

94. Zur Kenntnis der Triterpene.

(48. Mitteilung)¹⁾.Über Oxydationsprodukte des Lupeols und von Estern des Lupeols
mit Phtalmonopersäure und mit Selendioxyd

von L. Ruzicka und G. Rosenkranz.

(1. IV. 39.)

Vor kurzer Zeit²⁾ haben wir über ein saures Oxydationsprodukt von Lupeol-estern berichtet. Hier teilen wir Beobachtungen mit über das Verhalten von Lupeol bzw. seinen Estern gegenüber Oxydationsmitteln, wie Phtalmonopersäure und Selendioxyd.

Um einen weiteren Anhaltspunkt über Lage und Zahl der Doppelbindungen im Lupeol zu gewinnen, schien es uns zunächst wichtig, eine Titration mit Phtalmonopersäure sowohl beim Lupeol selber, als auch vergleichsweise beim Dihydro-lupeol durchzuführen. Dabei erachteten wir es als unerlässlich, die Oxyde zu isolieren und somit die Ergebnisse der Titration durch Analysen und Bestimmung der Absorptionsspektren, weiter auch durch Herstellung verschiedener Umsetzungsprodukte zu belegen, und dies um so mehr, als sich zwischen Beobachtungen von *Heilbron*, *Kennedy* und *Spring*³⁾ einerseits und *Dieterle* und *Biedebach*⁴⁾ andererseits Widersprüche zeigten. Unsere Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit dem Titrationsergebnis von *Heilbron*, *Kennedy* und *Spring* und im Gegensatz zu *Dieterle* und *Biedebach*, dass das Lupeol-acetat und das Lupeol bei der Oxydation mit Phtalmonopersäure sowohl nach 24, wie auch nach 120-stündigem Stehen nur ein Sauerstoffatom unter Bildung eines Monoxyds verbraucht, während das Dihydro-lupeol-acetat auch nach 120 Stunden keinen Sauerstoffverbrauch zeigt. Im Gegensatz zu den Resultaten von *Dieterle* und *Biedebach*, die bei der Behandlung von Lupeol und Lupeol-acetat mit Benzopersäure die Isolierung von Dioxyden beschreiben (deren Schmelzpunkte übrigens mit den von uns gefundenen der Monoxyde ziemlich übereinstimmen), konnten wir aus Lupeol und Lupeol-acetat Produkte isolieren, denen auf Grund unserer Analysen die Formeln von Monoxyden $C_{30}H_{50}O_2$ bzw. $C_{32}H_{52}O_3$ zukommen. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen stehen mit dem Vorhandensein von Oxydgruppen in Einklang (vgl. beispielsweise Kurve 1 in Figur A).

¹⁾ 47. Mitteil. Helv. **22**, 767 (1939).²⁾ Helv. **21**, 1391 (1938).³⁾ Soc. **1938**, 329.⁴⁾ Arch. Pharm. **276**, 312 (1938).

Um weitere Abbaureaktionen durchführen zu können, versuchten wir den Oxydring der Lupeol-oxyde aufzuspalten. α -Dioxyverbindungen konnten dabei nicht erhalten werden, weder beim Arbeiten in alkalischem, noch in saurem Medium, da sich der Übergang in die Carbonylverbindungen mit Leichtigkeit vollzieht. So entsteht bereits

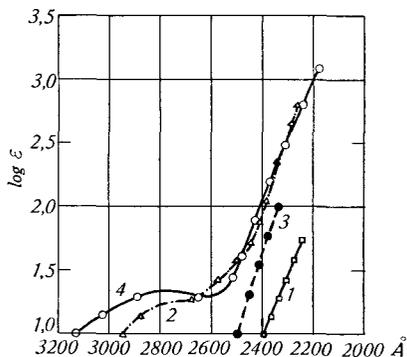


Fig. A¹).

