

## 92. Zur Kenntnis der Triterpene.

(46. Mitteilung <sup>1)</sup>).Ketoderivate und Oxyde der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrinreihe

von L. Ruzicka, Géza Müller und H. Schellenberg.

(31. III. 39.)

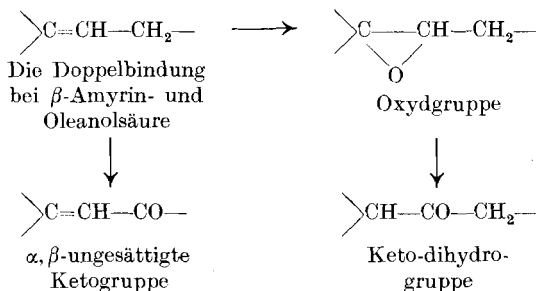
Bei der Oxydation des Acetats<sup>2)</sup> oder Benzoats<sup>3)</sup> des  $\alpha$ -Amyrins mit Chromtrioxyd in kochender Eisessiglösung wird das der Doppelbindung benachbarte Methylen zu einer Ketogruppe oxydiert. Die so entstehenden Stoffe, Keto-acetat bzw. Keto-benzoat, geben bei der Verseifung das gleiche Keto- $\alpha$ -amyrin<sup>3)</sup><sup>4)</sup> C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Das Vorliegen einer  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketogruppe in dieser Verbindung wurde von *Spring* und *Vickerstaff*<sup>3)</sup> auf Grund des Absorptionsspektrums gefolgert, da in alkoholischer Lösung ein Maximum bei 2500 Å (log  $\epsilon$  = 4,08) festgestellt worden ist.

Die Oxydation des  $\beta$ -Amyrin-benzoats verläuft nach *Beynon*, *Sharples* und *Spring*<sup>5)</sup> analog; es entsteht ein Keto-benzoat (Smp. 265<sup>0</sup>), welches nach diesen Autoren beim Verseifen ein Keto- $\beta$ -amyrin<sup>4)</sup> vom Smp. 175<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D = +113^0$  (Chloroform) liefert. Das daraus durch Acetylieren hergestellte Keto-acetat schmilzt bei 260—261<sup>0</sup> und zeigt  $[\alpha]_D = +158^0$  (Chloroform); das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum des Acetats weist ein Maximum auf bei 2450 Å (log  $\epsilon$  = 4,14).

Merkwürdigerweise zeigt das  $\beta$ -Amyrin-acetat nach den gleichen Autoren bei der Oxydation mit Chromtrioxyd ein ganz anderes Verhalten als das Benzoat. Es wird dabei die Isolierung der gleichen Verbindung C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> vom Smp. 292<sup>0</sup> beschrieben, die von *Rollet* und *Bratke*<sup>6)</sup> aus  $\beta$ -Amyrin mit Perschwefelsäure in Eisessig erhalten worden war, ferner von *Spring*<sup>7)</sup> aus  $\beta$ -Amyrin-acetat mit Wasserstoffperoxyd und schliesslich von *Spring* und *Vickerstaff* aus  $\beta$ -Amyrin-acetat mit Benzopersäure bereitet wurde. Die letzteren Autoren bezeichneten diese Verbindung daher als  $\beta$ -Amyrin-acetat-oxyd; beim Verseifen wurde daraus das als  $\beta$ -Amyrin-oxyd bezeichnete Produkt vom Smp. 201—2<sup>0</sup> (bzw. 215<sup>0</sup>)<sup>8)</sup> erhalten. Dieses „Oxyd des  $\beta$ -Amyrins“ war schon früher von *Ruzicka*, *Silbermann* und *Pieth*<sup>9)</sup> aus  $\beta$ -Amyrin und Benzopersäure hergestellt worden.

