

156. Polyterpene und Polyterpenoide CXVIII¹⁾.
Katalytische Hydrierung der α, β -ungesättigten Ketogruppe
in der Glycyrrhetinsäure und dem Keto- α -amyrin

von L. Ruzicka, H. Leuenberger und H. Schellenberg.

(3. IX. 37.)

*Glycyrrhetinsäure*²⁾ (Leuenberger).

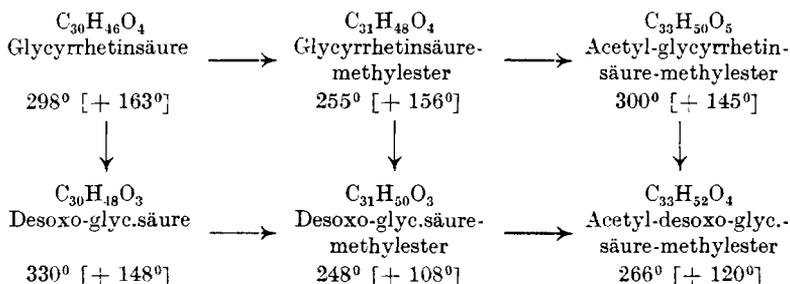
Von den vier Sauerstoffatomen der Glycyrrhetinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ gehören zwei dem Carboxyl und eines der Hydroxylgruppe an. Das vierte Sauerstoffatom erwies sich gegenüber den üblichen Hydroxyl- und Ketonreagentien als völlig inaktiv, so dass anfänglich die Anwesenheit eines Oxydringes in der Glycyrrhetinsäure vermutet wurde. Vor kurzem³⁾ konnte im Absorptionsspektrum von Acetyl-glycyrrhetinsäure das Vorhandensein der für die α, β -ungesättigte Ketogruppe charakteristischen Bande (2500 Å und $\log \epsilon = 4,1$) festgestellt werden. Genau die gleiche Bande tritt auch im Absorptionsspektrum der mit Acetyl-glycyrrhetinsäure isomeren Keto-acetyloleanolsäure auf. Letzteres Produkt wird durch Oxydation von Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd bereitet und zeigt wie Glycyrrhetinsäure weder eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan, noch setzt es sich mit Ketonreagenzien um. Daraus ergab sich für Glycyrrhetinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit einer α, β -ungesättigten Ketogruppe.

Es wurde daher die katalytische Hydrierung in der Reihe der Glycyrrhetinsäure untersucht in der Hoffnung, die so reaktionsträge α, β -ungesättigte Ketogruppe doch zu einer Umsetzung bringen zu können. Wir unterzogen Glycyrrhetinsäure, Glycyrrhetinsäure-methylester sowie Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester der katalytischen Hydrierung in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid nach *Adams-Shriner*. Es wurden in allen Fällen 2 Mol Wasserstoff verbraucht unter Ersatz des „vierten“ Sauerstoffatoms durch zwei Wasserstoffatome, also durch Übergang der Ketogruppe in eine Methylengruppe. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sowie die Ausgangsstoffe sind in folgendem Schema zusammengestellt unter Beifügung der Schmelzpunkte und der spezifischen Drehungen (in Chloroform). Die Hydrierungsprodukte sind mit Oleanolsäure und ihren entsprechenden Derivaten isomer und sollen als Desoxo-glycyrrhetinsäure und Derivate bezeichnet werden.

¹⁾ CXVII. Mitt. Helv. **20**, 1245 (1937).

²⁾ Vgl. unsere letzte Mitteilung über Glycyrrhetinsäure. Helv. **20**, 312 (1937).

³⁾ Helv. **20**, 806 (1937).

