

93. Zur Kenntnis der Triterpene.

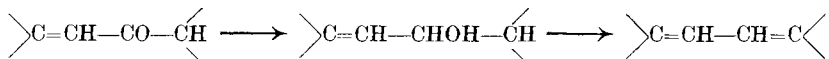
(47. Mitteilung¹⁾).

Über die Einführung neuer Doppelbindungen in der α - und β -Amyrinreihe

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

(31. III. 39.)

Die Einführung einer neuen Doppelbindung bei α - und β -Amyrin, in Konjugation zur schon vorhandenen, wäre von Bedeutung, da sich solche Verbindungen als Ausgangsstoffe für den weiteren Abbau eignen dürften. *Spring* und *Vickerstaff*²⁾ stellten eine derartige Verbindung her durch Reduktion des Keto- α -amyrins mit Natrium und Amylalkohol und *Beynon*, *Sharples* und *Spring*³⁾ in analoger Weise aus Keto- β -amyrin, wobei anzunehmen wäre, dass die als Zwischenprodukt auftretenden Oxyderivate Wasser abspalten und so ins Dehydro- α -amyrin bzw. Dehydro- β -amyrin übergehen:



Bei oftmaliger Wiederholung dieser Reduktion des Keto- α -amyrins unter verschiedenartiger Variierung der Versuchsbedingungen gelang uns die Isolierung der Dehydroverbindung nicht, sondern wir erhielten einen neuen Körper der Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_3$ (oder $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_3$) vom Smp. 225—226°, $[\alpha]_D = -50,5^\circ$, mit einer Absorptionsbande⁴⁾ bei 2800 Å ($\log \epsilon = 1,5$), die auf die Anwesenheit einer gesättigten Ketogruppe hindeuten würde. Die Entstehung dieses Körpers ist auf eine Addition von Amylalkohol an die α, β -ständige Doppelbindung zurückzuführen, ohne dass die Ketogruppe reduziert worden wäre. Danach käme die wasserstoffärmere der beiden erwähnten Formeln in Betracht, die ein Keto-diol vorstellt. Wir überzeugten uns noch, dass α -Amyrin beim Behandeln mit Natrium in siedendem Amylalkohol unverändert bleibt. Die Anlagerung von Amylalkohol an die Doppelbindung steht in Parallele mit dem Verhalten des Cholesterins⁵⁾ mit dem Unterschied, dass in letzterem Falle gleichzeitig mit der Addition des Amylalkohols eine Wasserabspaltung

¹⁾ 46. Mitteilung Helv. **22**, 758 (1939).

²⁾ Soc. **1937**, 249.

³⁾ Soc. **1938**, 1236. Das aus Alkohol umkrystallisierte Analysenpräparat des Dehydro- β -amyrins enthielt 1 Mol Krystallalkohol, lieferte aber das Acetat unter Verlust dieses Krystallalkohols.

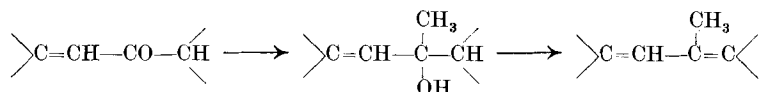
⁴⁾ Eine zweite Bande liegt bei 2500 Å ($\log \epsilon = 2,0$) und ist für die Beurteilung der Verbindung zunächst belanglos.

⁵⁾ *Windaus* und *Ubrig*, B. **46**, 2487 (1913).

stattfindet. Einen Grund für den verschiedenartigen Verlauf der Reduktion des Keto- α -amyrin-acetats bei *Spring* und *Vickerstaff* und bei uns können wir vorläufig nicht angeben.

Wir haben noch andere Methoden (1—3) zur Einführung einer konjugierten Doppelbindung in die Amyrine untersucht.