- Kurve 1, Lupeol-acetat-oxyd, Smp. 226—230°.
 Kurve 2, Lupanalol-oxim, Smp. 221—222°.
 Kurve 3, Aceton-oxim.
 Kurve 4, Lupeon-oxim, Smp. 267°.

nach 3-stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge aus dem Lupeol-acetat-oxyd ein Gemisch des Lupeol-oxyds und des Aldehyds Lupanalol, welches diese beiden Bestandteile dem Spektrum nach (Max. 2770 Å, $\log \epsilon = 1,44$, in Alkohol) zu je ungefähr 50% enthalten dürfte. Beim Arbeiten in saurem Medium entsteht nach 72-stündigem Kochen fast quantitativ der acetylfreie Aldehyd Lupanalol $C_{30}H_{50}O_2$, in dem die Carbonylgruppe durch Bildung eines Monoxims $C_{30}H_{51}O_2N$ und durch das Absorptionsspektrum des letzteren (Kurve 2, in Fig. A), sowie durch dasjenige des Lupanalols selbst (Max. bei ungefähr 2800 Å, $\log \epsilon = 1,7$, in Alkohol) nachgewiesen werden konnte. Das Spektrum des Lupanalol-oxims ist vollkommen analog²) dem zum Vergleich bestimmten Spektrum des Lupeon-oxims (Kurve 4, Fig. A). Bei der sauren Spaltung des Lupanalol-oxims konnte der Aldehyd wieder zurückerhalten werden. Die Identifizierung beruhte dabei hauptsächlich auf der Bestimmung der Drehung, da diese Oxyde wegen ihrer leichten Umlagerungsfähigkeit bei der Mischprobe mit den Aldehyden keine Depression geben. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin konnte das Lupanalol-acetat $C_{32}H_{52}O_3$ erhalten werden, das im Gegensatz zum isomeren Lupeol-acetat-oxyd, mit dem es aus dem eben angegebenen

¹) Diese Spektren sind in alkoholischer Lösung aufgenommen worden.

²) Zum Vergleich ist Fig. A. Kurve 3, noch das Spektrum von Aceton-oxim angegeben worden.

Grunde keine Schmelzpunktserniedrigung zeigt, ein Aldehydspektrum aufweist (Max. 2800 Å, $\log \epsilon = 1,5$, in Alkohol) und eine verschiedene spez. Drehung besitzt.

Weiterhin wurde das Verhalten des Oxyds bei der Oxydation mit Chromtrioxyd unter milden Bedingungen geprüft. Bei der Oxydation von Lupeol-acetat-oxyd entstand als saurer Anteil eine Monocarbonsäure $C_{32}H_{50}O_4$, die mit Tetranitromethan keine Färbung gibt und nach dem wenig charakteristischen Spektrum (ähnlich Kurve 1 in Fig. A) wohl nicht α, β -ungesättigt sein dürfte. Diese Säure könnte durch Umlagerung der Oxidogruppe in die Aldehydgruppe und deren Weiteroxydation entstanden sein und soll als Acetyl-iso-lupanol-säure bezeichnet werden. Sie ist isomer mit der Säure vom Smp. 301—303°, die bei der Oxydation von Lupeol-acetat mit Chromtrioxyd entsteht¹⁾, wobei der Unterschied wahrscheinlich auf einer Stereoisomere beruht. Der aus der Säure vom Smp. 301—303° mit Diazomethan bereitete Methylester ist verschieden vom Methylester der Säure vom Smp. 290—291°, gibt aber beim energischen Behandeln mit alkoholischer Lauge die acetylfreie Oxy-säure vom Smp. 290—291°²⁾. Der Identitätsbeweis wurde durch Bestimmung des Mischschmelzpunkts und der optischen Drehung erbracht. Der bei der Oxydation des Lupeol-acetat-oxyds mit Chromtrioxyd entstandene Neutralkörper ist auf Grund von Mischschmelzpunkt und Drehung identisch mit dem bei 267—272° schmelzenden Neutralkörper von der gleichartigen Oxydation des Lupeol-acetates. Dieses Keton-acetat (Max. 2800 Å, $\log \epsilon = 1,8$, in Alkohol) ist nach der letzteren Methode auch von *Heilbron*, *Kennedy* und *Spring* erhalten worden. Auf Grund der Analysen kann zwischen den in Betracht kommenden Formeln $C_{32}H_{52}O_3$ und $C_{31}H_{50}O_3$ nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Es wurde noch die Oxydation von Verbindungen der Lupeolreihe mit Selendioxyd untersucht in der Absicht, die dabei zu erwartenden Umsetzungsprodukte weiteren Abbaureaktionen zu unterziehen.