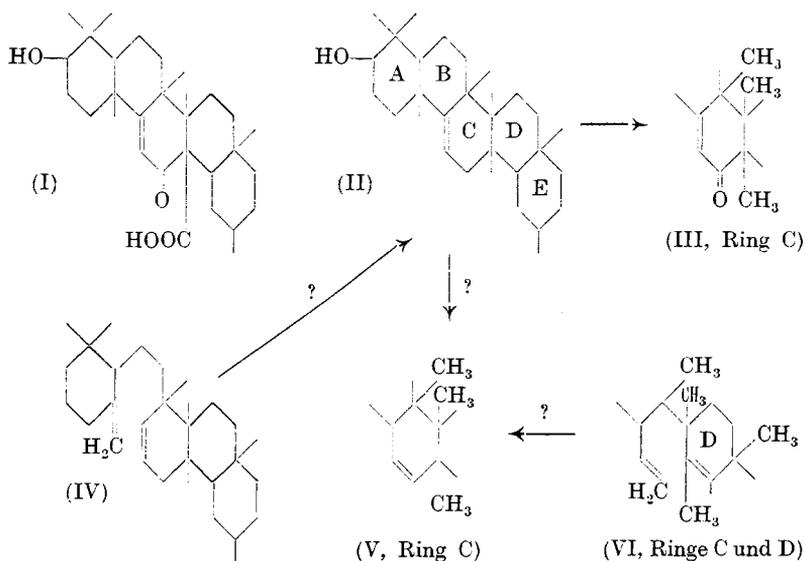


Die neuen Verbindungen können im Hochvakuum unzersetzt und mit unverändertem Schmelzpunkt sublimiert werden; sie geben mit Tetranitromethan in Chloroformlösung eine starke Gelbfärbung. Die Desoxo-reihe ist ebenso wie die der Glycyrrhetinsäure rechtsdrehend, durch die Hydrierung wird der absolute Betrag der Drehung etwas herabgesetzt. In obiger Tabelle sind die genetischen Beziehungen der aufgeführten Substanzen durch Pfeile angedeutet. Noch zu erwähnen ist die Methylierung der Desoxo-säure zum Desoxo-methylester und Acetylierung des letzteren zum Acetyl-desoxoester. Die so erhaltenen Präparate waren identisch mit den direkt durch katalytische Hydrierung bereiteten.

Der Glycyrrhetinsäure-methylester ist im Gegensatz zu den anderen bisher genauer untersuchten Estern der pentacyclischen Triterpen-carbonsäuren sehr leicht verseifbar. Wir konnten den Glycyrrhetinsäure-methylester z. B. bei 22-stündigem Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge quantitativ verseifen¹⁾, während unter diesen Bedingungen Oleanonsäure- und Oleanonsäure-methylester auch nicht spurenweise angegriffen werden. Letzteres Beispiel ist deswegen hier erwähnenswert, weil es zeigt, dass die von der Carboxylgruppe weit entfernte Ketogruppe auf die Verseifbarkeit des Esters ohne Einfluss ist. Der Methylester der Keto-oleanonsäure (I), wo wahrscheinlich eine Ketogruppe β -ständig zum Carboxyl steht, wird dagegen von kochender 0,5-n. alkoholischer Kalilauge relativ leicht verseift²⁾. Es war daher von Interesse, die Verseifbarkeit der Estergruppe im Desoxo-glycyrrhetinsäure-ester und dem Acetylderivat desselben zu prüfen. Bei 22-stündigem Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge blieb die erstere der beiden Substanzen unangegriffen und in der letzteren wird nur die Acetylgruppe verseift. Man kann aus diesem Verhalten den Schluss ziehen, dass die Ketogruppe der Glycyrrhetinsäure entweder β - oder vielleicht γ -ständig zum Carboxyl steht. Letztere Möglichkeit folgt aus der Feststellung von *Windsaus* und Mitarbeitern, dass eine γ -ständige Ketogruppe die Verseifbarkeit einer Estergruppe wesentlich heraufsetzt.

¹⁾ Helv. **20**, 325 und 316 (1937).

²⁾ Vgl. eine folgende Mitteilung.



Keto- α -amyrin (Schellenberg).

