OAc, H	CO ₂ H
d	β-OH, H	CO ₂ CH ₃
e	β-OAc, H	CO ₂ CH ₃
2	β-OH, H	CH ₂ OH
3a	O	CO ₂ H
b	O	CO ₂ CH ₃



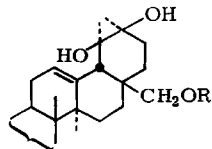
	R	R'
5a	H	H
b	Ac	CH ₃



15a: R = H
b: R = Ac



16a: R = H
b: R = Ac



17a: R = H
b: R = Ac

4a und **5a** entstehen auch bei der Pyrolyse von **1a** im Verlauf einer *trans*-Dehydratisierung. **5a** decarboxyliert als β,γ -ungesättigte Carbonsäure sofort zu Vanguerol (**9**).

Die tertiäre Hydroxylgruppe muß nach dem Ergebnis der Dehydratisierung im Ring E an C-19 oder C-20 angeordnet sein.

Beim Kochen mit Eisessig/Salzsäure oder 10-proz. methanolischer Salzsäure bilden **4b** und **5b** Vanguerolsäurelacton-acetat, dem Barton und Mitarbb.¹⁵⁾ die Struktur **7** oder **8** zuschreiben. Die Lage der C=O-Valenzschwingung (1740/cm) spricht jedoch eher für die δ -Lactonstruktur **7**. Kochen von **1e** mit 10-proz. methanolischer Salzsäure oder Essigsäure/Salzsäure führt ebenfalls zu **7**. Dünnschichtchromatographische Überprüfung der Reaktion zeigt, daß zuerst Dehydratisierung zu **4b** und **5b** eintritt und dann die Bildung von **7** aus diesen Dienen erfolgt. Ein gleicher Reaktionsverlauf muß bei der Entstehung von **7** aus **1c** mit Brom in Eisessig angenommen werden.

Bei der im allgemeinen stereospezifisch in *trans*-Richtung verlaufenden Dehydratisierung mit Phosphoroxchlorid in Pyridin¹⁷⁾ wird **1e** in fünf Tagen bei Raumtemperatur nur zu 10% dehydratisiert.

Diese geringe Ausbeute spricht für eine sterische Hinderung der Hydroxylgruppe¹⁸⁾ und deren 19 α -Position. Durch die *cis*-Verknüpfung der Ringe D/E ist dann eine starke Wechselwirkung der Hydroxylgruppe mit der Methylgruppe C-27 und den axialen Wasserstoffen an C-16 und C-21 gegeben.

Das Dehydratisierungsprodukt kann durch fraktionierte Kristallisation in **6**, **4b** und **5b** zerlegt werden. Dies Ergebnis weist deutlich auf eine 19 α -Hydroxylgruppe in **1a** hin.

Bei der Dehydratisierung mit Phosphoroxchlorid in Pyridin werden gelegentlich Umlagerungen beobachtet¹⁹⁾. **6** muß z. B. aus **5b** durch Isomerisierung entstehen. Analog dazu werden bei der Dehydratisierung des Methylster-monoacetats von Siarasinolsäure (19 α -Hydroxy-oleanolsäure **10**²⁰⁾) mit diesem Reagens nur etwa 40% 18(19)-Dehydro-oleanolsäure-methylester-acetat (Isodehydrooleanolsäure-methylester-acetat **11**²¹⁾) neben 60% des isomeren Dehydrooleanolsäure-methylester-acetats **13** erhalten. Bei Verwendung von Phosphorpentoxid²²⁾ ist **13** das alleinige Produkt.

Der Beweis, daß Pomolsäure die Struktur **1a** zukommt, gelang durch Überführung von 19(29)-Dehydro-ursolsäure-methylester-acetat (**12**) in 19 α -Hydroxy-uvaol (**2**). Bei der Dehydratisierung von **1e** mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin entsteht zu etwa 13% die 19-Methylen-Verbindung **12**. Das Dehydratisierungsprodukt kann

17) 17a) D. H. R. Barton, A. da S. Campos-Neves und R. C. Cookson, J. chem. Soc. [London] 1956, 3500; 17b) E. J. Corey und R. R. Sauers, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1739 (1959); 17c) H. Heusser, N. Wahba und F. Winternitz, Helv. chim. Acta **37**, 1052 (1954); 17d) S. A. Julia und H. Heusser, Helv. chim. Acta **35**, 2080 (1952); 17e) R. R. Sauers, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4873 (1959).

18) 18a) R. O. Clinton, R. G. Christiansen, H. C. Neumann und S. C. Laskowski, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3389 (1958); 18b) S. N. Anachenko, V. N. Leonov, V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson und I. V. Torgov, Tetrahedron [London] **20**, 1279 (1964).

19) 19a) R. R. Sauers und J. M. Landesberg, J. org. Chemistry **26**, 964 (1961); 19b) F. Kohen und R. Stevenson, ebenda **30**, 2268 (1965); 19c) R. L. Row und G. S. R. Subba Rao, Tetrahedron [London] **18**, 827 (1962) und **20**, 999 (1964).

20) L. Ruzicka, A. Grob, R. Egli und O. Jeger, Helv. chim. Acta **26**, 1218 (1943).

21) D. H. R. Barton und C. J. W. Brooks, J. chem. Soc. [London] 1951, 257.

22) P. Bilham, G. A. R. Kon und W. C. J. Ross, J. chem. Soc. [London] 1942, 540.

nicht in seine Komponenten **12**, **4b** und **5b** zerlegt werden, es gelingt nur eine Anreicherung von **12** durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol/Chloroform. Die Charakteristika der Methylengruppe sind im IR-Spektrum (900/cm) und im NMR-Spektrum (4.86 ppm) der Mischfraktionen deutlich zu erkennen. Die für **6** charakteristische Absorption bei 256 nm ist in keiner Fraktion vorhanden. Diese Dehydratisierung verläuft damit ohne Umlagerung.