<sup>1)</sup> 45. Mitteilung Helv. **22**, 350 (1939).<sup>2)</sup> *Vesterberg*, B. **24**, 3838 (1891); *Spring* und *Vickerstaff*, Soc. **1937**, 249.<sup>3)</sup> *Spring* und *Vickerstaff*, l. c.<sup>4)</sup> Wegen der Bezeichnung vgl. *Ruzicka*, *Schellenberg* und *Goldberg*, Helv. **20**, 791 (1937). <sup>5)</sup> Soc. **1938**, 1233. <sup>6)</sup> M. **43**, 685 (1922). <sup>7)</sup> Soc. **1933**, 1345.<sup>8)</sup> *Beynon*, *Sharples* und *Spring* geben diesen höheren Schmelzpunkt an.<sup>9)</sup> Helv. **15**, 1287 (1932).

Wir wiederholten die Oxydation des  $\beta$ -Amyrin-acetats und Benzozats mit Chromtrioxyd, möglichst unter Einhaltung der von *Beynon*, *Sharples* und *Spring* angegebenen Einzelheiten, und kamen dabei teilweise zu anderen Resultaten. Die beiden Ester verhielten sich ganz analog wie oben für das Acetat und Benzoat des  $\alpha$ -Amyrins vermerkt wurde. Wir erhielten Verbindungen, die man als Keto- $\beta$ -amyrin-acetat (Smp. 264—265°), bzw. Benzoat (Smp. 262—263°) bezeichnen muss. Durch alkalische Verseifung wurde in beiden Fällen das bei 230—231° schmelzende Keto- $\beta$ -amyrin (mit  $[\alpha]_D = +102^\circ$  in Chloroform) erhalten, welches nach dem Spektrum ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton vorstellt (Maximum bei 2450 Å,  $\log \epsilon = 4,05$ ). Auffallend und vorläufig nicht erklärlich ist dabei die Abweichung der Schmelzpunkte des von *Beynon*, *Sharples* und *Spring* und des von uns erhaltenen Keto- $\beta$ -amyrins, trotz der guten Übereinstimmung der beiderseitigen Schmelzpunkte fürs Keto- $\beta$ -benzoat und Acetat. Da *Beynon*, *Sharples* und *Spring* bei der Verseifung des Keto-benzozats länger (20 Stunden) mit Alkali gekocht hatten als wir (2 Stunden), untersuchten wir den Einfluss lange andauernden Kochens mit Alkali auf Keto- $\beta$ -amyrin. Nach 50-stündigem Kochen wurde ein Smp. von 247—248° und  $[\alpha]_D = +81^\circ$  erreicht, also Änderungen, die in umgekehrter Richtung gehen als die eben erwähnten Differenzen. Die letztere Verbindung zeigt gleichfalls das Spektrum eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons, gibt aber bei der Mischprobe mit dem Präparat vom Smp. 230—231° eine Schmelzpunktserniedrigung.



Wir haben daher auch das sogenannte „ $\beta$ -Amyrin-oxyd“ und sein Acetat einer näheren Untersuchung unterzogen. Das nach *Spring* mit Wasserstoffperoxyd aus  $\beta$ -Amyrin-acetat hergestellte Acetat (Smp. 292—293°) zeigte in Chloroformlösung ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 2900 Å ( $\log \epsilon = 1,45$ ) und das daraus durch Verseifung mit alkoholischer Lauge bereitete „ $\beta$ -Amyrin-oxyd“, für welches wir den Smp. 207—208° feststellten<sup>1)</sup>, ergab ein Maximum bei 2800 Å ( $\log \epsilon = 1,6$ ). Es sollte also danach in diesen Verbindungen eine gesättigte Ketogruppe vorliegen, entstanden durch Um-

<sup>1)</sup> Wir stellten diesen korr. Schmelzpunkt sowohl bei dem mit Persäure wie auch bei dem mit Wasserstoffperoxyd bereiteten Präparat fest.

lagerung des vielleicht primär gebildeten Oxyds zum isomeren Keton. Das „ $\beta$ -Amyrin-oxyd“ wäre als „Keto-dihydro- $\beta$ -amyrin“<sup>1)</sup> zu bezeichnen, entsprechend der analogen Verbindung in der Oleanolsäure-Reihe, dem aus Acetyl-oleanolsäure-methylester mit Wasserstoffperoxyd entstehenden Methylester der Keto-dihydro-acetyl-oleanolsäure<sup>2)</sup>. In keiner dieser Verbindungen gibt die durch das Spektrum angedeutete Ketogruppe eines der üblichen Ketonderivate.