Schon *Vesterberg*¹⁾ konnte durch Behandeln von α - wie auch von β -Amyrin-acetat mit Chromsäure ein Sauerstoffatom in die Molekel einführen. Die durch Verseifung erhaltenen Verbindungen wurden als Oxy-amyrine bezeichnet, obwohl keine Derivate hergestellt werden konnten, die Auskunft gegeben hätten über die Funktion des neuen Sauerstoffatoms. Man pflegte daher später diesem neueingetretenen Sauerstoff eine oxydische Funktion zuzuschreiben. *Spring* und *Vickerstaff*²⁾ konnten kürzlich zeigen, dass dem „Oxy- α -amyrin“ nicht wie *Vesterberg* annahm die Formel $C_{30}H_{48}O_2$, sondern $C_{30}H_{46}O_2$ zukommt, wonach also möglicherweise eine Methylengruppe des α -Amyrins durch eine Ketogruppe ersetzt sein könnte. Die Bestätigung einer solchen Annahme lieferte auch hier das Absorptionsspektrum, worin die für α, β -ungesättigte Ketogruppen charakteristische Bande auftritt. *Spring* und *Vickerstaff* reduzierten das „Oxy- α -amyrin“, für welches sie die Bezeichnung „ α -Amyrenonol“ gebrauchen, mit Natrium in kochendem Amylalkohol, wobei anscheinend die Ketogruppe zu einer sekundären Alkoholgruppe hydriert wird unter sofortiger Wasserabspaltung zum Dehydro- α -amyrin, der gleichen Verbindung, die schon früher *Jacobs* und *Fleck*³⁾ durch partielle Dehydrierung des α -Amyrins mit Schwefel⁴⁾ erhielten.

Wir werden für das „ α -Amyrenonol“ die Bezeichnung Keto- α -amyrin verwenden in Anlehnung an die analoge Keto-oleanol-

¹⁾ B. 24, 3836 (1891).

²⁾ Soc. 1937, 249.

³⁾ J. biolog. Ch. 88, 137 (1930).

⁴⁾ Und nicht durch Selen, wie *Spring* und *Vickerstaff* schreiben.

säure (I), da wir es für unzweckmässig halten, einen schon so lange in der Literatur vorkommenden Namen, wie Amyrin, durch „Amyrenol“ zu ersetzen. Bei Annahme der letzteren Bezeichnung müsste man konsequenterweise auch die Bezeichnungen der anderen ähnlichen Naturverbindungen abändern, wie z. B. Oleanolsäure in Oleanenolsäure, Hederagenin in Oleanen-diol-säure, wozu wir uns vorläufig nicht entschliessen können, da der geringe Vorteil des vielleicht korrekteren Namens durch eine neue Komplizierung der Literatur erkauft wäre.

Wir haben die bei Glycyrrhetinsäure beschriebene Art der katalytischen Hydrierung auch auf das Keto- α -amyrin übertragen. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff blieb die Hydrierung stehen. Das Hydrierungsprodukt stellt ein Gemisch vor, aus welchem als höchstschmelzender Anteil ein Präparat von Smp. 190—190,5° erhalten werden konnte. Aus der Mutterlauge waren tiefer schmelzende Produkte erhältlich, die mehr oder weniger unscharf bei verschiedenen Temperaturen zwischen 170 und 190° schmolzen. Alle diese Präparate gaben mit einem Vergleichspräparat von α -Amyrin vom Smp. 178—180° gemischt keine Schmelzpunktsdepression, wohl dagegen mit β -Amyrin (vom Smp. 188—192°). Dass mindestens als wesentlicher Bestandteil des bei der Reduktion entstandenen Gemisches α -Amyrin anwesend sein muss, folgt zwingend aus der Leichtigkeit, mit der aus einem bei 186—188° schmelzenden Anteil reines α -Amyrin-acetat und aus einem solchen vom Smp. 178° reines α -Amyrin-benzoat zu erhalten war. Bei der katalytischen Hydrierung von Keto- α -amyrin-acetat wurde gleichfalls reines α -Amyrin-acetat (vom Smp. 225°) gebildet. In einer kleinen Tabelle folgen Schmelzpunkte und spezifische Drehungen (in Benzol) unserer eben erwähnten neuen Präparate und vergleichsweise die von zwei Präparaten von α -Amyrin, die durch Verseifung des ausgehend von Elemiharz hergestellten reinsten α -Amyrin-benzoats (Smp. 195°) und α -Amyrin-acetats (Smp. 225°) bereitet worden waren.