Bei der Oxydation von Lupeol-acetat in Acetanhydrid konnte ein ungesättigtes Diol-diacetat der Formel $C_{34}H_{54}O_4$ erhalten werden, das mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung zeigt. Dieses Lupen-diol-diacetat konnte durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in ein Lupen-diol $C_{30}H_{50}O_2$ übergeführt werden. Es ist also wahrscheinlich neben der Doppelbindung des Lupeols ein Hydroxyl eingeführt und gleichzeitig acetyliert worden.

Bei der Oxydation von Lupeol-benzoat in Benzollösung entstand eine Verbindung $C_{37}H_{52}O_3$, die kein aktives Wasserstoffatom

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **21**, 1391 (1938) und *Duerden*, *Heilbron*, *McMeeking* und *Spring*, *Soc.* **1939**, 322. Diese Säure möchten wir als Acetyl-lupanol-säure bezeichnen.

²⁾ *Helv.* **21**, 1391 (1938).

aufweist, mit Hydroxylamin ein Oxim der Zusammensetzung $C_{37}H_{53}O_3N$ liefert, mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt und dessen Absorptionsspektrum das Vorliegen eines Ketons vermuten lässt, in welchem keine Doppelbindung in α, β -Stellung zum Carbonyl steht (Kurve 1 in Fig. B). Durch Kochen dieser Verbindung $C_{37}H_{52}O_3$, die als Keto-lupeol benzoat bezeichnet werden soll, mit alkoholischer Kalilauge konnte das Keto-lupeol erhalten werden, dem die Formel $C_{30}H_{48}O_2$ entspricht und dessen Spektrum ebenfalls auf ein Keton ohne Konjugation einer Doppelbindung zum Carbonyl hinweist (Kurve 2 in Fig. B).

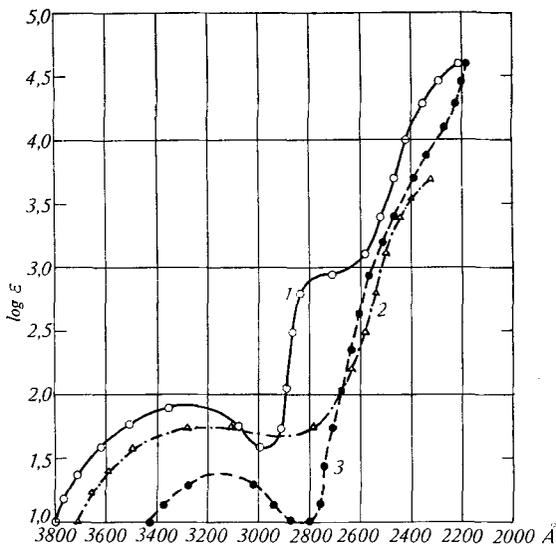


Fig. B.

- Kurve 1, Keto-lupeol-benzoat $C_{37}H_{52}O_3$, Smp. 268,5° (in Chloroform-Alkohol 1:4).
 Kurve 2, Keto-lupeol, $C_{30}H_{48}O_2$, Smp. 232—233° (in Alkohol).
 Kurve 3, Keto-lupeol-acetat, $C_{32}H_{50}O_3$, Smp. 224—226° (in Chloroform-Alkohol 1:4).

Eine ähnliche Folgerung wäre aus dem Spektrum des Keto-lupeol-acetats (Kurve 3 in Fig. B) zu ziehen, das durch Oxydation von Lupeol-acetat mit Selendioxyd in Benzollösung erhalten wurde und dessen Bruttoformel $C_{32}H_{50}O_3$ ist.

Experimenteller Teil¹⁾.

Oxydation von Lupeol mit Phtalmonopersäure.