1. Umsetzung von α , β -ungesättigten Keto-Verbindungen mit Methylmagnesiumjodid. Bei längerem Kochen von Keto- β -amyrin mit einem grossen Überschusse von Methylmagnesiumjodid wurde eine Gallerte erhalten, die beim Acetylieren ein gut krystallisierendes Produkt $C_{33}H_{52}O_2$ lieferte mit Smp. 225 bis 226°, $[\alpha]_D = +133^\circ$ (Chloroform) und einer Absorptionsbande bei 2400 Å ($\log \epsilon = 4,6$), welche auf die konjugierte Doppelbindung zurückzuführen ist. Man wird also die erhaltene Verbindung als ein Methyl-dehydro- β -amyrin-acetat bezeichnen. Der Reaktionsverlauf wäre durch folgende einfache Gleichung darstellbar:



Bei der analogen Behandlung von Keto- α -amyrin mit Methylmagnesiumjodid erhielten wir ein bei 148—152° schmelzendes Methyl-dehydro- α -amyrin $C_{31}H_{50}O$, dessen Acetat bei 228—230° schmolz; das $[\alpha]_D$ des Acetats war +144° (Chloroform) und sein Spektrum wies eine Absorptionsbande bei 2400 Å ($\log \epsilon = 4,3$) auf. Die gleichen Verbindungen wurden auch erhalten bei der Umsetzung von Keto- α -amyrin-acetat mit Methylmagnesiumjodid¹⁾; von dem bei letzterer Reaktion entstandenen Methyl-dehydro- α -amyrin wurde auch das Absorptionsspektrum bestimmt, das eine Bande bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,3$) zeigte.

Die Daten der aus α - und aus β -Amyrin erhaltenen Methyl-dehydro-derivate sind so ähnlich, dass man sie vielleicht als identisch hätte betrachten können. Die beiden Methyl-dehydro-acetate geben jedoch eine Schmelzpunktserniedrigung von annähernd 20°. Von Interesse ist ein Vergleich mit den Daten des von *Spring* und Mitarbeitern hergestellten Dehydro- α - und Dehydro- β -amyrins, sowie der Acetate derselben, die in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt sind:

| | α | β |
|------------------|---|--|
| Dehydro-amyrin . | Smp. 160° | 220—221° (mit 1 Mol C_2H_5OH) |
| Dehydro-acetat . | Smp. 170° Max. 2800 Å ($\log \epsilon = 4,06$) | 208—209°, $[\alpha]_D + 331^\circ$ Max. 2820 Å ($\log \epsilon = 3,98$) |

¹⁾ Das dabei erhaltene Acetat zeigte den Smp. 220—222°, war also vielleicht etwas weniger rein als das bei 228—230° schmelzende Präparat.

Die Absorptionsmaxima liegen also bei den Dehydro-acetaten übereinstimmend um 400 Å weiter im Langwelligen als bei den Methyl-dehydro-acetaten. Man könnte daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass bei den Dehydro-acetaten die konjugierten Doppelbindungen in einem Ringe liegen, während sie bei den Methyl-Verbindungen auf zwei benachbarte Ringe verteilt sind¹⁾. Auch der grosse Unterschied zwischen den aus beiden Reihen angegebenen Werten der optischen Drehung (ungefähr + 140° und + 330°) deutet darauf hin, dass in beiden Fällen verschiedene Asymmetriezentren aufgehoben worden sind. Es wird allerdings erst die genauere Untersuchung über die Zulässigkeit dieser teilweise auf Analogien beruhenden Annahmen Aufklärung geben.

2. Oxydation mit Selendioxyd. β -Amyrin-acetat wird in kochender Eisessiglösung von Selendioxyd leicht angegriffen und liefert ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Produkt vom Smp. 228 bis 229° und $[\alpha]_D = -62^\circ$ (Chloroform), das als ein Dehydro- β -amyrin-acetat zu betrachten ist. Es handelt sich dabei um ein vom Dehydro- β -amyrin-acetat von *Beynon, Sharples* und *Spring*²⁾ deutlich verschiedenes Isomeres, das bei der alkalischen Verseifung ein Dehydro- β -amyrin vom Smp. gleichfalls bei 228—229°³⁾ und $[\alpha]_D = -72^\circ$ (Chloroform) liefert. Das Absorptionsspektrum des letzteren Körpers weist ein Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,5$) auf, herrührend ähnlich wie bei den oben beschriebenen Methyl-dehydro-Verbindungen von einer konjugierten Doppelbindung, die entsprechend dem praktisch übereinstimmenden Absorptionsmaximum vielleicht die gleiche oder eine analoge auf zwei Ringe verteilte Lage in der Molekel einnehmen dürfte. Es handelt sich um ein ziemlich reaktionsträges konjugiertes System, das sich weder katalytisch hydrieren liess, noch beim Kochen in Benzollösung Maleinsäure-anhydrid anlagerte.