Präparat (von Hydrierung)	186—188°	[+ 89°]	α -Amyrin (aus Acetat)	178—180°	[+ 89°]
			„ (aus Benzoat)	178—182°	[+ 88°]
Acetat	225—226°	[+ 74°]	α -Amyrin-acetat	225—226°	[+ 77°]
Benzoat	195—196°	[+ 93°]	α -Amyrin-benzoat	194—195°	[+ 94°]

Die Angaben des Schmelzpunktes für α -Amyrin schwanken in der Literatur zwischen etwa 176° und 186°, während für sein Acetat und Benzoat übereinstimmend die gleichen¹⁾ Schmelzpunkte wie in der obigen Tabelle angegeben werden. Es ist noch ungewiss, worauf

¹⁾ Abweichungen von nur etwa 3—4° können bei solchen Betrachtungen vernachlässigt werden, da sie kaum über die Fehlergrenzen hinausgehen.

die Schwankungen des Schmelzpunktes verschiedener Präparate des α -Amyrins beruhen.

Wir hatten in unserer letzten Abhandlung¹⁾ über Amyrin Formel II für eines der Amyrine benützt, wobei betont wurde, dass wohl das Kohlenstoffgerüst und die Lage des Hydroxyls als sehr wahrscheinlich betrachtet werden können²⁾, während man über die Lage der Doppelbindung im α - oder β -Amyrin nicht genau unterrichtet ist. *Spring* und *Vickerstaff* zogen schon aus der Bildung eines α, β -ungesättigten Ketons aus α -Amyrin den Schluss, dass in diesem Triterpenalkohol neben der Doppelbindung eine Methylengruppe vorhanden sein muss. Für α -Amyrin wäre also die Formel II und für das Keto- α -amyrin Formel III möglich.

Eine andere Tatsache würde aber dafür sprechen, dass Formel II eher für β -Amyrin in Betracht gezogen werden könnte. *Beynon*, *Heilbron* und *Spring*³⁾ isolierten als Naturprodukt ein tetracyclisches Isomeres der Amyrine, das Basseol, das leicht zu β -Amyrin cyclisiert werden konnte. Da im Basseol eine Seitenkette mit einer doppelt gebundenen Methylengruppe anwesend sein muss, so käme für den neuen Triterpenalkohol Formel IV in Betracht, falls II β -Amyrin vorstellt, es sei denn, dass bei dieser Cyclisierung die Doppelbindung aus der Stellung wie in II in die Nachbarstellung wandert (wie in V). In diesem Falle könnte sich beispielsweise aber V (β -Amyrin) auch aus einem hydrierten Dinaphtylderivat (Basseol) mit einer Vinyl-Seitenkette (VI) bilden.

Zur Kenntnis der Eigenschaften der α, β -ungesättigten Ketogruppe.

Man ist gewohnt, in der α, β -ungesättigten Ketogruppe eine der reaktionsfähigsten und zu den mannigfaltigsten Umsetzungen neigenden Gruppierungen in der organischen Chemie zu sehen. Besonders charakteristisch ist die in vielen Fällen eintretende Addition anderer Molekel an die Kohlenstoffdoppelbindung, die sich sonst nur an die Ketogruppe anlagern. Im Falle des Wasserstoffs geht die Addition so ausschliesslich an die Doppelbindung, dass eine Hydrierung der Ketogruppe ohne Angriff der Doppelbindung bei α, β -ungesättigten Ketoverbindungen erst vor kaum 10 Jahren gelungen ist, als in den Aluminiumalkoholaten ein Reagenz erkannt wurde, das die Übertragung der Wasserstoffatome der Alkoholgruppe des Alkoholats ausschliesslich auf die Ketogruppe erlaubt. Man lernte in den letzten Jahren in den Δ^4 -ungesättigten 3-Ketoverbindungen der Steroide zwar eine α, β -ungesättigte Ketogruppierung kennen, die eine Doppelbindung mit abgeschwächter Additionsfähigkeit enthält, die z. B. mit Oxydationsmitteln nur relativ träge reagiert, sich aber doch bei der Hydrierung „normal“ wie die gewöhnliche α, β -ungesättigte Ketogruppe verhält.

¹⁾ Helv. 20, 791 (1937).

²⁾ Vgl. auch Helv. 20, 1155 (1937)

³⁾ Soc. 1937, 989.