500 mg Lupeol vom Smp. 212° wurden in 40 cm³ Äther gelöst und mit 10 cm³ einer 0,7-n. Lösung von Phtalmonopersäure in Äther 48 Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte in vollkommener Analogie zur unten beschriebenen Herstellung von

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Lupeol-acetat-oxyd. Erhalten wurden 470 mg Lupeol-oxyd, das aus Aceton in langen Nadeln krystallisiert und bei 192—197° schmolz.

$$[\alpha]_D = +8,83 \text{ (c = 2,60 in Chloroform)}$$

4,168 mg Subst. gaben 12,444 mg CO₂ und 4,278 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%

Gef. „ 81,42 „ 11,49%

Das Absorptionsspektrum zeigt eine Bande bei ungefähr 2800 Å (log. ε = 1,3) entsprechend vielleicht einem geringen Gehalt der Substanz an Keton.

Titration von Lupeol-acetat mit Phtalmonopersäure.

135 mg trockenes analysenreines Lupeol-acetat vom Smp. 214° wurden in 25 cm³ Äther gelöst und mit 7 cm³ 0,7-n. Phtalmonopersäure versetzt. Der Verbrauch an 0,1-n. Natriumthiosulfat betrug sowohl nach 24 als auch nach 120 Stunden 5,2 cm³ gegenüber der Blindprobe.

Verbrauch an Na₂S₂O₃ Ber. für C₃₂H₅₂O₂ 5,75 cm³

Gef. 5,20 cm³

(entsprechend 0,905 Doppelbindungen)

Herstellung von Lupeol-acetat-oxyd.

1 g Lupeol-acetat vom Smp. 214° wurde in 75 cm³ Äther gelöst und mit 20 cm³ einer 0,7-n. ätherischen Lösung von Phtalmonopersäure 48 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Zerstören der überschüssigen Persäure wurde die ätherische Lösung unter Zusatz von Eis mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, wobei sich teilweise das Natriumsalz der Phtalsäure als Zwischenschicht abschied aber mit viel Wasser wieder in Lösung gebracht werden konnte. Dann wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Erhalten wurde 1 g rohes Oxyd vom Smp. 200—210°, das durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Aceton in Form von langen Nadeln in reinem Zustande erhalten werden konnte. Das Produkt schmilzt nach vorherigem Sintern von 218—222° bei 226—230° und gibt bei einer Mischprobe mit Lupeol-acetat eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 16°.

$$[\alpha]_D = +24^{\circ} \text{ (c = 2,25 in Chloroform)}$$

4,179 mg Subst. gaben 12,16 mg CO₂ und 4,02 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₃ Ber. C 79,28 H 10,81%

Gef. „ 79,35 „ 10,76%

Alkalische Verseifung. 100 mg Lupeol-acetat-oxyd vom Smp. 226—230° wurden 3 Stunden lang mit einem Überschuss von 2-n. alkohol. Kalilauge unter Rückfluss gekocht. Hernach wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Säure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Rückstand von 90 mg wurde aus Aceton umkrystallisiert und ergab Nadeln, die bei 173—175° schmolzen.

$$[\alpha]_D = +8,9^{\circ} \text{ (c = 2,36 in Chloroform)}$$

3,690 mg Subst. gaben 10,994 mg CO₂ und 3,704 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%

Gef. „ 81,25 „ 11,23%

Nach dem Spektrum (vgl. den theoretischen Teil) liegt ein Gemisch des Oxyds und des Lupanalols vor.

Saure Verseifung. 500 mg Lupeol-acetat-oxyd vom Smp. 226 bis 230° wurden in einem Gemisch von 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure und 270 cm³ Alkohol 72 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Hernach wurde die Lösung eingeengt; beim Erkalten schieden sich feine weisse Nadeln aus. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit Alkohol-Wasser (1 : 5) gewaschen, zweimal aus wässrigem Alkohol und zweimal aus Aceton umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz schmolz scharf bei 173° und gab mit dem durch alkalische Verseifung erhaltenen Produkt keine Depression des Schmelzpunktes.

$$[\alpha]_D = +4,0^0 \text{ (c = 2,38 in Chloroform)}$$

3,765 mg Subst. gaben 11,253 mg CO₂ und 3,850 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%

Gef. „ 81,48 „ 11,44%

Nach dem Spektrum (vgl. den theoret. Teil) liegt wohl annähernd reines Lupanalol vor.

Das Lupanalol-acetat blieb nach 72-stündigem Kochen in einem Dioxan-Wassergemisch (10:1) unverändert.

Oxim des Lupanalols.

