

Stoff	k
Methanol	7,5
Äthanol	11,0
Propanol	16,4
n-Butanol	25,9
Amylalkohol	31,9

Die graphische Darstellung zeigt, wie das zu erwarten ist, dass die Werte mit steigender Kohlenstoffzahl regelmässig zunehmen (vgl. Fig. 3). Die Reihe kann theoretisch mit der Kohlenstoffzahl 0 begonnen werden, d. h. mit Wasser. Für die Lösung von Wasser in Wasser sind keine Unterschiede zwischen beiden Komponenten vorhanden; sie destillieren beide gleich. Das Verhältnis in der Flüssigkeit und im Dampf ist also dasselbe, und damit wird

$$\frac{x}{A} = \frac{Q-v}{Q}$$

woraus sich für k der Wert 1 ergibt. Die Kurve verläuft auch tatsächlich durch den Punkt $k = 1$ für $C = 0$.

Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Zürich.

157. Zur Kenntnis der Triterpene

(40. Mitteilung)¹⁾

Über ein saures Oxydationsprodukt von Estern des Lupeols

von L. Ruzicka, H. Schellenberg und G. Rosenkranz.

(2. IX. 38.)

Vor kurzer Zeit haben wir über die endgültige Festlegung der Bruttoformel des Lupeols ($C_{30}H_{50}O$) sowie über die Resultate der Dehydrierung berichtet²⁾. Hier teilen wir einige Beobachtungen über die Oxydation von Estern des Lupeols mit Chromtrioxyd mit.

Heilbron, Kennedy und *Spring*³⁾ untersuchten das bei der Oxydation von Lupeol-acetat $C_{32}H_{52}O_2$ mit Chromtrioxyd in Eisessig in der Hitze entstehende neutrale Produkt und isolierten daraus ein bei 260—262° schmelzendes Keto-acetat $C_{32}H_{52}O_3$, das auch beim Ozonisieren des Lupeol-acetats entstand. Wir führten die gleiche Oxydation unter Anwendung von Chromtrioxyd nur unter wenig abweichenden Bedingungen aus, und erhielten dabei ebenfalls ein

¹⁾ 39. Mitt. Helv. **21**, 1371 (1938).

²⁾ Helv. **20**, 1564 (1937).

³⁾ Soc. **1938**, 329.

neutrales Produkt, das beim Umkrystallisieren Präparate lieferte, die zwischen 266 und 272^o schmolzen, also aus Gemischen bestanden und das eben erwähnte Keto-acetat als Bestandteil enthielten. Leichter zu reinigen war der saure Anteil dieser Oxydation, der als Nebenprodukt gebildet wird, und den schon *Cohen*¹⁾ beschrieben hatte. Die von diesem Autor mitgeteilten Analysenwerte sind aber so schwankend, dass sich daraus keine genauere Bruttoformel berechnen lässt; die Titration der Säure ergab, dass eine Monocarbonsäure vorliegt, der annähernd noch die gleiche C-Zahl oder nur 1—2 C-Atome weniger zukommen könnte als dem Lupeol-acetat.

