

## 17. Zur Kenntnis der Triterpene

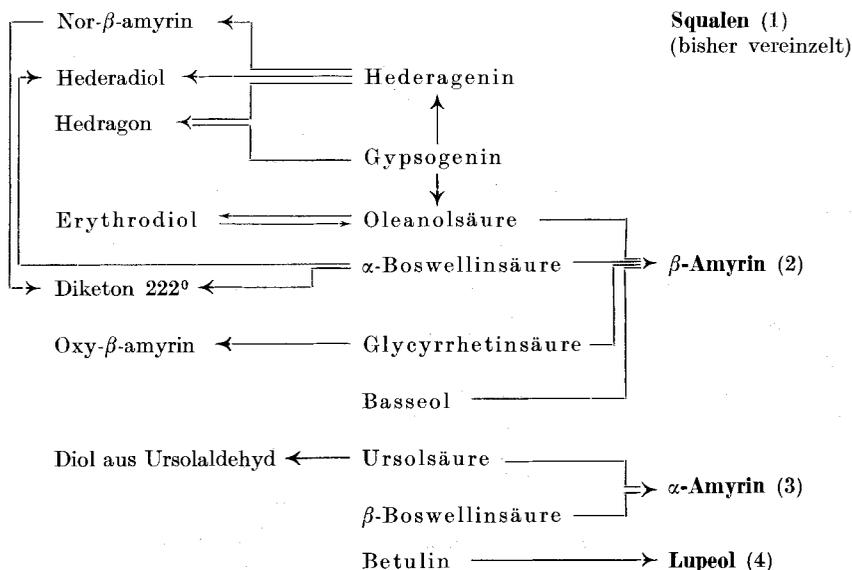
(53. Mitteilung)<sup>1)</sup>

### Überführung des Hederagenins in ein Umwandlungsprodukt der $\alpha$ -Boswellinsäure

von L. Ruzicka und A. Marxer.

(27. XII. 39.)

Bestimmte Untergruppen der Triterpene weisen in ihrem Bau und ihren Reaktionen eine unverkennbare Ähnlichkeit auf. Man versuchte deshalb durch gegenseitige Umwandlung dieser Triterpene, die vermuteten Beziehungen zu beweisen. Nach den bis heute erreichten und in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultaten lassen sich die Triterpene in 4 Untergruppen einteilen: die des Squalens, des  $\alpha$ -Amyrins, des  $\beta$ -Amyrins und des Lupeols.



Untergruppe des  $\beta$ -Amyrins. *Jacobs* und *Gustus*<sup>2)</sup> haben beim Hederagenin (Ia) durch Oxydation der primären Alkoholgruppe zu Carboxyl sowie der sekundären zu Carbonyl mit nachfolgender Abspaltung von Kohlendioxyd Hedragon erhalten. Derselbe Körper resultierte auch bei der Oxydation der Aldehyd- und Alkoholgruppe im Gypsogenin<sup>3)</sup> (Ib). *Ruzicka* und *Giacomello*<sup>3)</sup> konnten ferner durch katalytische Hydrierung von Gypsogenin direkt zu Hederagenin gelangen. Andererseits wurde die Aldehydgruppe in Gypsogenin in Methyl umgewandelt<sup>4)</sup>, wodurch man Oleanolsäure (Id) erhielt. Ery-

<sup>1)</sup> 52. Mitteilung Helv. **23**, 132 (1940).

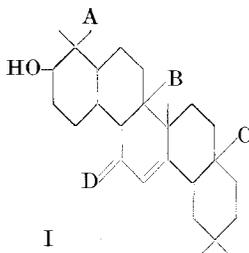
<sup>2)</sup> J. biol. Chem. **69**, 641 (1926).

<sup>3)</sup> Helv. **20**, 299 (1937).

<sup>4)</sup> Helv. **19**, 1136 (1936).

throdioI (Ic) wurde von *Zimmermann*<sup>1)</sup> als Monostearat zum Stearat der Oleanolsäure oxydiert. Die umgekehrte Reaktion fand bei der Reduktion von Oleanol-aldehyd statt, die von *Ruzicka* und *Schellenberg*<sup>2)</sup> ausgeführt wurde. Als Hauptprodukt trat hiebei  $\beta$ -Amyrin (Ig) auf, wodurch Gypsogenin und Hederagenin in Beziehung zu  $\beta$ -Amyrin gebracht wurden. *Ruzicka* und *Marxer*<sup>3)</sup> gelang es, Glycyrrhetinsäure (Ie) über Desoxyglycyrrhetinsäure in  $\beta$ -Amyrin überzuführen, wobei als Nebenprodukt das Diol Oxy- $\beta$ -amyrin isoliert wurde. *Ruzicka* und *Wirz* berichten in einer gleichzeitig erscheinenden Mitteilung<sup>4)</sup> über die Umwandlung von  $\alpha$ -Boswellinsäure (If) in  $\beta$ -Amyrin.