200 mg Lupanalol vom Smp. 173°, von der sauren Verseifung des Oxyds herrührend, 200 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und 400 mg krystallisiertes Natriumacetat wurden in 50 cm³ Methylalkohol 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Verdampfen im Vakuum zur Trockne wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Erhalten 150 mg weisse verfilzte Nadeln vom Smp. 221—222°.

4,012 mg Subst. gaben 11,560 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O

4,785 mg Subst. gaben 0,138 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

C₃₀H₅₁O₂N Ber. C 78,72 H 11,23 N 3,06%

Gef. „ 78,57 „ 11,32 „ 3,19%

Spaltung. 100 mg Oxim vom Smp. 221—222° wurden mit einem Gemisch von 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ 2-n. Schwefelsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Einengen der Lösung schieden sich 80 mg feine verfilzte Nadeln aus, die aus Aceton umkrystallisiert bei 173° schmolzen und bei der Mischprobe mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Verseifungsprodukt aus Lupeol-acetat-oxyd keine Erniedrigung gaben.

$$[\alpha]_D = +4,2^0 \text{ (c = 2,37 in Chloroform)}$$

Acetylierung des Lupanalols.

500 mg durch saure Verseifung aus Lupeol-acetat-oxyd erhaltene Substanz vom Smp. 173° wurden durch Erwärmen mit 2,5 cm³ absolutem Pyridin und 2,5 cm³ über Calciumcarbonat destilliertem Acetanhydrid in Lösung gebracht und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Verdampfen im Vakuum wurde der Rückstand viermal aus Aceton umkrystallisiert. Erhalten wurden 400 mg Substanz in Form von Nadeln, die bei 223—226° schmolzen und bei einer Mischprobe mit Lupeol-acetat-oxyd keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben. Das

Absorptionsspektrum (vgl. theor. Teil) deutet aber auf die Anwesenheit der Aldehydgruppe hin, während das Lupeol-acetat-oxyd das wenig charakteristische Oxidospektrum aufweist.

$$[\alpha]_D = +14,4^{\circ} \quad (c = 2,50 \text{ in Chloroform})$$

3,660 mg Subst. gaben 10,662 mg CO₂ und 3,499 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₂ O ₃	Ber. C 79,28	H 10,81%
Gef. „	79,44	„ 10,70%

Oxydation von Lupeol-acetat-oxyd mit Chromtrioxyd.

500 mg Lupeol-acetat-oxyd vom Smp. 223—226° wurden in 25 cm³ Eisessig gelöst und mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nun wurde eine Lösung von 175 mg Chromtrioxyd in 0,25 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig bei 40° innert einer Stunde zugetropft. Nach 16-stündigem Stehen wurde die überschüssige Chromsäure mit Methanol zerstört und die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst, in Äther und Wasser aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt (über die neutralen Produkte vgl. weiter unten), wobei sich ein schwerlösliches Natriumsalz als Zwischenschicht abschied und abfiltriert wurde. Die Säure wurde daraus durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der krystalline Rückstand von 350 mg zweimal aus Alkohol-Äther und zweimal aus Aceton umkrystallisiert. Die so erhaltenen Blättchen schmolzen in einem Schmelzpunktröhrchen, das im Hochvakuum zugeschmolzen worden war, scharf und ohne Zersetzung bei 290—291°. Eine Mischprobe mit der Säure vom Smp. 302—303¹⁾ schmolz im Hochvakuum bei 283—285°.

$$[\alpha]_D = +24,3^{\circ} \quad (c = 2,284 \text{ in Chloroform})$$

4,046; 4,432 mg Subst. gaben 11,38; 12,469 mg CO₂ und 3,75; 4,207 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%
Gef. „	76,70; 76,72	„ 10,37; 10,62%

Methylester. 100 mg der Säure wurden mit Diazomethan auf übliche Art verestert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung wurde der Ester aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Die erhaltenen Blättchen schmelzen im Hochvakuum bei 280—281°.

$$[\alpha]_D = +0,4^{\circ} \quad (c = 1,26 \text{ in Chloroform})$$

4,178 mg Subst. gaben 11,770 mg CO₂ und 3,914 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₄ O ₄	Ber. C 76,99	H 10,58%
Gef. „	76,82	„ 10,48%

Zum Vergleich wurde auch die spezifische Drehung des Methylesters vom Smp. 262—264° bestimmt, der von der Oxydation des Lupeol-acetats mit Chromtrioxyd herührte²⁾:

$$[\alpha]_D = +22,2^{\circ} \quad (c = 2,97 \text{ in Chloroform})$$

¹⁾ Helv. 21, 1393 (1938).