Eine gewisse Maskierung der α, β -ständigen Doppelbindung neben der Ketogruppe äusserte sich bei der schon lange bekannten Tatsache, dass solche Verbindungen keine Gelbfärbung geben mit Tetranitromethan¹⁾. Nun sind in dieser Arbeit α, β -ungesättigte Ketoverbindungen²⁾ der Triterpenreihe bekannt geworden, die in ihren Eigenschaften, besonders bei der Hydrierung, völlig von den einfachen Analogen abweichen. Wird doch bei dem Keto- α -amyryn und der Glycyrrhetinsäure die Ketogruppe reaktiv vollständig entfernt, ohne Absättigung der Kohlenstoffdoppelbindung. Bei den mit Oleanolsäure in genetischer Beziehung stehenden Triterpenverbindungen³⁾ ist die Lage der Doppelbindung wie in Formel I mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit aufgeklärt. Gerade bei den Amyrynen und der Glycyrrhetinsäure sind dagegen noch keine festen Anhaltspunkte über die Lage der Doppelbindung bekannt. Aber auch bei diesen Verbindungen, deren Doppelbindung mindestens so reaktions-träge ist wie die der Oleanolsäure-Reihe, hat die vorläufige Annahme der Lage der Doppelbindung wie in Formel II oder V etwas Bestechendes für sich, da der Ring C räumlich durch die anderen Ringe eingehüllt und so die funktionellen Gruppen daselbst über das übliche Mass hinaus reaktionsträge sein können.

Experimenteller Teil⁴⁾.

Katalytische Hydrierung des Glycyrrhetinsäure-methylesters.

0,1 g Ester wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit dem Katalysator, der aus 80 mg Platinoxid durch Reduktion erhalten worden war, in der Kälte hydriert, wobei innert 5 Stunden 2 Mol Wasserstoff verbraucht wurden. Ein Teil des Hydrierungsproduktes war aus der Lösung ausgefallen, man brachte es durch Erwärmen wieder in Lösung und filtrierte vom Platin ab. Aus der eingeeengten Lösung fielen farblose Krystalle aus, die aus einem Gemische von Dioxan, Methanol und Chloroform durch teilweises Verdunsten umkrystallisiert wurden. Zur Analyse wurde das Produkt bei 180° (0,02 mm) sublimiert. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan in Chloroform eine Gelbfärbung und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 248°.

4,489 mg Subst. gaben 13,00 mg CO₂ und 4,26 mg H₂O

17,6 mg Subst. wurden 22 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wonach kein Laugeverbrauch zu konstatieren war.

¹⁾ Werner, B. **42**, 4324 (1909), Ostromisslensky, J. pr. [2] **84**, 489 (1911), Ruzicka, Huysen, Pfeiffer und Seidel, A. **471**, 21 (1929).

²⁾ Die anfängliche Betrachtung derselben als gesättigte Oxyde erinnert an den Fall des „Mesityloxydes“, wo ein α, β -ungesättigtes Keton als Oxyd bezeichnet wurde, allerdings zu einer Zeit, als noch keine Ketonreagenzien bekannt waren. Man hat in beiden Fällen nicht sofort erkannt, dass es sich um Ketone handelt.

³⁾ Vgl. darüber Helv. **20**, 301 (1937).

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

18,6 mg Subst. wurden 48 Stunden mit 1,0-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wonach 0,140 cm³ 0,01-n. Lauge verbraucht worden waren.

C ₃₁ H ₅₀ O ₃	Ber. C 79,07	H 10,71%	Äquiv.-Gew. 470,4
	Gef. „ 78,98	„ 10,62%	„ „ 1330

$[\alpha]_D = +108^\circ$ (in Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 1,03$, $\alpha = +1,11^\circ$)

Der Desoxo-glycyrrhetinsäure-methylester ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigester und Dioxan, sehr schwer in Methanol. Versuche, die Hydrierung in der Hitze auszuführen, lieferten das gleiche Produkt.

Herstellung des Acetyl-desoxo-glycyrrhetinsäure-methylesters.

Durch Acetylierung. Durch 2-stündiges Erwärmen von 0,1 g Desoxo-glycyrrhetinsäure-methylester mit 5 cm³ Acetanhydrid und nachheriges Eindampfen im Vakuum, wird ein gelbes Pulver erhalten, welches man mit Tierkohle entfärbte und aus Methanol dreimal umkrystallisierte, wonach man bei 266—267° schmelzende farblose Krystalle erhielt. In Chloroform gelöst, zeigt die Substanz auf Zusatz von Tetranitromethan eine gelbe Färbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Die Einführung der Acetylgruppe setzt die Löslichkeit in allen Solventien bedeutend herab.