Tab. 1. Ergebnisse der Dehydratisierungsreaktionen von **1e**

Methode	Ausb. (%)	Zusammensetzung (% der Ausb.)			
		6	4b	5b	12
Ac ₂ O/HClO ₄ 25°, 3 Min.	100	3	52	45	—
POCl ₃ /Pyridin 25°, 5 Tage	10	3	53	44	—
<i>p</i> -Toluolsulfochlorid/Pyridin 140°, 48 Std.	61	—	52	35	13

Hydroxylierung der Mischfraktionen mit Osmium(VIII)-oxid führt zu den entsprechenden Osmateestern von **4b** und **12**. **5b** wird dabei nicht angegriffen und kann chromatographisch abgetrennt werden. Die 18(19)-Doppelbindung im pentacyclischen Triterpengerüst ist wie die Δ^{12} -Funktion gegen Osmium(VIII)-oxid resistent²¹⁾.

Das Gemisch der Osmatester wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Tetrolen **17a** und **16a** reduziert. Nach Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin kann das aus **12** resultierende Tetrol als Triacetat **16b** vom begleitenden Diacetat **17b** abgetrennt werden. Es wird zu **16a** verseift und mit Natriumperjodat zum Ringketon aufgespalten, für das die Struktur 19-Oxo-29-nor-uvaol (**15a**) eindeutig bewiesen werden kann:

1. Als β,γ -ungesättigtes Keton lagert es sich beim Kochen mit methanolischem *n* Kaliumhydroxid in das konjugierte Keton **14** um, wobei eine Inversion der optischen Drehung stattfindet (**15a**: $[\alpha]_D^{20}$: +62°, **14**: $[\alpha]_D^{20}$: -156°). Das aus Siarésinolsäure-methylester-acetat (**10**) zugängliche 19-Keton ($[\alpha]_D^{20}$: +110°) wird unter diesen Bedingungen ebenfalls in das $\Delta^{13(18)}$ -Isomere ($[\alpha]_D^{20}$: -203°) umgelagert²⁰⁾.

2. Der negative Ausfall der Zimmermann-Reaktion²³⁾ zeigt, daß keine reaktive Methylengruppe vorhanden ist.

3. Im 100-MHz-NMR-Spektrum des Ketondiacetats **15b** in Deuteriochloroform ist das Signal für das Proton an C-18 bei 2.65 ppm als Singulett vorhanden. Die Protonen der Methylgruppe C-30 erscheinen bei 1.05 ppm als Dublett ($J = 7$ Hz) und das tertiäre Proton an C-20 als Multipllett bei 2.15 ppm. Diese Zuordnung wurde durch Doppelresonanzmessungen gesichert. Bei Verwendung von Deuterobenzol als Lösungsmittel wird das Signal der Methylprotonen um 0.01 ppm nach tieferem Feld verschoben (1.06 ppm). Nach Williams und Bhacca²⁴⁾ beweist das die äquatoriale Stellung der Methylgruppe C-30. Das in bezug auf den Ketonring axiale Proton H-18 wird dagegen erwartungsgemäß um 0.18 ppm nach höherem Feld verschoben (2.47 ppm). Die äquatoriale Lage entspricht an C-20 einer α -Position.

²³⁾ W. Zimmermann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **223**, 257 (1935).

²⁴⁾ D. H. Williams und N. S. Bhacca, Tetrahedron [London] **21**, 2021 (1965).

Die äquatoriale Lage der Methylgruppe C-30 kann nur dann der β -Position entsprechen, wenn Ring E in der Wannenform vorliegt. Diese Konformation ist aber aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Betrachtet man die Ringe D und E isoliert als *cis*-Decalin, so wäre diese Sessel(RingD)-/Wannen(RingE)-Konformation nach *Gering* und *Roberts*²⁵⁾ selbst bei Vernachlässigung der Methylgruppe C-27 um etwa 32 kcal/Mol energiereicher als die Sessel-Sessel-Konformation.

Dieses Ergebnis legt nahe, daß auch in Vanguerolsäure (**5a**) die Methylgruppe C-30 entgegen den Literaturangaben¹⁵⁾ α -ständig ist. Bei der Bildung von **5b** und **12** aus **1e** wird C-20 nicht berührt. Der Verlauf der Dehydratisierungen hatte diese Struktur schon wahrscheinlich gemacht. Da stets **4b** das Hauptprodukt bildet, muß der Wasserstoff an C-20 anticoplanar zur Hydroxylgruppe angeordnet sein und die 20 β -Stellung einnehmen.

Den letzten Schritt des Strukturbeweises für **1a** bildet die Addition von Methylolithium an das Keton **15a**. Dabei entsteht in etwa 50-proz. Ausbeute das Triol **2**, identisch mit dem aus **1d** mit LiAlH₄ erhaltenen Produkt. Die Addition von Methylmagnesiumjodid gelingt wegen der starken sterischen Hinderung der Ketogruppe nicht. Es findet lediglich Isomerisierung zu **14** statt.

Das Kalottenmodell zeigt, daß die Ketogruppe dem Angriff des Methylolithiums nur von der β -Seite her zugänglich ist, wodurch die Hydroxylgruppe die α -axiale Lage erhält. Die α -Seite von **15** ist durch die Methylgruppen C-27 und C-30 und die axialen Wasserstoffe an C-16 und C-21 blockiert. (Aus der Steroidchemie ist bekannt, daß bei zunehmender sterischer Hinderung der Ketogruppe die Addition metallorganischer Verbindungen ähnlich wie die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid steigende Ausbeuten des axialen Alkohols ergibt²⁶⁾.)

Damit ist für das Triol die Struktur 19 α -Hydroxy-uvaol (**2**) und für Pomolsäure die Struktur 19 α -Hydroxy-ursolsäure (**1a**) bewiesen.