²⁾ Helv. 21, 1393 (1938).

Verseifung des Methylesters. 200 mg Methylester vom Smp. 280—281° wurden mit einem Überschuss von 2-n. methylalkoholischer Kalilauge 18 Stunden am Wasserbad gekocht. Hernach wurde das Methanol im Vakuum weggedampft, der Rückstand angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Erhalten wurden 180 mg Prismen, die im Hochvakuum bei 290—291° schmolzen und mit der früher beschriebenen Oxysäure vom Smp. 290—291°¹⁾ keine Depression gaben. Auch die Drehung der beiden Oxysäuren stimmt überein.

$$[\alpha]_D = +8,44^\circ \quad (c = 1,135 \text{ in Chloroform})$$

Die früher¹⁾ beschriebene Säure zeigte folgende Drehung:

$$[\alpha]_D = +8,2^\circ \quad (c = 1,10 \text{ in Chloroform})$$

4,177 mg Subst. gaben 12,063 mg CO₂ und 4,099 mg H₂O

14,046 mg Subst. verbrauchten 3,067 cm³ 0,01-n. KOH

C₃₀H₅₀O₃ Ber. C 78,55 H 10,99% Äquiv.-Gew. 458,7

Gef. „ 78,75 „ 10,98% „ „ 458,0

Neutralkörper. Der durch Schütteln mit Sodalösung von den sauren Anteilen befreite Neutralkörper (150 mg) von der Oxydation des Lupeol-acetat-oxyds mit Chromtrioxyd wurde in Benzol aufgenommen, nachdem er vorher mit Natriumsulfat getrocknet worden war, und dann durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Die so gereinigte Verbindung wurde aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und in Form von langen Nadeln erhalten, die bei 267—268° schmolzen. Mit dem Neutralkörper, der bei der Oxydation von Lupeol-acetat mit Chromtrioxyd erhalten worden war²⁾, trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

$$[\alpha]_D = +0,80^\circ \quad (c = 2,51 \text{ in Chloroform})$$

3,852; 3,990 mg Subst. gaben 11,140; 11,54 mg CO₂ und 3,710; 3,83 mg H₂O

C₃₁H₅₀O₃ Ber. C 79,09 H 10,71%

C₃₂H₅₂O₃ Ber. „ 79,28 „ 10,81%

Gef. „ 78,87; 78,87 „ 10,77; 10,73%

Oxydation von Lupeol-acetat mit Chromtrioxyd.

Der bei der bereits früher³⁾ beschriebenen Oxydation von Lupeol-acetat mit Chromtrioxyd erhaltene Neutralkörper wurde auf die gleiche Weise wie oben erwähnt gereinigt. Smp. 267—268°.

$$[\alpha]_D^{20} = +1,2^\circ \quad (c = 2,485 \text{ in Chloroform})^4)$$

Es wurden zwei Präparate verschiedener Darstellungen analysiert.

Präp. I: 3,481; 3,305; 4,040 mg Subst. gaben 10,11; 9,59; 11,72 mg CO₂ und 3,31; 3,13; 3,86 mg H₂O.

¹⁾ Helv. **21**, 1394 (1938).

²⁾ Vgl. Helv. **21**, 1394 (1938) und Soc. **1938**, 329.

³⁾ Vgl. Helv. **21**, 1394 (1938).

⁴⁾ Die von uns bestimmten Drehungen weichen allerdings von der von *Heilbron, Kennedy* und *Spring* angegebenen $[\alpha]_D = +7,1^\circ$ ($c = 1,1$ in Chloroform) wesentlich ab.

Präp. II: 3,313; 3,613; 3,205; 4,037 mg Subst. gaben 9,63; 10,50; 9,31; 11,71 mg CO₂ und 3,16; 3,49; 3,10; 3,86 mg H₂O.