3,845 mg Subst. gaben 10,89 mg CO₂ und 3,55 mg H₂O

7,88 mg Subst. wurden 22 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wobei 0,124 cm³ 0,01-n. Lauge verbraucht worden waren.

C ₃₃ H ₅₂ O ₄	Ber. C 77,27	H 10,23%	Äquiv.-Gew. 512,4
	Gef. „ 77,24	„ 10,33%	„ „ 635

$[\alpha]_D = +120^\circ$ (Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 0,752$, $\alpha = +0,90^\circ$)

Durch Hydrierung. Die Hydrierung von Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester verläuft sehr langsam. 0,1 g Substanz brauchten zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff 48 Stunden. Das auf diesem Weg bereitete und genau wie oben gereinigte Produkt ist identisch mit dem durch Acetylierung von Desoxo-glycyrrhetinsäure-methylester erhaltenen Präparat. Es schmilzt bei 265—266°; ebenso die Mischprobe.

3,589 mg Subst. gaben 10,14 mg CO₂ und 3,18 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₂ O ₄	Ber. C 77,27	H 10,23%
	Gef. „ 77,05	„ 9,90%

Katalytische Hydrierung der Glycyrrhetinsäure.

80 mg Platinoxid wurden in einigen Tropfen Eisessig aufgeschlämmt und mit Wasserstoff reduziert. Zu der Platinsuspension wurden 0,13 g Glycyrrhetinsäure, gelöst in 5 cm³ Eisessig gegeben und in der Kälte hydriert. Die gebildete Desoxo-glycyrrhetinsäure fiel teilweise aus. Nach 6-stündigem Schütteln waren 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Durch Zusatz von mehr Eisessig und Erhitzen wurden alle Krystalle in Lösung gebracht. Nachdem das Platin abfiltriert worden war, wurde im Vakuum eingedampft und erkalten gelassen. Dabei schied sich die Desoxo-glycyrrhetinsäure in feiner Krystall-

form ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz die Substanz bei 330°. Zur Analyse wurde 30 Stunden über Ätzkali und Phosphorpenoxyd bei 150° im Hochvakuum getrocknet. Die Desoxo-glycyrrhetinsäure ist in Methanol, Äthanol und Eisessig ziemlich schwer löslich, leichtlöslich in Chloroform. Sie gibt mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung.

3,831; 4,387 mg Subst. gaben 11,11; 12,67 mg CO₂ und 3,69; 4,30 mg H₂O

C ₃₀ H ₁₈ O ₃	Ber. C 78,88	H 10,60%
Gef. „	79,08; 78,77	„ 10,76; 10,96%

[α]_D = + 148° (Chloroform, l = 1 dm, c = 0,473, α = + 0,70°)

Veresterung. Die Desoxo-säure wurde über Nacht mit einer ätherischen Diazomethanlösung stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde genau gleich gereinigt, wie oben für das durch katalytische Hydrierung bereitete Präparat beschrieben ist. Smp. und Mischprobe 247°.

3,466 mg Subst. gaben 10,05 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O

C ₃₁ H ₅₀ O ₃	Ber. C 79,07	H 10,71%
Gef. „	79,07	„ 10,52%

Katalytische Hydrierung von Keto- α -myrin-acetat.

Die Hydrierung von Keto- α -myrin-acetat¹⁾ (0,5 g) in Gegenwart von Platinoxid (0,1 g) wurde wegen der Schwerlöslichkeit in Eisessig (40 cm³) bei einer Temperatur von ca. 60° vorgenommen. Erst nach 24 Stunden war 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Hier wurde die Hydrierung abgebrochen und die Eisessiglösung heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich eine kleine Menge Krystalle ab, die filtriert wurden und bei 225—226° schmolzen. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand begann unscharf bei 215° zu schmelzen und war erst bei 235° klar. Durch Krystallisieren nach der Dreiecksmethode konnte neben unscharfschmelzenden Krystallfraktionen in geringer Ausbeute eine weitere Menge des schon oben erwähnten bei 225—226° schmelzenden Produktes isoliert werden. Dasselbe gab eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und im Gemisch mit einem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Präparat von α -Myrin-acetat trat keine Depression des Schmelzpunktes auf.