Auch β -Amyrin-benzoat liefert bei der analogen Behandlung mit Selendioxyd ein Dehydro-benzoat, das beim Verseifen das Dehydro- β -amyrin vom Smp. 228—229° liefert, welches beim Acetylieren in das Acetat vom gleichen Schmelzpunkt übergeht.

Schliesslich lieferte auch das β -Amyren vom Smp. 162—163°⁴⁾ beim Oxydieren mit Selendioxyd eine Dehydro-Verbindung, deren $[\alpha]_D$ bei -73° (Chloroform) liegt und das ein Absorptionsmaximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,4$) aufweist. Das Dehydro- β -amyren liess sich nicht katalytisch hydrieren. Die stark positive optische Drehung

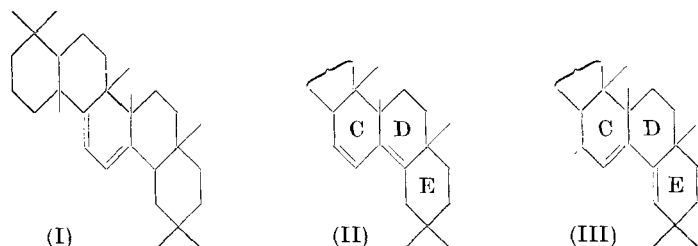
¹⁾ Vgl. Literatur und analoge Fälle in *Helv.* **21**, 565 (1938).

²⁾ *Soc.* **1938**, 1236.

³⁾ Das Acetat und sein Verseifungsprodukt geben beim Mischen eine Schmelzpunktserniedrigung.

⁴⁾ *Ruzicka, Schellenberg* und *Goldberg*, *Helv.* **20**, 799 (1937).

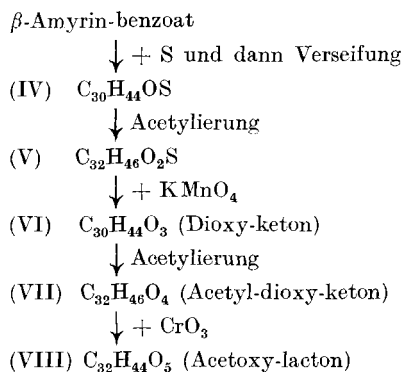
der Verbindungen der β -Amyrin-Reihe geht also beim Oxydieren mit Selendioxyd in eine solche mit negativem Vorzeichen über.



Die schon bei der Umsetzung mit Benzopersäure beobachtete geringere Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung des α -Amyrins¹⁾ äussert sich auch darin, dass weder das Acetat noch das Benzoat bei lange andauerndem Kochen mit Selendioxyd verändert werden.

Wir geben hier 3 Formeln (I—III) an²⁾, die zeigen sollen, welche Lagen der konjugierten Doppelbindungen bei den Dehydro- oder den Methyl-dehydro-Verbindungen denkbar sind, ohne dass es vorläufig möglich wäre, auf Einzelheiten einzugehen.

3. Partielle Dehydrierung von β -Amyrin-benzoat mit Schwefel. Veranlasst durch eine Abhandlung von *Simpson*³⁾, der die früher von *Jacobs* und *Fleck*⁴⁾ beschriebene Dehydrierung und den Abbau der entstandenen Produkte wiederholt und weitergeführt hat, und gleichzeitig auch einige der von *Jacobs* und *Fleck* angegebenen Bruttoformeln abänderte, stellten wir einige der in Betracht kommenden Verbindungen her und bestimmten deren Absorptionsspektren. Wir konnten dabei die von *Simpson* gegebenen experimentellen Einzelheiten voll bestätigen, müssen aber auf die Unsicherheit gewisser seiner Schlussfolgerungen hinweisen. Es sei zunächst die zu diskutierende Reaktionsreihe durch Bruttoformeln wiedergeben:



1) *Ruzicka, Silbermann und Furter, Helv. 15, 482 (1932).*

2) Unter Zugrundelegung der Formelvariante von *R. D. Haworth.*

3) *Soc. 1938, 1313.*

4) *J. Biol. Chem. 88, 137 (1930).*

In Figur A teilen wir die Absorptionskurven der Verbindungen V, VI und VIII mit.