C ₃₁ H ₅₀ O ₃	Ber. C	79,09	H	10,71%
C ₃₂ H ₅₂ O ₃	Ber. „	79,28	„	10,81%
Präp. I	Gef. „	79,20; 79,13; 79,11	„	10,64; 10,60; 10,69%
Präp. II	Gef. „	79,27; 79,25; 79,21; 79,10	„	10,67; 10,80; 10,83; 10,70%

Oxydation von Lupanalol-acetat mit Chromtrioxyd.

Es wurden 500 mg Lupanalol-acetat vom Smp. 226—230° unter vollkommen analogen Bedingungen, wie sie bei der Oxydation von Lupeol-acetat-oxyd beschrieben sind, mit Chromtrioxyd oxydiert. Dabei wurden 350 mg der Säure C₃₂H₅₂O₄ erhalten, die im Hochvakuum bei 290—291° schmolz und durch Mischschmelzpunkt mit der bei der Oxydation von Lupeol-acetat-oxyd entstandenen Säure identifiziert werden konnte. Der mit Diazomethan bereitete Methyl-ester schmolz bei 281° und gab mit dem oben erwähnten Methyl-ester C₃₃H₅₄O₄ keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Oxydation von Lupeol-acetat mit Selendioxyd in Acetanhydrid.

1 g Lupeol-acetat wurde mit 300 mg Selendioxyd in 300 cm³ Acetanhydrid 48 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dabei schied sich der grösste Teil des entstandenen Selen in Form eines schwarzen Pulvers ab, das abfiltriert wurde. Das Acetanhydrid wurde im Vakuum abgedampft, wobei ein harziger Kolbenrückstand zurückblieb, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton nicht völlig vom kolloidalen Selen befreit werden konnte. 600 mg der so vorgereinigten Substanz wurden in Benzol-Hexan (1:1) gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) filtriert. Beim Eluieren mit 300 cm³ Benzol wurde eine bei 168° schmelzende gelbe Substanz (510 mg) erhalten, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton von den letzten Resten des Selen befreit werden konnte, wobei sich vorheriges Aufkochen mit Aluminiumoxyd und Tierkohle in Acetonlösung als nützlich erwies. Die Substanz bildet grosse Oktaeder vom Smp. 178—179° und gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung.

3,738 mg Subst. gaben 10,632 mg CO₂ und 3,437 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₄ O ₄	Ber. C	77,51	H	10,34%
	Gef. „	77,54	„	10,29%

Die Substanz wäre also ein Lupen-diol-diacetat.

Verseifung von Lupen-diol-diacetat. 200 mg Oxydationsprodukt vom Smp. 178—179° wurden 5 Stunden lang mit 20 cm³ 1-n. methylalkoholischer Kalilauge am Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Dann wurde der Methylalkohol im Vakuum weggedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Säure und Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat ge-

trocknet, eingedampft und der erhaltene krystalline Rückstand (180 mg) aus Aceton umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden lange weisse Nadeln erhalten, die scharf bei 227,5 bis 228,5^o schmolzen.

3,709 mg Subst. gaben 11,089 mg CO₂ und 3,778 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₀ O ₂	Ber. C	81,38	H	11,39%
Gef. „	„	81,53	„	11,40%

Es liegt also Lupen-diol vor.

Acetylierung von Lupen-diol. 100 mg Lupen-diol vom Smp. 227,5—228,5^o wurden in 0,5 cm³ trockenem Pyridin und 0,5 cm³ reinem Acetanhydrid gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 80 mg Acetylierungsprodukt erhalten, die aus Aceton in Form von Oktaedern krystallisierten, bei 178—179^o schmolzen und mit einer Mischprobe von analysenreinem Lupen-diol-diacetat keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

Oxydation von Lupeol-benzoat mit Selendioxyd in Benzol.

5 g Lupeol-benzoat vom Smp. 262^o wurden in 125 cm³ Benzol mit 1,2 g frisch sublimiertem Selendioxyd 144 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hernach wurde das ausgeschiedene Selen abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Benzol gelöst, mit 250 cm³ Hexan durch eine Säule von 150 g Aluminiumoxyd durchgelassen und mit Hexan-Benzol (1 : 1) eluiert. Dabei wurden 2,8 g Substanz erhalten, die zur weiteren Reinigung zweimal aus Chloroform-Methanol und zweimal aus Aceton umkrystallisiert wurden. Man erhielt aus Chloroform-Methanol Blättchen, aus Aceton lange Nadeln vom scharfen Smp. 268,5^o, die bei der Mischprobe mit Lupeol-benzoat eine Schmelzpunktserniedrigung von 14^o ergaben.