Wir fanden im methylierten Ätherextrakt der Apfelschale weiterhin das 3-Keton von Pomolsäure-methylester (**3b**) zu 0.9%. Für die Säure **3a** schlagen wir den Namen Pomonsäure vor.

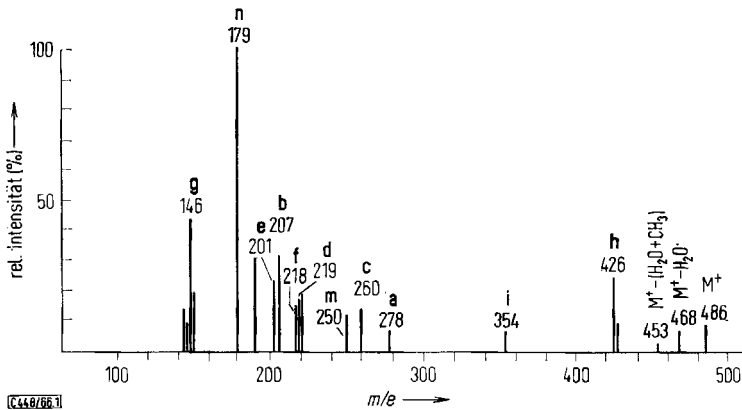
Pomonsäure ist, wie wir zeigen konnten, das Aglykon des Glykosides Vanguerin¹⁶⁾ aus der Wurzelrinde von *Vangueria tomentosa* (*Rubiaceae*). Auch Pomonsäure kommt in dieser Droge vor. Pomonsäure dehydratisiert ähnlich leicht wie Pomolsäure. Die Vermutung, daß **4**, **5** und Tomentosonsäure¹⁵⁾ bei der sauren Hydrolyse des Drogenextraktes entstehen, bewiesen wir an uns überlassener Droge. Enzymatische Spaltung des isolierten Glykosids ergab **1a**. Die in geringer Menge erhaltenen Säuren **4a** und **5a** dürften während der Extraktion der Droge im Soxhlet-Apparat entstanden sein. Im Extrakt ist weiterhin Pomonsäure (**3a**) enthalten.

Das Massenspektrum von Pomolsäure-methylester

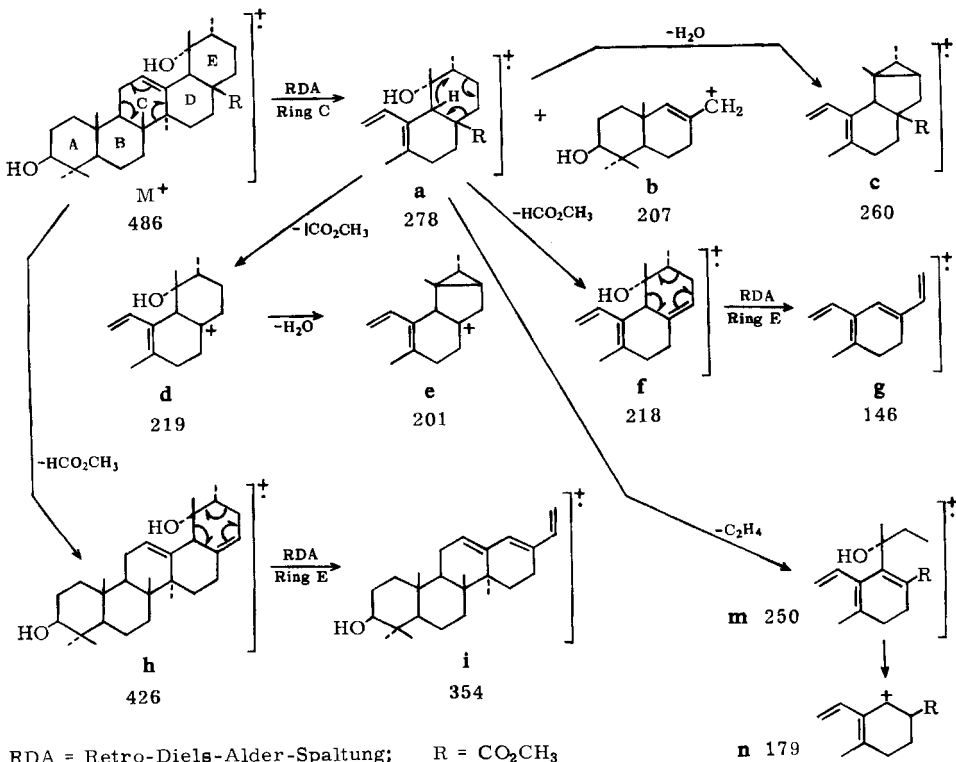
Der Massenpeak $M^+ = 486$ im Massenspektrum von Pomolsäure-methylester (**1d**) (Abbild.) beweist dessen bereits chemisch ermittelte Summenformel C₃₁H₅₀O₄. Die Frag-

²⁵⁾ J. T. Gering und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2791 (1966).

²⁶⁾ G. Just und R. Nagarajan, Experientia [Basel] **18**, 402 (1962).



Schematische Darstellung des Massenspektrums von Pomolsäure-methylester (1d)



mente $m/e = 207$ (b) und 278 (a) entspringen einer Retro-Diels-Alder-Spaltung (RDA) des Ringes D, wie sie für pentacyclische Triterpene mit Δ^{12} -Doppelbindung charakteristisch ist²⁷⁾.

²⁷⁾ H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3688 (1963).

Ein Beweis für die axiale 19α -Position der Hydroxylgruppe läßt sich massenspektrometrisch nicht erbringen. Nach *Zaretskii et al.*²⁸⁾ wird eine axiale Hydroxylgruppe im Massenspektrometer leicht eliminiert, der Peak $M^+ - H_2O$ sollte intensiver als M^+ sein. Dies trifft jedoch im Falle von Pomolsäure-methylester nicht zu.