Trotzdem das aus  $\beta$ -Amyrin mit Benzopersäure bereitete Produkt nach der Mischprobe mit dem eben besprochenen Keto-dihydro- $\beta$ -amyrin identisch ist, haben wir zur Kontrolle auch von einem mit Persäure bereiteten Präparat das Spektrum bestimmt; es zeigt in der Tat ein Maximum bei 2900 Å ( $\log \epsilon = 1,4$ ).

Bemerkenswert ist der Unterschied im Verhalten des  $\beta$ -Amyrins und des Acetyl-oleanolsäure-methylesters gegen Benzopersäure, da in letzterem Fall das entstehende Oxyd beständig ist und in seinem Absorptionsspektrum die Ketonbande fehlt<sup>3)</sup>. Es war ferner in Erwägung zu ziehen, dass auch andere der früher von uns hergestellten Umsetzungsprodukte aus der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Amyrinreihe mit Benzopersäure<sup>4)</sup> gleichfalls Ketogruppen enthalten könnten. Wir bestimmten zur Kontrolle Absorptionsspektren einiger der in Betracht kommenden Verbindungen, sowie vergleichsweise des  $\alpha$ -Cholesten-oxyds<sup>5)</sup>. In Figur A sind die Absorptionskurven aus der  $\beta$ -Amyrinreihe eingetragen. Kurve 1 entspricht dem  $\beta$ -Amyrilen-dioxyd und Kurve 2 dem  $\beta$ -Hydro-amyrilen-oxyd. Beide zeigen eine Absorption bei ungefähr 2800—2900 Å ( $\log \epsilon =$  ungefähr 1,4—1,5). Da das  $\alpha$ -Amyrin selbst mit Benzopersäure nicht reagiert<sup>6)</sup>, wurden die Spektren der beiden  $\alpha$ -Amyrilen-oxyde aufgenommen (Fig. B), bei denen sich also die Oxydgruppe im Ringe A befinden muss. Kurve 2 und 3 (zwischen 2800—2500 Å) entsprechen dem Oxyd vom Smp. 173° (die erstere in Alkohol und die letztere in Chloroform), Kurve 3 stellt das Absorptionsspektrum (in Alkohol) des Oxyds vom Smp. 133° dar. Alle diese Kurven zeigen ebensowenig wie Kurve 4 (Spektrum des  $\alpha$ -Cholesten-oxyds) die der Ketogruppe entsprechende Bande<sup>7)</sup>. Als vorläufiges

<sup>1)</sup> *Picard, Sharples und Spring* erwähnen in einer kürzlich erschienenen Notiz in *Chemistry and Industry* **58**, 58 (1939), ohne Angabe von irgendwelchen Gründen, dass sie im „ $\beta$ -Amyrin-oxyd“ das Vorliegen einer gesättigten Ketogruppe nachweisen konnten.

<sup>2)</sup> *Ruzicka und Cohen*, *Helv.* **20**, 804 (1937).

<sup>3)</sup> Vgl. Kurve C in Fig. 1, *Helv.* **20**, 806 (1937).

<sup>4)</sup> *Ruzicka, Silbermann und Furter*, *Helv.* **15**, 482 (1932) und *Ruzicka, Silbermann und Pieth*, *Helv.* **15**, 1285 (1932). Über weitere Einzelheiten vgl. den Experimentellen Teil dieser Abhandlung.

<sup>5)</sup> *Ruzicka, Furter und Thomann*, *Helv.* **16**, 333 (1933).

<sup>6)</sup> Wir konnten  $\alpha$ -Amyrin-acetat auch mit Wasserstoffperoxyd nicht umsetzen.

<sup>7)</sup> Kurve 1 (Fig. B) stellt das Absorptionsspektrum vor des  $\alpha$ -Oxyds vom Smp. 173° in chlorwasserstoffhaltigem Chloroform, wobei also entweder in der Molekel dieses Oxyds oder einer in geringen Mengen anwesender Beimengung eine Einwirkung stattfindet, welche die stärkere Absorption verursacht.