Wir haben sowohl aus dem Acetat wie auch aus dem Benzoat des Lupeols die Monocarbonsäuren hergestellt und dieselben mit Diazomethan verestert. Durch alkalische Verseifung wurde auch die acetylfreie Säure bereitet. Alle Analysenresultate liegen zwischen denen, die der Bruttoformel C₃₀H₄₈O₃ oder C₃₀H₅₀O₃ für die acetylfreie unveresterte Säure entsprechen²⁾. Der Methylester der acetylierten Säure sowie die Acetylsäure selbst gaben mit Tetranitromethan keine Färbung, was allerdings das Vorliegen einer α, β -ungesättigten Säure nicht mit Sicherheit ausschliesst. Das Absorptionsspektrum spricht freilich eindeutig gegen eine solche Gruppierung, da nur eine Endabsorption bei 2350 Å (log $\epsilon = 2,0$) festgestellt werden konnte. Mit Essigsäure-anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure geben die Präparate eine intensive Violettfärbung, wonach also eine Doppelbindung vorhanden sein könnte, die mit dem Carboxyl nicht konjugiert ist. Aber auch die Anwesenheit einer derartigen Doppelbindung scheint ausgeschlossen zu sein, da sich die Säure und der Ester in Eisessig-Essigester-Lösung in Gegenwart von Platinoxyd-Katalysator nicht hydrieren lassen; der Ester verbrauchte bei 4-tägigem Stehen mit Phthalomonopersäure in Äther keinen Sauerstoff. Das Lupeol lässt sich dagegen leicht hydrieren³⁾, enthält also eine Doppelbindung. Unter Zugrundelegung der Feststellung einer semicyclischen Lage dieser Doppelbindung durch *Heilbron*, *Kennedy* und *Spring* wird man annehmen müssen, dass das C-Atom der CH₂-Gruppe bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in ein Carboxyl umgewandelt worden ist. Danach müsste der Monocarbonsäure die H-reichere Formel C₃₀H₅₀O₃ zukommen oder aber C₂₉H₄₈O₃ im Falle der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms.

Experimenteller Teil⁴⁾

Oxydation von Lupeol-acetat mit Chromtrioxyd.

2 g Lupeol-acetat vom Smp. 214^o wurden in 100 cm³ Eisessig in der Wärme gelöst. Man liess dazu eine Lösung von 2 g Chromtrioxyd

¹⁾ R. **28**, 349 (1909).

²⁾ Es kämen auch die an CH₂ ärmeren Formeln in Betracht.

³⁾ *Ruzicka*, *Huyser*, *Pfeiffer* und *Seidel*, A. **471**, 38 (1929).

⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

in 50 cm³ Eisessig und 1 cm³ Wasser innert 1 Stunde in der Siedehitze zutropfen. Die Oxydationsprodukte wurden durch Versetzen mit Wasser ausgefällt und filtriert. Das abfiltrierte Gemisch wurde durch Schütteln mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Anteile getrennt.

Die Sodalösung enthielt ein schwerlösliches Natriumsalz in Suspension, das abfiltriert wurde. Die Säure wurde durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Es hatten sich anfangs Blättchen abgeschieden, die nach 3-maligem Umkrystallisieren bei 287° zu sintern beginnen und bei 295—297° unter Zersetzung schmolzen. Nach weiterem Umkrystallisieren verwandelten sich die Blättchen plötzlich in ein feinkrystallinisches Pulver von unverändertem Schmelzpunkt. Im Schmelzpunktsröhrchen, das im Hochvakuum zugeschmolzen war, zeigt die Substanz einen scharfen Smp. von 302—303°. Analysiert wurden zwei Präparate von verschiedenen Darstellungen.

Präparat a: 3,706; 3,855; 3,826 mg Subst. gaben 10,44; 10,85; 10,747 mg CO₂ und 3,50; 3,56; 3,574 mg H₂O

Präparat b: 3,739; 3,748 mg Subst. gaben 10,527; 10,540 mg CO₂ und 3,414; 3,456 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₀ O ₄	Ber. C 77,03	H 10,11%
C ₃₂ H ₅₂ O ₄	Ber. „ 76,74	„ 10,47%
C ₃₁ H ₅₀ O ₄	Ber. „ 76,47	„ 10,57%
	a: Gef. „ 76,82; 76,75; 76,60	„ 10,57; 10,33; 10,45%
	b: Gef. „ 76,78; 76,69	„ 10,22; 10,32%

Methylester. 100 mg der Säure wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung wurde der Ester aus Essigester umkrystallisiert. Die erhaltenen Blättchen schmolzen bei 260—262° (bzw. 262—264° im Hochvakuum). Analysiert wurden zwei Präparate, die von den oben erwähnten Präparaten *a* und *b* der Säure herrührten.