Tab. 2. Massenfeinbestimmungen. Auflösung 10 000, Testgas $(C_4F_9)_3N$

Ion	Summenformel	berechnet	gefunden
M^+	$C_{31}H_{50}O_4$	486.3709	486.3709
i	$C_{25}H_{38}O$	354.2923	354.2922
a	$C_{17}H_{26}O_3$	278.1882	278.1880
m	$C_{15}H_{22}O_3$	250.1569	250.1569
d	$C_{15}H_{23}O$	219.1749	219.1744
f	$C_{15}H_{22}O$	218.1617	218.1667
n	$C_{11}H_{15}O_2$	179.1072	179.1073
g	$C_{11}H_{14}$	146.1095	146.1096

Von Interesse ist der ungewöhnlich intensive „base peak“ (**n**) der Masse 179. Er enthält nach den Ergebnissen der Massenfeinbestimmung die Methoxycarbonylgruppe und entspringt daher dem rechten Teil des Moleküls. Aufgrund der ungeraden Massenzahl kann **n** nicht durch Retro-Diels-Alder-Spaltung des Bruchstückes **c** nach Isomerisierung zum $\Delta^{20(21)}$ -Isomeren entstehen. Die Auswertung der „metastabilen peaks“ läßt vielmehr auf die ungewöhnliche Fragmentierung $a \rightarrow m \rightarrow n$ schließen. Dieser Mechanismus muß noch durch Vermessung deuterierter Produkte von **1a** gesichert werden.

Tab. 3. Auswertung der metastabilen peaks (m^*)

Übergang	m^* berechnet	gefunden
426 (h) \rightarrow 354 (i)	294.17	294.0
278 (a) \rightarrow 250 (m)	224.82	225.0
250 (m) \rightarrow 179 (n)	128.16	128.2
219 (d) \rightarrow 201 (e)	184.48	184.5
218 (f) \rightarrow 146 (g)	97.78	97.8

Wir danken Herrn Dr. *D. Scheutzw*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, für die Aufnahmen von NMR-Spektren mit dem Varian A 60; Herrn Dr. *U. Scheidegger*, Research Laboratory der Varian AG, Zürich, für die Aufnahmen mit dem HA 100; Herrn Dr. *B. C. Das*, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, für Massenspektren; den Herren Dozent Dr. *G. Snatzke* und Dr. *H. W. Fehlhaber*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, für Massenspektren, Massenfeinbestimmungen und die Diskussion des Fragmentierungsmechanismus; Herrn Prof. Dr. *D. H. R. Barton*, Imperial College, London, für das Überlassen von Tomentosol-, Vanguerol-, Isodehydrooleanolsäure-methylacetylerster und 900 g Wurzelrinde von *Vangueria tomentosa*; Herrn Prof. Dr. *O. Jeger*, Labor für Organische Chemie der ETH Zürich, für Siarensinolsäure-methylester. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachspenden.

²⁸⁾ *V. I. Zaretskii, N. S. Wulfson, V. G. Zaikin, S. N. Anachenko, V. N. Leonov und I. V. Torgov*, Tetrahedron [London] **21**, 2469 (1965).

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. wurden im evakuierten Röhrchen im Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Absorptionsspektren in Methanol wurden mit dem PMQ II, Carl Zeiss, IR-Spektren in KBr mit dem IR 21, Perkin-Elmer, NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard mit dem Varian A 60 und HA 100, das Zirkulardichrogramm von **3b** in Dioxan mit dem Roussel-Jouan-Dichrograph, Modell A, Jouan Paris, bei 22° und die Massenspektren mit dem Gerät A. E. I. MS 9 bei 150° und 70 eV vermessen.

Die Elementaranalysen führten A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, und I. Beetz, Kronach/Ofr., durch.

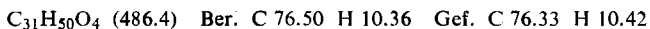
Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel G, Merck, zur Säulenchromatographie Kieselgel Merck der Korngrößen 0.2–0.5 bzw. 0.05–0.2 mm. Zahlenangaben bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumenteile. Die Anfärbung der entwickelten Platten erfolgte durch Besprühen mit einer Lösung von Antimon(III)-chlorid und Antimon(V)-chlorid in Chloroform (9+1+90 Gew.-Tle) und Erwärmen auf 110°. Aufarbeiten heißt: Die wäßrige Suspension des Reaktionsgemisches wird mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherschicht dreimal mit 5-proz. Schwefelsäure, dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft.

Isolierung von Pomol- und Pomonsäure-methylester: Schalen der Apfelsorte „Altländer Herbstprinz“ werden nach *Huelin und Gallop*²⁹⁾ vom Fruchtfleisch befreit. Die getrockneten Schalen (815 g) werden 2 Tage mit Petroläther (140 g = 17%) und 2 Tage mit Äther (Triterpenanteil, 196 g = 24%) im Soxhlet extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit *Diazomethan* methyliert und 100 g der *Methylester* auf eine Säule mit 3.3 kg Kieselgel aufgetragen. Petroläther/Äther (7:3) eluieren nach 15.9 g Mischfraktionen 49.2 g eines Gemisches aus *Ursol-* und *Oleanolsäure-methylester*. Nach einer Mischfraktion von 3 g folgen 20.8 g *Pomolsäure-methylester*. Die beiden Mischfraktionen werden vereinigt und nach Acetylierung mit *Acetanhydrid/Pyridin* nach der gleichen Methode aufgetrennt zu 18.2 g *Ursol-* und *Oleanolsäure-methylester-acetat*, die chromatographisch nicht zu trennen sind, 1.3 g *Pomolsäure-methylester-acetat* und 0.9 g *Pomonsäure-methylester*.