Resultat könnte man annehmen, dass in der Amyrinreihe Oxydgruppen nur im Ringe A beständig sind, im Ringe C dagegen in eine Ketogruppe übergehen. Es wäre allerdings noch an Hand eines umfangreicheren Materials zu untersuchen, ob die Unterschiede in den Absorptionsspektren, wie sie zwischen den Kurven in Figur A und B vorliegen, wirklich eine eindeutige Unterscheidung zwischen Keto- und Oxydgruppe erlauben<sup>1)</sup>.

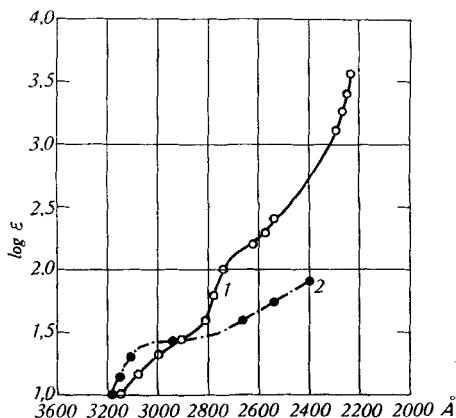


Fig. A<sup>2)</sup>.

Kurve 1, „ $\beta$ -Amyrilen-dioxyd“  
 Kurve 2, „ $\beta$ -Hydro-amyrilen-oxyd“

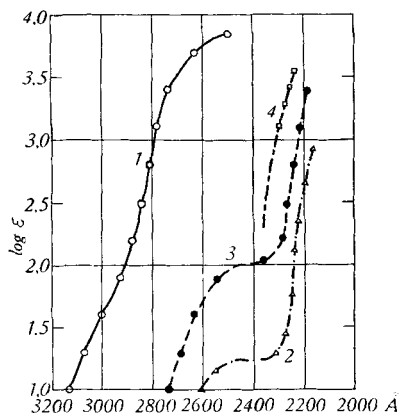


Fig. B.

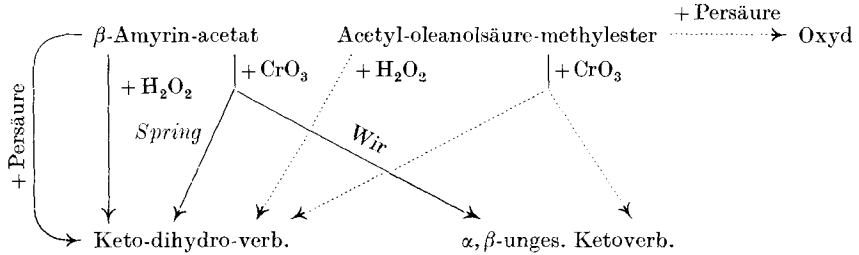
Kurve 1,  $\alpha$ -Amyrilen-oxyd (Smp. 173°) in chlorwasserstoffhaltigem Chloroform  
 Kurve 2,  $\alpha$ -Amyrilen-oxyd (Smp. 173°) in Alkohol  
 Kurve 3, zwischen 2800 und 2500 Å,  $\alpha$ -Amyrilenoxyd. (Smp. 173°) in neutralem Chloroform  
 Kurve 3,  $\alpha$ -Amyrilen-oxyd (Smp. 133°) in Alkohol  
 Kurve 4,  $\alpha$ -Cholesten-oxyd (Smp. 75°) in Chloroform

Es sei zum Schlusse das in dieser Abhandlung besprochene Verhalten des  $\beta$ -Amyrin-acetats und des analog gebauten Acetyl-

<sup>1)</sup> Wir werden demnächst über solche Arbeiten berichten.

<sup>2)</sup> Wegen der angewandten Lösungsmittel vgl. Exp. Teil dieser Abhandlung.

oleanolsäure-methylesters, ergänzt durch ältere Angaben<sup>1)</sup> über die Oxydation der letzteren Verbindung mit Chromtrioxyd, übersichtlich zusammengestellt.