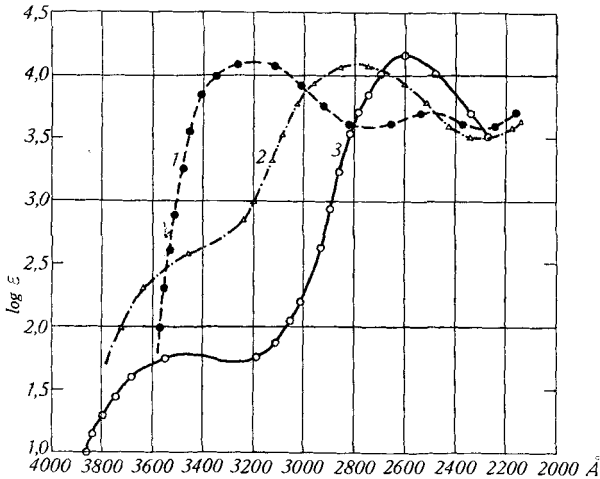
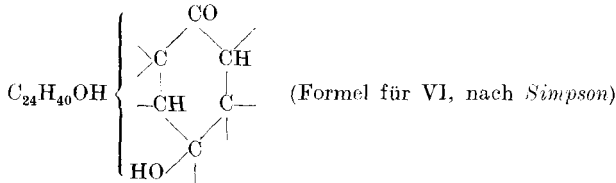


Fig. A.

- Kurve 1, Verbindung V, $C_{32}H_{46}O_2S$ (in Alkohol)
- Kurve 2, Verbindung VI, $C_{30}H_{44}O_3$ (in Alkohol)
- Kurve 3, Verbindung VIII, $C_{32}H_{44}O_5$ (in Alkohol)

Die Maxima der Kurven 1 und 2 stimmen mit den von *Simpson* angegebenen überein. Von der Verbindung VIII war früher noch kein Spektrum bestimmt worden. *Simpson* zieht aus den Kurven 1 und 2 die Schlussfolgerung, dass es sich um Verbindungen mit einem Benzolring handle. Ohne auf vorläufig nicht genauer übersichtliche Einzelheiten einzugehen, müssen wir betonen, dass ein Benzolring niemals eine so hohe Extinktion bedingen könnte, wie sie übereinstimmend in den Kurven 1—3 zutage tritt, sondern nur z. B. in Konjugation mit einem weiteren ungesättigten System. Die von *Simpson* zur Diskussion gestellten Teilformeln (vgl. z. B. unten die des Dioxyketons VI) lassen eine solche Konjugation nicht erkennen, und dürften daher die Verhältnisse nicht richtig wiedergeben.



Experimenteller Teil ¹⁾.

Umsetzung von Keto- β -amyrin mit Methylmagnesiumjodid.

Eine Lösung von 1,9 g Keto- β -amyria (Smp. 230—231°) in absolutem Äther wurde zu einer *Grignard'schen* Lösung, die aus

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

6 g Magnesium und 20 g Methyljodid bereitet worden war, zugefügt und 2 Tage am Rückfluss gekocht. Nach dem Versetzen mit Eis und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Lauge und Wasser gewaschen. Die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Gallerte konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Das Produkt wurde daher nach scharfem Trocknen im Vakuum mit 30 cm³ Pyridin und 5 g Acetanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach der Aufarbeitung krystallisierte man mehrmals aus Chloroform-Methanol um, wonach in guter Ausbeute bei 225—226° schmelzende kleine Prismen erhalten wurden.

4,107 mg Subst. gaben 12,396 mg CO₂ und 4,030 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|----------|
| C ₃₃ H ₅₂ O ₂ | Ber. C 82,44 | H 10,90% |
| | Gef. „ 82,31 | „ 10,98% |

$[\alpha]_D^{20} = +133^{\circ}$ (c = 0,850 in Chloroform)

Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine Braunfärbung; die *Liebermann-Burchard'sche* Probe ergibt das Farbenspiel tiefbraun — rotbraun — schmutzigblau. Das *Absorptionsspektrum* zeigt eine schwache Inflexion bei 3000—3100 Å (log ε = 1,5) und ein Endmaximum bei 2400 Å (log ε = 4,6).

Oxydation von β-Amyrin-acetat mit Selendioxyd.

1 g β-Amyrin-acetat wurde in 40 cm³ siedendem Eisessig gelöst und innert einer Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 500 mg Selendioxyd in 0,5 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig versetzt. Dann wurden 4 g Natriumacetat zugegeben und ¼ Stunde weiter am Rückfluss erhitzt. Die heisse Lösung wurde filtriert, mit viel Wasser versetzt, das ausgefällte Reaktionsprodukt abfiltriert und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde öfters mit Wasser geschüttelt, wobei das Selen eine Zwischenschicht bildet und abfiltriert werden konnte. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde aus Essigester umkrystallisiert, wobei man 600 mg Blättchen vom Smp. 228 bis 229° erhielt.