4,107 mg Subst. gaben 12,31 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

C ₃₇ H ₅₂ O ₃	Ber. C	81,57	H	9,62%
C ₃₇ H ₅₀ O ₃	Ber. „	81,87	„	9,28%
Gef. „	„	81,74	„	9,70%

Verseifung von Keto-lupeol-benzoat. 500 mg reines Keto-lupeol-benzoat vom Smp. 268,5^o wurden mit einer Lösung von 600 mg Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Methylalkohol 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hernach wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Säure und Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther weggedampft. Der krystalline Rückstand (450 mg) wurde zweimal aus Aceton umkrystallisiert, wobei feine lange weisse Nadeln vom Smp. 232—233^o erhalten wurden.

3,885 mg Subst. gaben 11,626 mg CO₂ und 3,858 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₈ O ₂	Ber. C	81,76	H	10,98 %
C ₃₀ H ₄₆ O ₂	Ber. „	82,13	„	10,57 %
Gef. „	„	81,61	„	11,11 %

Es liegt das Keto-lupeol vor.

Oxim des Keto-lupeol-benzoats. 100 mg Keto-lupeol-benzoat vom Smp. 268,5°, 100 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und 200 mg krystallisiertes Natriumacetat wurden in 5 cm³ Chloroform gelöst und mit 30 cm³ Methanol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und eingeeengt. Dabei wurden 80 mg eines in Form von Blättchen krystallisierenden Produkts erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol konstant bei 235—237° schmolzen.

4,275 mg Subst. gaben 12,434 mg CO₂ und 3,716 mg H₂O

3,580 mg Subst. gaben 0,094 cm³ N₂ (23°, 712 mm)

C₃₇H₅₃O₃N Ber. C 79,38 H 9,54 N 2,50%

C₃₇H₅₁O₃N Ber. „ 79,66 „ 9,22 „ 2,51%

Gef. „ 79,31 „ 9,72 „ 2,85%

Oxydation von Lupeol-acetat mit Selendioxyd in Benzol.

In völliger Analogie zur Oxydation von Lupeol-benzoat mit Selendioxyd in Benzol wurde 1 g Lupeol-acetat in 25 cm³ Benzol mit 240 mg Selendioxyd oxydiert. Nach der Aufarbeitung wurden 600 mg Keto-lupeol-acetat in Form von Nadeln erhalten, die aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert bei 224—226° schmolzen.

3,802 mg Subst. gaben 11,102 mg CO₂ und 3,576 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₃ Ber. C 79,61 H 10,44%

C₃₂H₄₈O₃ Ber. „ 79,94 „ 10,06%

Gef. „ 79,63 „ 10,52%

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leiter Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule, Zürich.

95. Zur Kenntnis der Triterpene

(49. Mitteilung)¹⁾

Oxydation des Acetyl-oleanolsäure-methylesters und des Acetyl-sumaresinonsäure-methylesters mit Selendioxyd

von L. Ruzicka, A. Grob und F. Ch. van der Sluys-Veer.

(1. IV. 1939.)

In zwei vorhergehenden Mitteilungen¹⁾²⁾ berichteten wir u. a. über Oxydationen mit Selendioxyd in der Reihe des β -Amyrins und des Lupeols. Auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen sind wir dazu übergegangen, die anderen im Vordergrund des Interesses stehenden Triterpenverbindungen der gleichen Oxydationsreaktion zu unterziehen, und berichten hier über einige der erhaltenen Resultate.

Acetyl-oleanolsäure-methylester lieferte beim Kochen in Eisessiglösung mit Selendioxyd unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen den Acetyl-dehydro-oleanolsäure-methylester (C₃₃H₅₀O₄). In

¹⁾ 48. Mitteilung Helv. **22**, 778 (1939).

²⁾ Helv. **22**, 767 (1939).