Die zunächst merkwürdige Tatsache, dass bei der Oxydation von  $\beta$ -Amyrin-acetat mit Chromtrioxyd von *Beynon*, *Sharples* und *Spring* die Keto-dihydro-verbindung, von uns dagegen die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-Verbindung erhalten worden ist, wird dem Verständnis näher gebracht durch den Vergleich mit dem Resultat unserer Oxydation des Acetyl-oleanolsäure-methylesters mit Chromtrioxyd<sup>1)</sup>, wobei wir nebeneinander die Keto-dihydro-verbindung (als Hauptprodukt) und die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Verbindung (als Nebenprodukt) isolieren konnten. Es ist denkbar, dass auch beim  $\beta$ -Amyrin-acetat beide Oxydationsreaktionen nebeneinander verlaufen, und aus vorläufig unbekanntem Gründen in beiden Laboratorien gerade solche Bedingungen eingehalten wurden, die mehr die eine oder die andere Oxydationsrichtungen begünstigen.

Im Experimentellen Teil dieser Abhandlung teilen wir noch Versuche mit, welche die Umwandlung des  $\alpha$ -Amyrons durch Erhitzen des Semicarbazons mit Natriumalkoholat in  $\alpha$ -Amyren zum Gegenstand hatten. Das  $\alpha$ -Amyren soll als Ausgangsstoff für weitere Umwandlungen benützt werden.

### Experimenteller Teil <sup>2)</sup>.

#### Oxydation von $\beta$ -Amyrin-acetat mit Chromtrioxyd.

3 g reinstes pulverisiertes  $\beta$ -Amyrin-acetat wurden in der Wärme in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in 50 cm<sup>3</sup> 80-proz. Eisessig versetzt. Nachher wurde noch eine Stunde am Rückfluss gekocht, die Lösung in viel Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt. Der Sodaauszug ergab beim Ansäuern geringe Mengen saurer Produkte. Die ätherische Lösung der neutralen Produkte wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Benzol gelöst und mit der vierfachen

<sup>1)</sup> *Ruzicka* und *Cohen*, *Helv.* **20**, 808 (1937).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert, falls keine anderslautende Bemerkung vorliegt.

Menge Petroläther (Sdp. 40—70°) gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man Nadeln vom Smp. 264—265°, die nach der Analyse das Keto- $\beta$ -amyrin-acetat vorstellen. Aus den Mutterlaugen krystallisieren bei längerem Stehen derbe Rhomben aus, die noch nicht weiter untersucht wurden.

Verseifung. 200 mg Acetat vom Smp. 264° wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 5-proz. alkoholischer Kalilauge 6 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man bei mehrmaligem Umkrystallisieren des Verseifungsproduktes aus Aceton und Wasser filzige Nadeln des Keto- $\beta$ -amyrins vom Smp. 230—231°.

3,662 mg Subst. gaben 10,998 mg CO<sub>2</sub> und 3,602 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,76 H 10,98%

Gef. „ 81,90 „ 11,01%

$[\alpha]_D = +102^\circ$  (c = 1,40 in Chloroform)

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene *Absorptionsspektrum* zeigt ein Maximum bei 2450 Å (log  $\epsilon = 4,05$ ).

#### Oxydation von $\beta$ -Amyrin-benzoat mit Chromtrioxyd.

In die Suspension von 3,5 g fein gepulvertem  $\beta$ -Amyrin-benzoat in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde unter Kochen am Rückfluss eine Lösung von 3,5 g Chromtrioxyd in 30 cm<sup>3</sup> 80-proz. Eisessig innerhalb 1 Stunde zugetropft. Nach anderthalbstündigem Kochen wurde mit etwas Alkohol versetzt und im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Beim Erkalten schied sich 1 g ziemlich reines Keto- $\beta$ -amyrin-benzoat aus (Smp. 261°). Aus der Mutterlauge erhält man beim weiteren Eindampfen tiefer schmelzende Krystalle (220—240°), die noch nicht näher untersucht wurden. Umkrystallisieren des bei 261° schmelzenden Produkts aus Benzol-Alkohol führt zum analysenreinen Präparat vom Smp. 262—263°, das eine deutliche Schmelzpunktsdepression gibt beim Mischen mit Keto- $\alpha$ -amyrin-benzoat.