Präparat a: 3,874; 3,777; 3,831 mg Subst. gaben 10,969; 10,692; 10,83 mg CO₂ und 3,670; 3,623; 3,64 mg H₂O

Präparat b: 3,703; 3,720 mg Subst. gaben 10,458; 10,500 mg CO₂ und 3,413; 3,462 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₂ O ₄	Ber. C 77,29	H 10,23%
C ₃₃ H ₅₄ O ₄	Ber. „ 76,98	„ 10,58%
C ₃₂ H ₅₂ O ₄	Ber. „ 76,74	„ 10,47%
	a: Gef. „ 77,21; 77,20; 77,09	„ 10,60; 10,73; 10,63%
	b: Gef. „ 77,01; 76,93	„ 10,31; 10,41%

20,542 mg Subst. verbrauchten bei 40-stünd. Kochen mit 1,0-n. alkoholischer Kalilauge 0,753 cm³ Lauge.

C₃₂H₅₄O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 257,2 Gef. 272,8

Verseifung des Acetylestere. Zur präparativen Verseifung kochte man die Substanz mit 2-n. alkohol. Kalilauge. Beim Erkalten fiel das Kaliumsalz nadelförmig aus. Nach dem Verdünnen mit

Wasser wurde mit Salzsäure und Äther geschüttelt. Das in Äther gelöste Produkt wurde mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, wonach es im evakuierten Schmelzpunktröhrchen bei 291—292° (ohne Zersetzung) schmolz. Es liegt die Oxysäure vor.

3,332 mg Subst. gaben 9,59 mg CO ₂ und 3,25 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. C 78,86	H 10,53%
C ₃₀ H ₅₀ O ₃	Ber. „ 78,52	„ 10,99%
C ₂₉ H ₄₈ O ₃	Ber. „ 78,30	„ 10,89%
	Gef. „ 78,49	„ 10,92%

Oxydation von Lupeol-benzoat mit Chromtrioxyd.

Der Versuch wurde genau nach der eben beschriebenen Vorschrift ausgeführt. Aus 1 g Benzoat erhielt man 0,8 g des Gemisches der Oxydationsprodukte und daraus 0,2 g krystallisierte Säuren, die aus Alkohol-Äther umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt im Hochvakuumröhrchen liegt bei 328—329°.

3,730; 3,684 mg Subst. gaben 10,826; 10,681 mg CO ₂ und 3,179; 3,094 mg H ₂ O		
C ₃₇ H ₅₂ O ₄	Ber. C 79,23	H 9,35%
C ₃₇ H ₅₄ O ₄	Ber. „ 78,96	„ 9,67%
C ₃₆ H ₅₂ O ₄	Ber. „ 78,77	„ 9,55%
	Gef. „ 79,15; 79,06	„ 9,54; 9,40%

Der mit Diazomethan bereitete *Methylester* dieser Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 273°.

1,850 mg Subst. gaben 5,34 mg CO ₂ und 1,58 mg H ₂ O		
C ₃₈ H ₅₆ O ₄	Ber. C 79,11	H 9,80%
C ₃₇ H ₅₄ O ₄	Ber. „ 78,96	„ 9,67%
	Gef. „ 78,71	„ 9,56%

Die Mikroanalysen sind in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furler) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der E. T. H., Zürich.

158. Über Steroide und Sexualhormone

(45. Mitteilung)¹⁾.

Hydrierung des Equilenins zu nichtphenolischen Produkten

von L. Ruzicka, Paul Müller und E. Mörgeli.

(2. IX. 38.)

Nach der gelungenen Herstellung von männlichen Sexualhormonen durch Abbau der Seitenkette bei acetylierten Sterinderivaten²⁾ hatten wir uns die Frage vorgelegt, ob sich auf einem analogen Wege nicht auch oestrogene Verbindungen, insbesondere

¹⁾ 44. Mitteilung Helv. **21**, 866 (1938).

²⁾ Helv. **17**, 1389, 1935 (1934), vgl. besonders 1402.