

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 eingeengt. 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.)

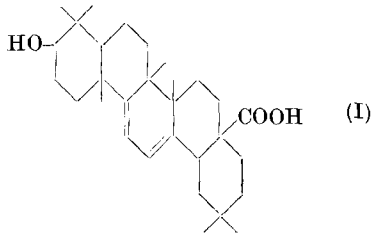
In zwei vorhergehenden Mitteilungen¹⁾²⁾ berichteten wir u. a. über Oxydationen mit Selendioxyd in der Reihe des β -Amyrins und des Lupeols. Auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen sind wir dazu übergegangen, die anderen im Vordergrund des Interesses stehenden Triterpenverbindungen der gleichen Oxydationsreaktion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

dieser Verbindung ist die Anwesenheit zweier konjugierter Doppelbindungen, die sich vermutlich in einem Ringe befinden, durch ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 2500 Å (log. $\epsilon = 4,35$) angedeutet (vgl. Kurve 1, Figur A). Durch alkalische Verseifung liess sich der Dehydro-oleanolsäure-methylester gewinnen. Bei Annahme der von *R. D. Haworth* vorgeschlagenen Abänderung unserer Oleanolsäureformel käme für die Dehydrosäure Formel (I) in Betracht.



Neben dem Acetyl-dehydro-oleanolsäure-methylester entstand bei der Oxydation mit Selendioxyd noch eine zweite Verbindung der wahrscheinlichen Bruttoformel $C_{33}H_{46}O_6$, die noch näher untersucht werden muss. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung (Kurve 2, Fig. A) zeigt, dass sie ein stark ungesättigtes System enthalten muss (Max. bei ungefähr 2750 Å, log. $\epsilon = 4,1$).

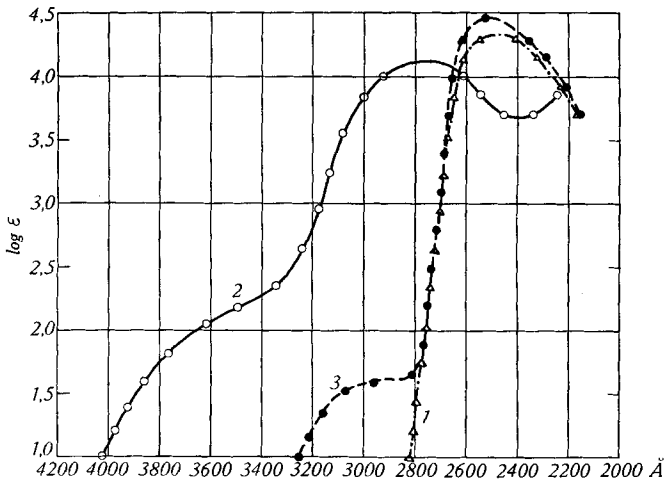


Fig. A¹⁾.

Kurve 1, Acetyl-dehydro-oleanolsäure-methylester, Smp. 227—228°.

Kurve 2, Verbindung $C_{33}H_{46}O_6$, Smp. 245—246°, aus Acetyl-oleanolsäure-methylester.

Kurve 3, Verbindung $C_{33}H_{48}O_5$, Smp. 302—303°, aus Acetyl-sumaresinonsäure-methylester.