$[\alpha]_D = +154,5^\circ$  (c = 1,66 in Chloroform)

3,744 mg Subst. gaben 11,196 mg CO<sub>2</sub> und 3,205 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 81,57 H 9,62%

Gef. „ 81,55 „ 9,58%

Verseifung. 1 g reines Benzoat wurde in wenig Benzol gelöst und mit 18 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden gekocht. Nach dem Einengen im Vakuum auf die Hälfte wurde mit Wasser gefällt. Das Rohprodukt (0,7 g) schmolz bei 225—228°; nach Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol wird ein Smp. von 229—231° erreicht. Mit einem aus dem Acetat gewonnenen Präparat gemischt, tritt keine Änderung des Schmelzpunktes ein.

Längere Einwirkung von Alkali. 300 mg Keto- $\beta$ -amyrin vom Smp. 230—231° wurden 50 Stunden mit 20 cm<sup>3</sup> 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Das nach der Aufarbeitung erhaltene schmierige Produkt wurde in Methanol gelöst und nach dem Zusatz von wenig Wasser während 1 Woche langsam eindunsten gelassen.

Die abgeschiedenen Krystalle (Smp. 240—243°) lieferten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol ein Präparat vom Smp. 247—248°. Mit dem Keto- $\beta$ -amyrin vom Smp. 230—231° (1 : 1) wird ein Schmelzpunkt von 215—220° beobachtet.

3,198 mg Subst. gaben 9,557 mg CO<sub>2</sub> und 3,192 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,76 H 10,98%

Gef. „ 81,50 „ 11,17%

$[\alpha]_D = + 81,5^\circ$  (c = 0,613 in Chloroform)

Das *Absorptionsspektrum* in Alkohol weist zwei Maxima auf: a) ein steiles bei 2430 Å (log  $\epsilon$  = 4,0) und b) ein flaches bei ungefähr 3300 Å (log  $\epsilon$  = 1,6).

### Über das sogenannte „ $\beta$ -Amyrin-oxyd“.

a) Hergestellt mit Benzopersäure. Das früher von *Ruzicka*, *Silbermann* und *Pieth*<sup>1)</sup> beschriebene Produkt vom Smp. 201—202° (nicht korr.) zeigte nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester einen Smp. 206—207° (korr.). Mit dem nach b) (vgl. unten) hergestellten Präparat vom Smp. 207—208° (korr.) wurde keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet.

$[\alpha]_D = - 21,5^\circ$  (c = 1,14 in Chloroform)

Von dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen Präparat des  $\beta$ -Amyrin-oxyds vom Smp. 190—191°, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden war, wurde in Chloroformlösung ein Absorptionsspektrum aufgenommen; dasselbe zeigt ein Maximum bei 2900 Å (log  $\epsilon$  = 1,4) mit einer Endabsorption bei 2250 Å (log  $\epsilon$  = 3,5).

b) Hergestellt mit Wasserstoffperoxyd. Das nach *Spring*<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Amyrin-acetat durch Behandlung mit Perhydrol in Eisessiglösung bereitete „Oxy- $\beta$ -amyrin“ vom Smp. 292—293° wurde durch 2-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge verseift. Umkrystallisieren des erhaltenen Produkts aus Äther-Pentan liefert Krystalle vom Smp. 207—208°.

3,831; 3,763 mg Subst. gaben 11,44; 11,218 mg CO<sub>2</sub> und 3,79; 3,800 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,39 H 11,39%

Gef. „ 81,43; 81,30 „ 11,07; 11,30%

Die Mischprobe mit dem nach a) hergestellten Präparat zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das *Absorptionsspektrum* in Alkohol zeigte ein Maximum bei 2800 Å (log  $\epsilon$  = 1,6) und eine bei 2200 Å (log  $\epsilon$  = 2,5) endigende Endabsorption. Das *Absorptionsspektrum des Acetats* vom Smp. 292—293° in Chloroformlösung weist ein Maximum auf bei 2900 Å (log  $\epsilon$  = 1,45).