Zusammensetzung des methylierten Ätherextraktes:

Ursol- und Oleanolsäure-methylester	65 %
Pomolsäure-methylester (1d)	22 %
Pomonsäure-methylester (3b)	0.9 %

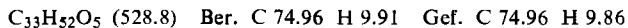
Pomolsäure-methylester (1d): Der chromatographisch erhaltene Ester kristallisiert in farblosen Nadeln (Methanol), Schmp. 126–128° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +38.5° (*c* = 2.0, Chloroform).



IR: OH 3400; C=O 1710; =C–CH₂– 1435; C–OH sek. 1030 und 995, C–OH tert. 925/cm.

NMR: H-12 5.23 t; H-3 3.05 m; OCH₃ 3.52 s; OH tert. 2.5 s; CH₃-29 1.22 ppm s; „höchste Methylgruppe“⁸⁾ 0.63 ppm.

Pomolsäure-methylester-3-monoacetat (1e): Acetylierung von **1d** mit *Acetanhydrid* oder *Acetylchlorid* in *Pyridin* ergibt **1e**, derbe Nadeln (Methanol/Chloroform), Schmp. 248–249°, $[\alpha]_D^{20}$: +40° (*c* = 2.0, Chloroform).



²⁹⁾ F. E. Huelin und R. A. Gallop, Austral. J. Sci. Res. B 4, 526 (1951).

IR: OH 3600 schwach; C=O 1725; C—O—C Acetat 1250; C—O—Ac 1025 und 1005; C—OH tert. 925/cm. CCl₄: OH 3700/cm.

NMR: H-3 4.5 m; OH tert. 2.5 s; O₂CCH₃ 1.97 ppm s.

Pomolsäure (1a): 1.0 g **1d** wird mit 70 ccm einer 10-proz. Lösung von *Kaliumhydroxid* in Diäthylenglykol 4 Stdn. im Ölbad von 170° verseift. Neben 85 mg unverändertem Ester werden 870 mg **1a** erhalten; feine Plättchen (Tetrahydrofuran). Schmp. 301–303° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +37° (*c* = 2.0, THF).

IR: OH und CO—OH 3500–3080/cm.

Mit *Lithiumjodid* (3 g) in Collidin (15 ccm) bei 180°, 4 Stdn., wird das gleiche Ergebnis erhalten.

Wasserfreie Titration von 1a: 509.6 mg **1a** in 20 ccm absol. Dimethylformamid werden nach Zugabe von 2 Tropfen Epsilonblaulösung (0.5-proz. in DMF) mit 0.1 *n* Tetramethylammoniumhydroxid, Merck, bis zum Umschlag von Orange nach Blau titriert. Verbrauch: 10.28 ccm, entsprechend einem Molekulargewicht von 491 (ber. 472.4).

3-O-Acetyl-pomolsäure-essigsäure-anhydrid (1b): 500 mg **1a** werden mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* bei 25° 12 Stdn. zu 570 mg **1b** acetyliert; Würfel (Äther), Schmp. 188° (Zers.), 319° 2. Schmp.; $[\alpha]_D^{20}$: +31° (*c* = 2.0, Chloroform).

C₃₄H₅₂O₆ (556.8) Ber. C 73.35 H 9.41 Gef. C 73.38 H 9.43

IR: OH 3550; C=O Anhydrid 1818, 1747; Ester 1720; OH tert. 925/cm.

Pomolsäure-3-monoacetat (1c): **1b** wird beim Kristallisieren aus wäbr. Methanol zu **1c** verseift; derbe Nadeln, Schmp. 283–284°, $[\alpha]_D^{20}$: +41.5° (*c* = 2.0, Chloroform).

C₃₂H₅₀O₅ (514.7) Ber. C 74.67 H 9.79 Gef. C 74.54 H 9.75

IR: OH und CO—OH 3500–3080; C=O Acetat 1740, Säure 1700/cm.

Pomonsäure-methylester (3b): 100 mg **1d** in 30 ccm Aceton und 5 ccm Äther werden bei 10° unter Durchleiten von Stickstoff mit 0.2 ccm *Jones-Reagens*⁶⁾ in 4 Min. zu 95 mg **3b** oxydiert, identisch mit dem aus der Apfelschale erhaltenen Produkt; farblose Würfel (Äther), Schmp. 204°, $[\alpha]_D^{20}$: +50° (*c* = 2.0, Chloroform).

C₃₁H₄₈O₄ (484.4) Ber. C 76.82 H 9.98 Gef. C 76.51 H 10.15

IR: OH tert. 925/cm. CCl₄: OH 3700/cm.

Das gleiche Produkt wird durch Oxydation von 100 mg **1d** mit 40 mg *Chrom(VI)-oxid* in 5 ccm absol. Pyridin erhalten.

19α-Hydroxy-uvaol (2): 300 mg **1d** in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzt man tropfenweise mit einer Suspension von 300 mg *LiAlH₄* in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach 4 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird überschüss. *LiAlH₄* durch tropfenweise Zugabe von Wasser zerstört. Aufarbeitung ergibt 265 mg **2**; Nadeln (Äther), Schmp. 237–238°, $[\alpha]_D^{20}$: +39° (*c* = 2.0, Chloroform).

C₃₀H₅₀O₃ (458.7) Ber. C 78.55 H 10.99 Gef. C 78.39 H 10.90

NMR (100 MHz): H-12 5.25 t; CH₂-28 3.34 m; H-3 3.20 m; CH₃-29 1.29; CH₃-30? 0.96 d (*J* = 6 Hz); weitere Methylgruppen 1.14, 0.97, 0.78 ppm.

Oxydation von 1e mit Ruthenium(VIII)-oxid: 20 mg **1e** werden nach *Snatzke und Fehlhauer*¹¹⁾ mit *RuO₄* (hergestellt nach l. c.³⁰⁾ behandelt.