Katalytische Hydrierung von Keto- α -myrin.

Die Verseifung von Keto- α -myrin-acetat zu Keto- α -myrin geschah nach der Vorschrift von *Vesterberg*²⁾. Umkrystallisiert wurde aus Ligroin³⁾ (Sdp. 80—120°). Man erhielt so gut ausgebildete derbe Krystalle, die nach dem Trocknen bei 206—208° schmolzen.

Bei einem Hydrierungsversuch in alkoholischer Lösung wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Es wurde daher in Eisessiglösung gearbeitet.

¹⁾ *Vesterberg*, l. c.

²⁾ Nach *Vesterberg*, B. 24, 3836 (1891).

³⁾ Dieses Lösungsmittel ist zweckmässiger als das von *Vesterberg* angewandte Gemisch von Benzol-Petroläther.

480 mg Keto- α -amyrin wurden in 1 cm³ Eisessig gelöst und zu 200 mg vorreduziertem Platinoxid in 2 cm³ Eisessig zugefügt. Zuerst wurden alle 10 Minuten gleichmässig 2,5 cm³ Wasserstoff aufgenommen, dann nur noch 0,5 cm³. Nach der Aufnahme von 10,5 cm³ Wasserstoff fügte man 100 mg frisches Platinoxid und 1 cm³ Eisessig zu und hydrierte 1 Tag weiter, wonach sich im Kolben ein voluminöser Niederschlag ausgeschieden hatte. Im ganzen waren ca. 1,6 Mol Wasserstoff aufgenommen worden. Es wurden noch 3 cm³ Eisessig zugefügt und die Hydrierung bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme weitergeführt. Es gelang so 2 Mol Wasserstoff einzuführen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von Chloroform gelöst, vom Platin abfiltriert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt weisse filzige Nadeln, die bei 180—186° schmolzen. Nach etwa 20-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin (Sdp. 80—120°) erhielt man in geringer Ausbeute ein bei 190—190,5° schmelzendes Produkt, das gemischt mit β -Amyrin eine Schmelzpunktdepression von 15° gab, mit α -Amyrin dagegen keine.

4,345 mg Subst. gaben 13,38 mg CO₂ und 4,50 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,43 H 11,79%
 Gef. „ 84,00 „ 11,59%

Aus den Mutterlaugen erhielt man ausschliesslich tiefer und unscharf schmelzende Fraktionen. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen waren 190—190,5°, 186—188°, 178—186°, 173—182°.

Aus der Fraktion vom Smp. 186—188° wurde das Acetat bereitet, das aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert sofort scharf und konstant bei 225—226° schmolz, und mit α -Amyrin-acetat keine Schmelzpunktdepression gab.

$[\alpha]_D = +74^\circ$ (Benzol, $l = 1$ dm, $c = 0,918$, $\alpha = 0,68^\circ$)

Aus der Fraktion 178—186° wurde das Benzoat bereitet, das aus Aceton umkrystallisiert bei 195—196° schmolz und mit α -Amyrin-benzoat keine Depression des Schmelzpunktes gab.

$[\alpha]_D = +93^\circ$ (Benzol, $l = 1$ dm, $c = 1,92$, $\alpha = 1,73^\circ$)

Es wurden noch die Drehungen der bei 186—188° schmelzenden Hydrierungsfraktion und zweier aus reinstem Benzoat und Acetat durch Verseifung dargestellter Präparate von α -Amyrin bestimmt:

α -Amyrin aus reinstem Benzoat, Smp. 178—180: $[\alpha]_D = +89^\circ$ (Benzol, $c = 0,75$)

α -Amyrin aus reinstem Acetat, Smp. 178—182°: $[\alpha]_D = +88^\circ$ (Benzol, $c = 0,75$)

Fraktion vom Smp. 186—188°: $[\alpha]_D = +89^\circ$ (Benzol, $c = 0,70$)

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Privatdozent Dr. M. Furter) grösstenteils von Hrn. Dr. H. Gysel ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.