Erhitzen des Acetats mit Salzsäure. 1 g des Acetats vom Smp. 292—293° wurde in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 2,5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt. Die braune Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Äther versetzt und die sich abscheidenden Krystalle (100 mg) filtriert. Nach Smp. und Mischprobe 292° liegt unverändertes Material vor. Die ätherische Mutterlauge wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Aus dem amorphen Gemisch konnten durch Umlösen aus Benzol-Alkohol noch etwa 150 mg unverändertes Acetat (Smp. und Mischprobe 290°) gewonnen werden. Das von *Dieterle* und *Schaal*<sup>3)</sup> bei der gleichen Umsetzung beschriebene Produkt vom Smp. 173—174° liess sich dagegen nicht fassen.

<sup>1)</sup> Helv. **15**, 1287 (1932).      <sup>2)</sup> Soc. **1933**, 1345.

<sup>3)</sup> Diss. *Schaal*, Stuttgart 1937, S. 30.

Andere Oxydationsprodukte der  $\beta$ -Amyrinreihe mit Benzopersäure.

„ $\beta$ -Amyrilen-dioxyd“<sup>1</sup>. Das früher beschriebene<sup>1</sup>) und analysierte Präparat vom Smp. 199—201° (nicht korr.) wurde nach 6-jährigem Stehen nochmals aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 201—202° (korr.). Auch die Analysenwerte deuten auf unverändertes Produkt.

$C_{30}H_{48}O_2$	Ber. C 81,74	H 10,99%
	Gef. „ 81,79	„ 10,89%

Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve 1 in Fig. A dargestellt. Die einzelnen Teile der Kurve sind in folgenden Lösungsmitteln aufgenommen worden: von 3200 bis 2750 Å in Chloroform, von 2750—2320 Å in einem Gemisch von 1 cm<sup>3</sup> Chloroform und 24 cm<sup>3</sup> Alkohol, unterhalb 2320 Å in einem Gemisch von 0,2 cm<sup>3</sup> Chloroform und 24,8 cm<sup>3</sup> Alkohol.

„ $\beta$ -Hydro-amyrilen-oxyd“<sup>2</sup>. Das Absorptionsspektrum wurde aufgenommen von dem früher<sup>2</sup>) beschriebenen und analysierten Präparat vom Smp. 126—127° (nicht korr.). (Kurve 2 in Fig. A.) Als Lösungsmittel diente Alkohol.

$\alpha$ -Amyrilen-oxyde<sup>3</sup>).

Die Kurven 1, 2 und 3 (zwischen 2800—2500 Å) in Fig. B entsprechen Absorptionsspektren des früher beschriebenen und analysierten Oxydationsproduktes von Dextro- $\alpha$ -amyrilen mit Benzopersäure vom Smp. 173° (nicht korr.); das Präparat zeigte noch unveränderte Analysenwerte (Gef. C 85,01 und H 11,31). Als Lösungsmittel diente für Kurve 1 chlorwasserstoffhaltiges Chloroform, für Kurve 3 (zwischen 2800—2500 Å) neutrales Chloroform und für Kurve 2 Alkohol.

Die vollständige Kurve 3 in Fig. B stellt das Absorptionsspektrum des zweiten bei der genannten Oxydation erhaltenen Oxyds vom Smp. 133° vor; als Lösungsmittel diente Alkohol.

$\alpha$ -Cholesten-oxyd<sup>4</sup>).

Die Kurve 4 in Fig. B entspricht dem in Chloroformlösung aufgenommenen Absorptionsspektrum von  $\alpha$ -Cholesten-oxyd vom Smp. 75—76°. Das fünf Jahre alte Präparat zeigte unveränderten Schmelzpunkt und Analysenwerte.

Herstellung von  $\alpha$ -Amyren aus  $\alpha$ -Amyron.

$\alpha$ -Amyron<sup>5</sup>). Zu einer Lösung von 10 g  $\alpha$ -Amyrin in 170 cm<sup>3</sup> heissem Eisessig wird im Laufe von ½ Stunde bei 35° eine Lösung von 2,2 g Chromtrioxyd in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1 cm<sup>3</sup> Wasser unter ständigem Rühren zugetropft. Nach 14-stündigem Stehen wird in viel Wasser gegossen, mit Äther ausgezogen und mit Lauge und Wasser gewaschen; in die Lauge gingen nur Spuren saurer Produkte. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert, wobei 8 g schön ausgebildeter Täfelchen erhalten wurden, die Krystalllösungsmittel enthalten und nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum einen Smp. von 125—126° zeigten. Auch Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol führte zum gleichen Schmelzpunkt. Das von *Dieterle*, *Brass* und

<sup>1</sup>) *Ruzicka, Silbermann und Pieth*, *Helv.* **15**, 1287 (1932).