IR (CCl₄): OH 3650; C=O Ester 1735; konj. Keton 1665; C—C konj. Keton 1610/cm.

UV: 254 nm (ϵ = 6700).

³⁰⁾ L. M. Berkowitz und P. N. Rylander, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6682 (1958).

Behandlung von 1c mit Brom

a) 400 mg **1c** in 50 ccm Methanol werden tropfenweise mit einer 5-proz. Lösung von *Brom* in Methanol bis zur Braunfärbung versetzt. Nach 2 Tagen (Lichtschutz) ist keine Umsetzung eingetreten.

b) 300 mg **1c** in 30 ccm Eisessig werden tropfenweise mit einer 5-proz. Lösung von *Brom* in Eisessig bis zur Braunfärbung versetzt und im Dunkeln unter mehrmaligem Zutropfen von Bromlösung 7 Tage stehengelassen. Aufarbeitung ergibt 280 mg eines Gemisches, aus dem durch Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (7:3) neben 210 mg **7** 3 mg einer Verbindung abgetrennt werden, die ein 12 α -Brom-28.13 β -olid sein muß. Beilstein-Probe positiv, Schmp. 221° unscharf.

IR: OH 3550; C=O γ -Lacton 1780, Ester 1730/cm.

Oxydation von 1e mit Selendioxid: 750 mg **1e** in 30 ccm Eisessig werden nach Zugabe von 500 mg sublimiertem *Selendioxid* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (6:4) lassen sich aus der Vielzahl der Reaktionsprodukte 10 mg **6** abtrennen; Nadeln (Methanol), Schmp. 222–224°, $[\alpha]_D^{20}$: -70° ($c = 0.5$, Chloroform).

NMR (100 MHz): H-11 5.54, 5.66; H-12 6.35, 6.43; OCH₃ 3.64 s; O₂CCH₃ 2.04 ppm s.

UV: 250 ($\epsilon = 20500$); 256 (22500); 265 nm (14600).

Pyrolyse von Pomolsäure (1a): 25 mg **1a** werden unter Stickstoff 10 Min. bei 308° im Schmelzblock pyrolysiert. Chromatographie des Produktes an 10 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (4:6) ergibt 9 mg *Vanguerol* (**9**), das von seinen Verunreinigungen nicht zu befreien ist. Schmp. 185–189°, $[\alpha]_D^{20}$: -90° ($c = 0.3$, Chloroform).

IR: Im Bereich der C=O-Valenz bei etwa 1730/cm ist eine schwache Absorption vorhanden.

UV: 237 ($\epsilon = 15100$); 245 (1700); 254 nm (1100).

Weiteres Eluieren ergibt 8 mg *Tomentosolsäure* (**4a**), die nach Überführung in das Methylester-acetat mit authent. **4b** identifiziert wird.

Dehydratisierungsreaktionen von 1e

a) Mit *Acetanhydrid* und *Perchlorsäure*: 250 mg **1e**, in 15 ccm *Acetanhydrid* suspendiert, werden mit 2 Tropfen *Perchlorsäure* (70-proz., Merck) versetzt. Der Ester geht dabei in Lösung. Aufarbeitung nach 3 Min. führt zu einem *Diengemisch*, das aus Methanol in Nadeln kristallisiert.

Oxydation des Gemisches mit *Ruthenium(VIII)-oxid* nach der beschriebenen Methode¹¹ ergibt die entsprechenden 11-Ketone.

IR: C=O und C=C conj. Keton 1670 und 1610/cm.

UV: 255 nm ($\epsilon = 6600$).

Beim Fraktionieren des Diengemisches aus wäbr. Methanol fallen neben uncinheitlichen Kristalletern 8 mg **6** in Nadeln an, die ausgelesen werden. Nach Eindampfen zur Trockne i. Vak. wird das von **6** befreite Diengemisch aus Methanol/Chloroform nach dem Dreieckschema kristallisiert. Die „schwerlöslichen“ Fraktionen bestehen aus 135 mg *Tomentosolsäure-methylester-acetat* (**4b**), lange Nadeln, identisch mit einer authent. Probe¹⁵), Schmp. 233° (Lit.¹⁵): 235°), $[\alpha]_D^{20}$: $+9.5^\circ$ ($c = 6.0$, Chloroform).

NMR: H-12 5.35 t; H-18 3.15 s; CH₃-29 und CH₃-30 1.62 und 1.48 ppm.

UV: 210 nm ($\epsilon = 900$).

Die leichter löslichen Fraktionen enthalten 105 mg *Vanguerolsäure-methylester-acetat* (**5b**) als Plättchen, identisch mit einer authent. Probe¹⁵), Schmp. 189–191° (Lit.¹⁵): 190°), $[\alpha]_D^{20}$: $+275^\circ$ ($c = 2.0$, Chloroform).

NMR: H-12 5.3; CH₃-29 1.7 ppm.

UV: 225 nm ($\epsilon = 7700$).

b) Mit *Phosphoroxchlorid* in *Pyridin*: In eine Lösung von 4.50 g **1e** in 50 ccm absol. Pyridin werden 50 ccm *Phosphoroxchlorid* (Merck) eindestilliert. Nach 5 Tagen bei Raumtemp. wird vorsichtig auf Eis gegossen und aufgearbeitet. Chromatographie des Produktes an 400 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (8:2) ergibt neben unverändertem **1e** 460 mg Diengemisch, das durch Kristallisation aus Methanol/Chloroform zerlegt wird in 250 mg **4b**, 15 mg **6** und 210 mg **5b**.

c) Mit *p-Toluolsulfochlorid* in *Pyridin*: 5.12 g **1e** in 50 ccm absol. Pyridin und 6 g aus Petroläther mehrmals umkristallisiertes *p-Toluolsulfochlorid* (Merck) werden 48 Stdn. auf 110° erhitzt: keine nennenswerte Umsetzung (dünnstichtchromatographisch untersucht).