3,522; 3,645; 3,685 mg Subst. gaben 10,72; 11,09; 11,206 mg CO₂ und 3,32; 3,41; 3,511 mg H₂O

| | | |
|--|----------------------------|------------------------|
| C ₃₂ H ₅₀ O ₂ | Ber. C 82,31 | H 10,80% |
| C ₃₂ H ₄₈ O ₂ | Ber. „ 82,68 | „ 10,42% |
| | Gef. „ 83,00; 82,97; 82,93 | „ 10,54; 10,47; 10,66% |

$[\alpha]_D^{19} = -62^{\circ}$ (c = 1,86 in Chloroform)

Die *Liebermann-Burchard'sche* Reaktion zeigt ein Farbenspiel von tief-braunrot zu tief-violett.

Verseifungsprodukt. 200 mg des Acetats vom Smp. 228—229° wurden mit 10 cm³ 1-proz. alkoholischer Kalilauge 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Dann wurde zur Trockene eingedampft, mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Säure geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Das Verseifungsprodukt krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Smp. 228—229°, und

gibt mit dem Acetat des gleichen Schmelzpunktes eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,807 mg Subst. gaben 11,84 mg CO₂ und 3,82 mg H₂O

| | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|---|--------|
| C ₃₀ H ₄₈ O | Ber. C | 84,84 | H | 11,39% |
| C ₃₀ H ₄₆ O | Ber. „ | 85,24 | „ | 10,97% |
| | Gef. „ | 84,81 | „ | 11,22% |

$[\alpha]_D^{19} = -72^{\circ}$ (c = 1,43 in Chloroform)

Das *Absorptionsspektrum* dieser Substanz weist eine Bande mit einem Maximum bei 2500 Å (log ε = 4,5) und einem Nebenmaximum bei 2600 Å (log ε = 4,3) auf.

Hydrierungsversuch. Das Acetat vom Smp. 228—229° (175 mg) wurde mit Platinoxid (50 mg, vorreduziert in 2 cm³ Dioxan) in 4 cm³ Dioxan mit Wasserstoff geschüttelt. Auch nach Zugabe von 2 cm³ Eisessig wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet.

Versuch zur Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid. Das Acetat vom Smp. 228—229° wurde mit der äquimolekularen Menge Maleinsäure-anhydrid in Benzol 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Verdampfen wurde der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Oxydation von β-Amyren¹⁾ mit Selendioxyd.

200 mg β-Amyren vom Smp. 162—163° wurden in 15 cm³ siedendem Eisessig gelöst und innert 20 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 100 mg Selendioxyd in 0,3 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt. Dann wurde 1 g Natriumacetat zugegeben und ¼ Stunde weiter am Rückfluss erhitzt. Es folgte gleiche Aufarbeitung wie bei der Oxydation von β-Amyrin-acetat mit Selendioxyd. Das Reaktionsprodukt, das nur durch öfteres, mühseliges Umkrystallisieren von den letzten Spuren Selen befreit werden konnte, wurde zur bequemeren Reinigung in Benzol gelöst und die Benzollösung durch eine Aluminiumoxyd-Schicht durchgelassen. Nach dieser Vorbehandlung wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man sofort ein selenfreies Präparat des Dehydro-β-amyreus vom Smp. 218—219° erhielt, das in langen, sehr gut ausgebildeten Nadeln ausfiel.

3,578; 1,202 mg Subst. gaben 11,56; 3,89 mg CO₂ und 3,81; 1,28 mg H₂O

| | | | | |
|---------------------------------|--------|--------------|---|---------------|
| C ₃₀ H ₄₈ | Ber. C | 88,16% | H | 11,84% |
| | Gef. „ | 88,10; 88,25 | „ | 11,92; 11,92% |

$[\alpha]_D^{19} = -73^{\circ}$ (c = 0,96 in Chloroform)

Ein Versuch, diese Substanz katalytisch zu hydrieren, verlief negativ. Das *Absorptionsspektrum* in einem Gemisch von Alkohol-Chloroform (4 : 1) zeigte ein Maximum bei 2500 Å (log ε = 4,4).

Oxydation des β-Amyrin-benzoats mit Selendioxyd.