<sup>2</sup>) *Helv.* **15**, 1288 (1932).

<sup>3</sup>) *Ruzicka, Silbermann und Furter*, *Helv.* **15**, 486 (1932).

<sup>4</sup>) *Ruzicka, Furter und Thomann*, *Helv.* **16**, 333 (1933).

<sup>5</sup>) Diese Vorschrift stellt eine nennenswerte Verbesserung der Literaturangaben vor. Vgl. *Vesterberg*, *B.* **24**, 3824 (1891) und *Schellenberg*, *Diss. E. T. H. Zürich*, 1938, S. 49.



*Schaal*<sup>1)</sup> erwähnte Produkt vom Smp. 158° wurde beim Arbeiten nach obiger Vorschrift nicht beobachtet.

$C_{30}H_{48}O$	Ber. C 84,84	H 11,39%
	Gef. „ 84,91	„ 11,23%

Semicarbazon. Zur Lösung von 3 g  $\alpha$ -Amyron in wenig Äther werden 150 cm<sup>3</sup> Methanol zugefügt. Man verreibt 9 g Semicarbazid-chlorhydrat und 6 g krystallisiertes Natriumacetat mit 50 cm<sup>3</sup> Methanol, filtriert und fügt die klare Lösung zur Amyronlösung zu. Nach 2-tägigem Stehen wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, mit Äther mehrmals ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und verdunstet. Der Rückstand wurde mit Methanol ausgezogen, wobei geringe Mengen eines bei 290° schmelzenden Produktes ungelöst blieben. Die abfiltrierte Methanollösung wurde eingengt und lieferte beim Stehen 2,7 g Krystalle vom Smp. 195—200°. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol wird ein Smp. von 204—205° erreicht.

3,677 mg Subst. gaben 10,436 mg CO<sub>2</sub> und 3,523 mg H<sub>2</sub>O

$C_{31}H_{51}ON_3$	Ber. C 77,35	H 10,67%
	Gef. „ 77,40	„ 10,72%

Bei Arbeiten unter anderen Bedingungen entstanden grössere Mengen des bei 290° schmelzenden Produkts, das nach Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei 292° schmolz und nicht weiter untersucht wurde.

$\alpha$ -Amyren. 1,85 g Semicarbazon vom Smp. 204° wurden mit einer Lösung von 1,3 g Natrium in 16,5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 180° erhitzt. Als ätherlösliches Reaktionsprodukt erhielt man 1,3 g eines Öls, das in Petroläther gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert wurde. Es blieben noch 950 mg Substanz in der Petrolätherlösung. Beim Eluieren mit Benzol erhielt man 180 mg und mit Alkohol 150 mg dicker Öle, die noch nicht untersucht wurden. Die in Petroläther gelöste Substanz wurde aus Äther-Methanol umkrystallisiert, wobei man schöne Blättchen vom Smp. 124° gewann.

3,701 mg Subst. gaben 11,900 mg CO<sub>2</sub> und 4,017 mg H<sub>2</sub>O

$C_{30}H_{50}$	Ber. C 87,73	H 12,27%
	Gef. „ 87,68	„ 12,15%

$[\alpha]_D = + 95^\circ$  (c = 0,855 in Chloroform)

Dieses Amyren ist wohl identisch mit dem von *Winterstein*<sup>2)</sup> durch Reduktion des  $\alpha$ -Amyrons nach *Clemmensen* bereiteten Kohlenwasserstoff vom Smp. 120—122°.  $[\alpha]_D = + 99^\circ$ .

Die Analysen sind im mikroanalyt. Laboratorium unseres Instituts (Leitung Privatdozent Dr. *M. Furler*) ausgeführt worden.

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

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. **275**, 557 (1937).

<sup>2)</sup> A. **502**, 223 (1933).