Es wird daher 2 Tage im Ölbad von 140° gehalten. Auftrennung des Reaktionsproduktes durch Chromatographie (wie unter b) ergibt neben 1.65 g **1e** 3.15 g Diengemisch. Die ersten Fraktionen der Kristallisation aus Methanol/Chloroform enthalten 890 mg **4b**, die leichter löslichen 450 mg **5b**. Die Mischfraktionen enthalten neben **4b** und **5b** 19(29)-*Dehydro-ursolsäure-methylester-acetat* (**12**). Sie sind nicht weiter aufzutrennen.

IR: =CH₂ 900/cm, mittelstark.

NMR: H-12 5.25 t; =CH₂ 4.86 ppm, breit.

UV: 210 und 225 nm, entspr. **4b** und **5b**.

Vanguerolsäurelacton-acetat 7 oder 8: **4b** und **5b** lassen sich bei den unter a)–c) verwendeten Dehydratisierungsbedingungen nicht ineinander umlagern. Beim Erhitzen in 10-proz. methanol. *Salzsäure* oder Eisessig/Salzsäure (4:1) jedoch liefern beide **7** (oder **8**); Plättchen (Methanol/Chloroform), Schmp. 328°, $[\alpha]_D^{20}$: –60° ($c = 2.0$, Chloroform).

IR: C=O Lacton und Acetat 1740; C–O–C Acetat 1250/cm.

NMR: kein H-12 bei etwa 5.3; kein OCH₃ bei etwa 3.6; O₂CCH₃ 2.04 ppm.

UV: 210 ($\epsilon = 9000$), 228 nm (5200).

Überführung von 19(29)-Dehydro-ursolsäure-methylester-acetat (12) in 19-Oxo-29-nor-uvaol (15a): Die Mischfraktionen der mit Tosylchlorid in Pyridin erhaltenen *Diene* (1.80 g) werden in 10 ccm Pyridin und 20 ccm Äther gelöst und mit 1 g *Osmium(VIII)-oxid* versetzt. Es fällt allmählich ein feiner brauner Niederschlag der *Osmatester* aus. Nach 3 Tagen wird i. Vak. eingedampft und das braune Reaktionsprodukt an 10 g Kieselgel adsorbiert. Äther eluiert 640 mg **5b**. Das Gemisch der *Osmatester* wird mit Chloroform/Aceton (1:1) von der Säule gewaschen, die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 80 ccm absol. THF tropfenweise mit einer Suspension von 1.2 g *LiAlH₄* in 20 ccm absol. THF versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Es resultieren 1050 mg eines Gemisches aus **16a** und **17a**.

100 mg des Gemisches werden zu 114 mg **16b** und **17b** acetyliert. Durch Chromatographie an 30 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton/Chloroform (6:4:2) werden in den ersten Fraktionen 40 mg des Triacetates **16b** erhalten; Nadeln (Äther), Schmp. 161°, $[\alpha]_D^{20}$: +30° ($c = 2.0$, Chloroform).

IR: OH 3600; Acetat 1735 bzw. 1245/cm.

NMR: H-12 5.7; O₂CCH₃ 2.07 ppm (9 H).

Weiteres Eluieren ergibt 70 mg des Diacetats **17b**.

Die beiden Acetate werden mit methanolischer *n* KOH verseift zu:

25 mg **16a**, Nadeln (Äther), Schmp. 179°, $[\alpha]_D^{20}$: +65° ($c = 1.0$, Chloroform).

C₃₀H₅₀O₄ (474.7) Ber. C 75.91 H 10.62 Gef. C 75.57 H 10.36

und zu 52 mg **17a**, identisch mit einem aus **4b** mit *Osmium(VIII)-oxid* und *LiAlH₄* erhaltenen Produkt.

15 mg **16a** in 30 ccm Methanol werden mit einer Lösung von 40 mg *Natriummetaperjodat* in 2 ccm Wasser versetzt; Aufarbeitung nach 2 Stdn. ergibt 8 mg **15a**, Würfel (Äther).

Präparative Darstellung von 15a: 950 mg des Gemisches aus **16a** und **17a** in 50 ccm Methanol werden 90 Min. mit einer Lösung von 400 mg *Natriummetaperjodat* in 10 ccm Wasser behandelt. Chromatographie an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Aceton (5:2) ergibt 280 mg **15a**, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt. Schmp. 221° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +62° ($c = 2.0$, Chloroform).

$C_{29}H_{46}O_3$ (442.7) Ber. C 78.68 H 10.47 Gef. C 78.02 H 10.69

IR: C=O Ringketon 1695/cm.

NMR: H-12 5.16 t; CH₂-28 3.42 s; H-3 3.2 m; H-18 2.68 s; H-20 2.20 m; CH₃-30 1.05 ppm d ($J = 7$ Hz).

19-Oxo-29-nor-uvaol-diacetat (15b): 25 mg **15a** werden mit *Acetanhydrid*/Pyridin acetyliert zu 23 mg **15b**; Nadeln (Äther), Schmp. 189°, $[\alpha]_D^{20}$: +60° ($c = 2.0$, Chloroform).

NMR (100 MHz, CDCl₃): H-12 5.20 t; H-3 4.5 m; CH₂-28 3.95 m; H-18 2.65 s; O₂CCH₃ 2.06 und 2.02; CH₃-30 1.05 ppm d ($J = 7$ Hz). In C₆D₆: H-18 2.47 s; CH₃-30 1.06 ppm d.