1 g Benzoat wurde genau gleich wie das Acetat oxydiert. Bei der Aufarbeitung wurde in diesem Falle die ätherische Lösung kurz mit Natronlauge geschüttelt und so oft gründlich mit Wasser gewaschen, bis kein Selen mehr ausfiel. Die Substanz wurde dann in Benzollösung mit ausgeglühter Tierkohle gekocht. Umkrystallisieren

¹⁾ Ruzicka, Schellenberg und Goldberg, *Helv.* **20**, 799 (1937).

aus Benzol-Alkohol lieferte 600 mg Prismen vom Smp. 248—249⁰. Da dieselben noch schwach bräunlich waren, wurden sie in Benzol-Petroläther (1:1) gelöst und durch eine Schicht von Aluminiumoxyd filtriert. Weiteres Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol lieferte das ganz farblose Krystallpulver des Dehydro- β -amyrinbenzoats vom Smp. 249—250⁰.

3,763 mg Subst. gaben 11,620 mg CO₂ und 3,347 mg H₂O
 $C_{37}H_{52}O_2$ Ber. C 84,04 H 9,91%
 Gef. „ 84,21 „ 9,95%
 $[\alpha]_D = -34^0$ (c = 1,27 in Chloroform)

Das Farbenspiel bei der *Liebermann-Burchard*'schen Probe geht von rotviolett zu tiefviolett.

Verseifung. 600 mg des Dehydrobenzoats wurden in wenig Benzol gelöst und mit 12 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge zwei Stunden gekocht. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde in Äther und Wasser aufgenommen. Nach dem Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung erhielt man farblose Blättchen vom Smp. 227—228⁰, der sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr änderte. Die Mischprobe mit dem durch Verseifung des Dehydroacetats erhaltenen Präparat zeigte keine Depression.

4,075 mg Subst. gaben 12,659 mg CO₂ und 4,168 mg H₂O
 $C_{30}H_{48}O$ Ber. C 84,84 H 11,39%
 Gef. „ 84,71 „ 11,45%

Acetylierung. 450 mg des so bereiteten Dehydro- β -amyrins wurden 1 Tag mit 5 cm³ Pyridin und 1 g Acetanhydrid stehen gelassen und dann 1 Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem scharfen Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und diese Lösung mit Alkohol gefällt. Man erhielt so 450 mg eines bei 226⁰ schmelzenden Produkts.

Dehydrierung von β -Amyrinbenzoat mit Schwefel.

Gearbeitet wurde unter Berücksichtigung der experimentellen Angaben von *Simpson*¹⁾. Im folgenden vermerken wir nur die wenigen Abweichungen und Zusätze, sowie die von uns beobachteten Schmelzpunkte und erhaltenen Analysenwerte.

Verbindung $C_{30}H_{44}OS$. 5 g β -Amyrinbenzoat wurden mit 5 g Schwefel 3 Stunden auf 230—240⁰ erhitzt. Die nach der Verarbeitung und Verseifung des Benzoats, sowie nach Umkrystallisieren erhaltene Verbindung $C_{30}H_{44}OS$ schmolz bei 201⁰.

$C_{30}H_{44}OS$ Ber. C 79,59 H 9,80 S 7,08%
 Gef. „ 79,53 „ 9,77 „ 7,14%

Acetat $C_{32}H_{46}O_2S$. Smp. 199—200⁰. Die *Liebermann-Burchard*'sche Reaktion (genau gleich wie bei der nicht acetylierten Verbindung) führt zu einer intensiv gelben Färbung, die rasch in schmutzig bräunlichgelb umschlägt.

$C_{32}H_{46}O_2S$ Ber. C 77,68 H 9,37%
 Gef. „ 77,73 „ 9,50%

¹⁾ Soc. 1938, 1313; daselbst wird angegeben, in welchen Punkten die älteren Vorschriften von *Jacobs* und *Fleck*, J. Biol. Chem. 88, 137 (1930), befolgt wurden.

Keton $C_{30}H_{44}O_3$. Das rohe neutrale Oxydationsprodukt des Acetats lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol geringe Mengen glänzender Blättchen vom Smp. 251° , die noch nicht näher untersucht wurden. Aus den Mutterlaugen wird das Keton $C_{30}H_{44}O_3$ vom Smp. 281 — 282° erhalten, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt.

| | | |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{30}H_{44}O_3$ | Ber. C 79,60 | H 9,80% |
| | Gef. „ 79,68 | „ 9,76% |

Das daraus bereitete Acetat schmolz bei 231 — 232° .