¹⁾ Die Spektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

Beim Übergang von β -Amyrin-acetat, $[\alpha]_D = +81^\circ$ (in Chloroform)¹⁾, bei der Oxydation mit Selendioxyd zum Dehydro- β -amyrin-acetat²⁾, $[\alpha]_D = -62^\circ$ (in Chloroform), findet also eine Abnahme der spezifischen Drehung um 143° statt. Im Gegensatze dazu nimmt bei der Überführung des Acetyl-oleanolsäure-methylesters, $[\alpha]_D = +70,4^\circ$ (in Chloroform)³⁾, in die Dehydroverbindung, $[\alpha]_D = +137^\circ$ (in Chloroform), die spezifische Drehung um 67° zu. Eine ähnliche Zunahme (= 54°) der spezifischen Drehung wird beobachtet bei der Überführung des β -Amyrin-acetats in das Methyl-dehydro- β -amyrin-acetat²⁾. Noch grösser ist allerdings die Zunahme der Drehung (im Vergleich mit β -Amyrin-acetat ungefähr 250°) bei der Bildung des anderen Dehydro- β -amyrin-acetats nach *Beynon, Sharples* und *Spring*⁴⁾ ausgehend von Keto- β -amyrin-acetat. Alle in dieser Abhandlung bisher erwähnten Dehydroverbindungen weisen ein Absorptionsmaximum zwischen 2400 und 2500 Å (log. $\epsilon =$ oberhalb 4) auf, mit Ausnahme des Dehydro- β -amyrin-acetats von *Beynon, Sharples* und *Spring* (Max. 2820 Å, log. $\epsilon = 3,98$).

Wir beschreiben hier noch die Oxydation von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester⁵⁾ mit Selendioxyd in Eisessig, wobei gleichfalls unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen ein Acetyl-dehydro-sumaresinonsäure-methylester $C_{33}H_{48}O_5$ entsteht. Die Absorptionskurve dieser Verbindung (Kurve 3, Fig. A) zeigt neben der dem Carbonyl entsprechenden Bande (ungefähr 2900 Å, log. $\epsilon = 1,6$) noch das bei ungefähr 2500 Å (log. $\epsilon = 4,45$) liegende Maximum, das wohl dem System zweier konjugierter Doppelbindungen zuzuweisen ist. Die Bildung der letztgenannten Verbindung ist mit einer Abnahme der spezifischen Drehung um 196° verknüpft.

Wir werden demnächst über die Oxydation anderer Triterpenderivate mit Selendioxyd berichten, sowie über den Abbau der dabei erhaltenen Produkte.

Experimenteller Teil⁶⁾.

Oxydation von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester⁷⁾ mit Selendioxyd.

500 mg Acetyl-sumaresinonsäure-methylester (Smp. 285—286°, $[\alpha]_D = +44,9^\circ$) werden in 50 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit 500 mg Selendioxyd 24 Stunden gekocht. Dann wird die heisse Lösung vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, etwas Natriumacetat zugegeben und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst und mit Soda und nachfolgend mit Wasser sehr gut ge-

¹⁾ *N. H. Cohen*, R. **28**, 393 (1909).

²⁾ *Helv.* **22**, 767 (1939).

³⁾ *Winterstein* und *Stein*, Z. physiol. Ch. **199**, 71 (1931).

⁴⁾ *Soc.* **1937**, 249.

⁵⁾ *Diss. Hösl*, Zürich, E. T. H. 1935, S. 46.

⁶⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁷⁾ *Diss. Hösl*, Zürich, E. T. H. 1935, S. 46.

waschen. Die getrocknete Ätherlösung wird zur Trockne verdampft, der gelbe Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und durch eine 20 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert.

Mit Benzol lassen sich 290 mg farbloses Öl eluieren. Auf Methylalkoholzusatz krystallisiert die Substanz. Sie wurde aus Methanol unter Chloroformzusatz (wegen der schweren Löslichkeit) sechsmal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 302—303°. Mit Ausgangsmaterial gemischt, ergibt sich eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

4,022 mg Subst. gaben 11,101 mg CO₂ und 3,254 mg H₂O
4,023 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*
2,249 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₃₃H₄₈O₅ Ber. C 75,53 H 9,22 OCH₃ 5,91%
Gef. „ 75,27 „ 9,05 „ 5,78%

[α]_D = -151,6° (c = 1,27 in Chloroform)

Mit Benzol-Äther (1:1) liessen sich weitere 160 mg eines gelblichen Öls eluieren. Nach einigen Krystallisationen aus Methylalkohol-Chloroform lag der Schmelzpunkt bei 300—302°. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt ergab keine Erniedrigung.