ββ.28-Dihydroxy-19-oxo-29-nor-ursen-13(18) (14) (Versuch einer Grignard-Reaktion): 225 mg **15a** in 10 ccm absol. THF werden unter Rühren tropfenweise mit 20 ccm einer 0.5 m Lösung von *Methylmagnesiumjodid* in absol. Äther versetzt. Die Lösung wird 1 Stde. bei 25° und 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt, mit Eis versetzt und nach Zugabe von 5 ccm 20-proz. Ammoniumchloridlösung mit Äther ausgeschüttelt. Chromatographie des Ätherrückstandes an 50 g Kieselgel (0.05–0.2) mit Chloroform/Aceton/Petroläther (5:1:2) ergibt neben Spuren des Additionsproduktes **2** (dünnstichtchromatographisch identifiziert, gleiches Fließmittel wie oben) 198 mg **14**; Würfel (Äther), Schmp. 261°, $[\alpha]_D^{20}$: –156° ($c = 2.0$, Chloroform).

IR: OH 3500; C=O und C=C konj. Keton 1665 und 1590/cm.

UV: 255 nm ($\epsilon = 5300$).

Das gleiche Produkt wird durch 1stdg. Kochen von **15a** in methanolischer 2*n* KOH erhalten.

19α-Hydroxy-uvaol (2) aus 15a: 15 mg **15a** in 10 ccm absol. THF werden tropfenweise mit einer Lösung von etwa 300 mg *Methylithium* (aus Methyljodid und Lithiumdraht) in 10 ccm absol. THF versetzt, 30 Min. bei 25° und 90 Min. bei 50° gehalten und mit Eis versetzt. Nach Abziehen von THF i. Vak. wird mit Äther ausgeschüttelt. Chromatographie des Reaktionsproduktes an 8 g Kieselgel mit Chloroform/Aceton/Petroläther (5:1:2) ergibt neben 4 mg **15a** und geringen Mengen **14** 8 mg **2**, Nadeln (Äther). Es ist identisch mit dem aus **1d** mit LiAlH₄ erhaltenen Produkt. Schmp. 236–237°, Mischprobe 236°.

NMR (100 MHz): H-12 5.29; CH₂-28 3.36 m; H-3 3.24 m; CH₃-29 1.32; CH₃-30? 1.01 d ($J = 7$ Hz); weitere Methylgruppen: 1.18, 1.00, 0.83 ppm.

Dehydratisierung von Siarensinolsäure-methylester-3-acetat (10) mit Phosphoroxchlorid in Pyridin: **10** wurde nach l. c.²⁰⁾ aus Siam-Benzoeharz gewonnen. Es war identisch mit einer authent. Probe²⁰⁾. Schmp. 126–128° (Lit.²⁰⁾: 125–127°, $[\alpha]_D^{20}$: +48° ($c = 2.0$, Chloroform).

In eine Lösung von 400 mg **10** in 5 ccm absol. Pyridin werden 5 ccm *Phosphoroxchlorid* destilliert. Nach 48stdg. Stehenlassen bei 25° ist keine nennenswerte Umsetzung eingetreten (dünnstichtchromatographisch, Petroläther/Äther (8:2), überprüft). Die Reaktionslösung wird daher noch 10 Stdn. im Ölbad bei 100° gehalten. Aus dem Reaktionsprodukt können durch Säulenchromatographie (an 50 g Kieselgel mit dem gleichen Fließmittel) 76 mg Dehydratisierungsprodukt abgetrennt werden. Nach der optischen Drehung von +76°

($c = 3.0$, Chloroform) besteht es zu etwa 40% aus **11** ($[\alpha]_D^{20}$: $+209^\circ$)²¹⁾ und zu etwa 60% aus **13** ($[\alpha]_D^{20}$: -127°). Durch Kristallisation aus Methanol können 35 mg **13** abgetrennt werden, identisch mit einer nach l. c.³¹⁾ aus Oleanolsäure-methylester-acetat hergestellten Probe. Eine weitere Auftrennung gelang nicht. Im Absorptionsspektrum der Mischfraktionen ist die für **11** charakteristische Bande bei 235 nm festzustellen.

Isolierung von 1 und 3 aus Vangueria tomentosa: 900 g Wurzelrinde von *Vangueria tomentosa* (*Rubiaceae*) werden einen Tag mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Der braune Extrakt wird auf ein Drittel eingedampft, vom ausgefallenen Mannit abfiltriert und das Glykosid *Vanguerin* durch sukzessive Zugabe von Äther ausgefällt. Das letzte Filtrat wird eingedampft, mit Wasser aufgeköcht und die Suspension mit Äther ausgeschüttelt (Fraktion A). Das Glykosid gibt die von *Merz* und *Tschubel*¹⁶⁾ beschriebene Blauviolettffärbung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure.

300 mg *Vanguerin* werden in 20 ccm Äthanol gelöst, die Lösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und mit Citronensäure auf pH 4 gebracht (beim Verdünnen fällt ein Großteil des Glykosids feinverteilt aus). Nach Zugabe von 0.5 g β -Glykosidase EL 3-66 (Röhm & Haas) wird 14 Tage bei 37° geschüttelt. Die *Triterpenaglykone* werden aus dem Ansatz mit Äther extrahiert (Fraktion B, 210 mg). Fraktion A und B sind mit braunen Farbstoffen verunreinigt. Zur Abtrennung der Farbstoffe werden sie getrennt methyliert, acetyliert und auf je 100 g Kieselgel (0.05–0.2) mit Petroläther/Äther (7:3) aufgetrennt. Es ergibt sich folgende Zusammensetzung der Fraktionen:

	Fraktion A	Fraktion B
4b und 5b	—	2–3 mg
1e	5 mg	160 mg
3b	31 mg	4 mg

4b und 5b werden durch Dünnschichtchromatographie, IR- und UV-Spektrum, **1e** und **3b** durch Mischprobe, IR-Spektrum und die spezifische Drehung identifiziert.

³¹⁾ *L. Ruzicka, A. Grob und F. Ch. van der Sluys-Veer, Helv. chim. Acta 22, 788 (1939).*