Acetyl-lacton $C_{32}H_{44}O_5$. Das aus dem Acetyl-ke-ton durch Oxydation mit Chromtrioxyd bereitete Acetyl-lacton schmolz bei 278 — 279° .

| | | |
|-------------------|----------------------------|---------------------|
| $C_{32}H_{44}O_5$ | Ber. C 75,55 | H 8,72% |
| $C_{32}H_{46}O_5$ | „ „ 75,26 | „ 9,08% |
| | Gef. „ 75,11; 75,23; 75,17 | „ 8,98; 9,12; 8,86% |

Bereitung des Keto- α -amyrius.

Gearbeitet wurde unter Befolgung der speziellen Angaben von *Spring* und *Vickerstaff*¹⁾ für die Oxydation des α -Amyrin-benzoats mit Chromtrioxyd und Verseifung des Keto- α -amyrin-benzoats (Smp. 267°). Das so erhaltene Keto- α -amyrin krystallisierte aus Essigester-Hexan oder aus Benzol-Hexan in verfilzten Nadelchen, aus Ligroin dagegen in schönen Blättchen, welche Krystalllösungsmittel erst im Vakuum bei 100° abgeben. Aus Methanol werden lange Prismen abgeschieden, die beim Stehen an der Luft verwittern. Smp. 205 — 206° .

| | | |
|-------------------|--------------|----------|
| $C_{30}H_{48}O_2$ | Ber. C 81,76 | H 10,98% |
| | Gef. „ 81,87 | „ 10,80% |

Das Absorptionsspektrum des Keto- α -amyrin-benzoats in Chloroform-Alkohol (1: 4) weist eine Bande mit einem Maximum bei 3350 \AA ($\log \epsilon = 1,6$) und eine zweite bei 2450 \AA ($\log \epsilon = 4,2$) auf.

Behandlung von Keto- α -amyrin mit Natrium und Amylalkohol.

Gearbeitet wurde nach den Angaben von *Spring* und *Vickerstaff*²⁾. Bei verschiedenen Versuchen kamen kleine Variationen in Anwendung, ohne dass das Resultat eine Änderung zeigte. Der Amylalkohol wurde entweder in der Handelsform oder nach Trocknen durch Kochen mit Bariumoxyd verwendet. Die Auflösung des Natriums dauerte 1—2 Stunden. Bei einem Versuch wurde die doppelte Menge Amylalkohol benützt, wobei sich das Natrium schon in $\frac{1}{2}$ Stunde löste. Danach wurde entweder sofort durch die noch warme Lösung oder aber erst nach 15-stündigem Stehen Wasserdampf durchgeleitet.

¹⁾ Soc. 1937, 250.

²⁾ Soc. 1937, 250.

Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt aus Essigester umkrystallisiert, wobei man schliesslich ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt vom Smp. 225—226° erhielt. Mit Tetranitromethan wird nur eine sehr schwache Gelbfärbung beobachtet. Analysiert wurden Proben, die von zwei verschiedenen Darstellungen herrührten.

3,835; 3,290 mg Subst. gaben 11,16; 9,580 mg CO₂ und 3,81; 3,41 mg H₂O

| | | |
|--|---------------------|-----------------|
| C ₃₅ H ₆₀ O ₃ | Ber. C 79,45 | H 11,44% |
| C ₃₅ H ₆₂ O ₃ | „ „ 79,16 | „ 11,72% |
| | Gef. „ 79,36; 79,41 | „ 11,12; 11,60% |

[α]_D = -50,5° (c = 1,17 in Chloroform)

Das Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei 2500 Å (log ε = 2,0) mit einer deutlichen Inflexion bei 2860 Å (log ε = 1,5) auf.

Analoge Behandlung des α-Amyrins mit Natrium und Amylalkohol führte zu keiner Umsetzung.

Umsetzung von Keto-α-amyrin-acetat¹⁾ mit Methylmagnesiumjodid.