50 mg gelbes Öl, das schliesslich mit Äther eluiert wurde, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Oxydation des Acetyl-oleanolsäure-methylesters mit Selendioxyd.

1 g Acetyl-oleanolsäure-methylester wurden in 60 cm³ Eisessig gelöst und mit 0,5 g Selendioxyd 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das ausgeschiedene Selen wurde abfiltriert und die Eisessiglösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung der selenigen Säure gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers wurde in Benzol gelöst und zur Entfernung von Selenspuren durch Aluminiumoxyd filtriert. Schliesslich wurde aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Man erhielt prismatische Nadeln vom Smp. 227—228°. Mit Tetranitromethan gibt die Verbindung eine starke Gelbfärbung.

4,060; 3,999 mg Subst. gaben 11,550; 11,404 mg CO₂ und 3,526; 3,586 mg H₂O.
3,457; 3,930 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 1,939; 2,412 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₃₃H₅₀O₄ Ber. C 77,60 H 9,87 OCH₃ 6,08%
Gef. „ 77,58; 77,77 „ 9,72; 10,03 „ 5,80; 6,34%

[α]_D = +137° (c = 0,68 in Chloroform)

Aus den Mutterlaugen erhielt man eine in Methanol leichter lösliche Substanz, die beim Krystallisieren aus Methanol-Wasser Platten vom Smp. 245—246° gab. Mit Tetranitromethan gibt die Verbindung eine starke Gelbfärbung.

3,886; 3,893 mg Subst. gaben 10,494; 10,482 mg CO₂ und 2,945; 2,967 mg H₂O.
4,210; 3,782 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und

Brecher 2,569; 2,224 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
C₃₃H₄₆O₆ Ber. C 73,57 H 8,60 OCH₃ 5,76%
Gef. „ 73,64; 73,43 „ 8,48; 8,53 „ 6,31; 6,08%
[α]_D = +146° (c = 0,673 Chloroform)

Verseifung. 100 mg der Substanz vom Smp. 227—228° wurden 1 Stunde mit 20 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols wurde der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in prismatische Nadeln vom Smp. 168—169°.

4,302 mg Subst. gaben 12,515 mg CO₂ und 3,993 mg H₂O.
4,940 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*
3,108 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
C₃₁H₄₈O₃ Ber. C 79,43 H 10,32 OCH₃ 6,62%
Gef. „ 79,33 „ 10,39 „ 6,51%

Die Mikroanalysen und Absorptionsspektren sind in unserem mikrochem. Laboratorium (Leitung Privatdoz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt worden.

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

96. Über das Schwefeltetroxyd SO₄

von *Fr. Fichter* und *Alfred Maritz*¹⁾.

(30. III. 39.)

1. Einleitung.

In einer Reihe von Untersuchungen²⁾ wurde früher gezeigt, dass bei der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten oder auf Schwefelsäure neben Peroxy-disulfat bzw. Peroxy-dischwefelsäure ein höheres, unbeständiges, von Peroxy-monoschwefelsäure verschiedenes Schwefeloxyd entsteht, das charakteristische Oxydationen hervorruft, das aber aus den Lösungen, in denen es nur einen kleinen Anteil ausmacht, nicht isoliert werden konnte. Wir nahmen an, es handle sich um das schon von andern Forschern³⁾ vermutete Schwefeltetroxyd SO₄.

Als nun vor einigen Jahren *R. Schwarz* und *H. Achenbach*⁴⁾ durch Einwirkung der Glimmentladung auf Gemische von Schwefeldioxyd

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Alfred Maritz*, 1939.

²⁾ *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, *Helv.* **9**, 602 (1926); *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, *Helv.* **10**, 553 (1927); *Fr. Fichter* und *A. Goldach*, *Helv.* **13**, 378 (1930).

³⁾ *M. Berthelot*, *C. r.* **86**, 277, 288 (1878); *F. Meyer*, *G. Bailleul*, *G. Henkel*, *B.* **55**, 2923 (1922); *J. Maisin*, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 326 (1925).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **219**, 271 (1934).