1 g Keto-α-amyrin-acetat vom Smp. 275—277° wurde in benzolischer Lösung rasch zu einer *Grignard*'schen Lösung zugefügt, die aus 20 g Magnesium und 50 g Methyljodid in 200 cm³ Äther bereitet worden war. Nach 4-stündigem Kochen versetzte man mit Eis und Salzsäure. Das Reaktionsprodukt wurde, nach Verdunsten der mit Lauge und Wasser gewaschenen ätherischen Lösung, aus Äther-Methanol umkrystallisiert. Die erhaltenen 0,6 g Krystalle schmolzen bei 145—150°; nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde ein Smp. von 155—158° erreicht. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine Braunfärbung; die *Liebermann-Burchard*'sche Probe gibt zuerst eine tief bräunlich-rote Färbung, die über braun und grau in tief dunkel grünlich-blau umschlägt.

| | | |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| C ₃₁ H ₅₀ O | Ber. C 84,84 | H 11,49% |
| | Gef. „ 84,12; 84,30 | „ 11,46; 11,36% |

Da der zu tiefe Kohlenstoffwert von der Anwesenheit geringer Mengen Acetat hätte verursacht sein können, wurde die Substanz 3 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Umkrystallisieren aus Äther-Methanol lieferte ein bei 148—152° schmelzendes Präparat.

3,663 mg Subst. gaben 11,352 mg CO₂ und 3,732 mg H₂O
Gef. C 84,51 H 11,40%

Das Absorptionsspektrum wurde in alkoholischer Lösung aufgenommen und zeigt ein Maximum bei ungefähr 2450 Å (log ε = 4,3) mit starken Inflexionen bei ungefähr 3400 Å (log ε = 1,4) und ungefähr 2750 Å (log ε = 2,7).

Acetylierung. 80 mg dieses Produkts wurden in 1 cm³ Pyridin mit 0,2 cm³ Acetanhydrid 1 Stunde am Wasserbade erhitzt. Das

¹⁾ *Vesterberg*, B. **24**, 3838 (1891); *Spring und Vickerstaff*, Soc. **1937**, 249.

aufgearbeitete Umsetzungsprodukt krystallisierte man aus Äther-Methanol um. Die erhaltenen dünnen Blättchen schmolzen bei 220—222° und gaben mit Tetranitromethan eine Braunfärbung. Die *Liebermann-Burchard'sche* Probe zeigte das gleiche Farbenspiel wie die nicht acetylierte Substanz.

3,750 mg Subst. gaben 11,389 mg CO₂ und 3,638 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|----------|
| C ₃₃ H ₅₂ O ₂ | Ber. C 82,43 | H 10,91% |
| | Gef. „ 82,82 | „ 10,86% |

Umsetzung von Keto- α -amyrin mit Methylmagnesiumjodid.

1 g Keto- α -amyrin (Smp. 206—207°) wurde in ätherischer Lösung zu einer *Grignard'schen* Lösung zugefügt, die man aus 3,3 g Magnesium und 10 g Methyljodid bereitet hatte, und dann 2 Tage gekocht, nachdem es sich bei einem Vorversuch herausgestellt hatte, dass z. B. 5-stündiges Kochen für eine vollständige Umsetzung ungenügend war. Man erhielt so das gleiche Produkt, wie bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Acetat des Keto- α -amyrius, das nach Umkrystallisieren bei 148—152° schmolz.

3,730 mg Subst. gaben 11,586 mg CO₂ und 3,763 mg H₂O

| | | |
|-----------------------------------|--------------|----------|
| C ₃₁ H ₅₀ O | Ber. C 84,84 | H 11,49% |
| | Gef. „ 84,71 | „ 11,30% |

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei ungefähr 2450 Å (log ϵ = 4,15) und eine deutliche Inflexion bei ungefähr 2750 Å (log ϵ = 3,2).

Das daraus nach der oben beschriebenen Vorschrift bereitete Acetat schmolz bei 228—230°.

3,677 mg Subst. gaben 11,104 mg CO₂ und 3,580 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|----------|
| C ₃₃ H ₅₂ O ₂ | Ber. C 82,43 | H 10,91% |
| | Gef. „ 82,35 | „ 10,89% |

$[\alpha]_D = +144^\circ$ (c = 0,973 in Chloroform)

Das Absorptionsspektrum in Chloroform-Alkohol zeigt eine Bande mit einem Maximum bei ungefähr 2400 Å (log ϵ = 4,3) und einer Inflexion bei ungefähr 2900 Å (log ϵ = 2,3).

Die Analysen und die Bestimmungen der Absorptionsspektren sind in unserem mikrochem. Laboratorium (Leitung Privatdozent Dr. *M. Furter*) ausgeführt worden.

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