*Beynon*, *Heilbron* und *Spring*<sup>5)</sup> cyclisierten das tetracyclische Basseol zu  $\beta$ -Amyrin.



a) Hederagenin	A = CH <sub>2</sub> OH	B = CH <sub>3</sub>	C = COOH	D = H <sub>2</sub>
b) Gypsogenin	A = CHO	B = CH <sub>3</sub>	C = COOH	D = H <sub>2</sub>
c) Erythrodiol	A = CH <sub>3</sub>	B = CH <sub>3</sub>	C = CH <sub>2</sub> OH	D = H <sub>2</sub>
d) Oleanolsäure	A = CH <sub>3</sub>	B = CH <sub>3</sub>	C = COOH	D = H <sub>2</sub>
e) Glycyrrhetinsäure	A = CH <sub>3</sub>	B = COOH	C = CH <sub>3</sub>	D = O
f) $\alpha$ -Boswellinsäure	A = COOH	B = CH <sub>3</sub>	C = CH <sub>3</sub>	D = H <sub>2</sub>
g) $\beta$ -Amyrin	A = CH <sub>3</sub>	B = CH <sub>3</sub>	C = CH <sub>3</sub>	D = H <sub>2</sub>

Untergruppe des  $\alpha$ -Amyrins. Ursolsäure liefert durch Umwandlung des Carboxyls in Methyl  $\alpha$ -Amyrin, wie *Goodson*<sup>6)</sup> gezeigt hat. Durch eine analoge Umwandlung konnten *Ruzicka* und *Wirz*<sup>7)</sup> aus  $\beta$ -Boswellinsäure ebenfalls  $\alpha$ -Amyrin gewinnen.

Untergruppe des Lupeols. In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilten *Ruzicka* und *Brenner*<sup>8)</sup> die Umwandlung von Betulin in Lupeol mit.

Bei den oben erwähnten Reduktionen von Triterpen-aldehyden nach *Wolff-Kishner* wurden als Nebenprodukte Diole erhalten: aus Glycyrrhetin-aldehyd Oxy- $\beta$ -amyrin, aus Oleanol-aldehyd Erythrodiol. Die Reduktion von Ursol-aldehyd mit Natrium und Alkohol lieferte ebenfalls ein Diol<sup>9)</sup>; eine analoge Reduktion von  $\alpha$ -Boswellin-aldehyd sollte zu einem Diol führen<sup>10)</sup>, das mit dem Diol identisch sein muss, welches sich aus dem Hederagenin durch Umwandlung von Carboxyl in Methyl ableitet. Wir nennen dieses im folgenden beschriebene Diol Hederadiol. Es war mit keinem der in der Literatur bisher beschriebenen Triterpen-diole identisch, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

1) *Helv.* **19**, 247 (1936).

5) *Soc.* **1937**, 989.

2) *Helv.* **20**, 1553 (1937).

6) *Soc.* **1938**, 999.

3) *Helv.* **22**, 195 (1939).

7) *Helv.* **22**, 948 (1939).

4) *Helv.* **23**, 132 (1940).

8) *Helv.* **22**, 1523 (1939).

9) *L. Ruzicka* und *P. Rusconi*; vgl. eine spätere Mitteilung.

10) Über diese Umwandlung soll später berichtet werden. Es ist dies die einzige in obiger Tabelle angeführte Umwandlung, die noch nicht beschrieben worden ist.

Triterpendiole.

Name	Autor	Formel Derivat	Smp.	Drehung
Mudarin	Hill u. Sircar <sup>1)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> Mono-acetat	176° 195—96°	
Cerinol aus Cerin	Drake <sup>2)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat	293—95° 267—69°	+ 9,4°
Arnidiol	Klobb <sup>3)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat	249—50° 181—83°	+ 62,8° Aceton + 74,2° Benzol
Brein	Vesterberg <sup>4)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat Di-benzoat	216—17° 196° 209—10°	+ 65,5° Alkohol
Faradiol	Klobb <sup>5)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>  Di-acetat Di-propionat	238°  140—45° 155—58°	+ 45,1° Alkohol + 41° CHCl <sub>3</sub> + 63,6° Benzol + 62,3° Benzol
Soja-Sapo- genol C	Ochiai, Tsuda, Kitagawa <sup>6)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Acetat Benzoat Dihydro Dihydro-acetat	239° 198° 188° 243—45° 188°	+ 70,7°
Erythrodiol	Zimmermann <sup>7)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat	231° 188°	+ 75,38° CHCl <sub>3</sub> + 59,41° CHCl <sub>3</sub>
Zeorin	Asahina, Akagi <sup>8)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> Acetat	253° 178°	+ 101,1° Pyrid.
Hederadiol	diese Mitteilung	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat Di-benzoat	259—61° flüssig 186—88°	+ 86,8° CHCl <sub>3</sub>  + 128,° CHCl <sub>3</sub>
Oxy-β-amy- rin	Ruzicka und Marxer <sup>9)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat Di-benzoat	241—43° 198° 225,5—26,5°	+ 87,2° CHCl <sub>3</sub> + 96,2° CHCl <sub>3</sub>
Diol aus Ur- solaldehyd	Ruzicka und Rusconi	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Di-acetat	223—226° 150—51°	+ 71,33° CHCl <sub>3</sub> + 53° Benzol
Onocerin	Zimmermann <sup>10)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>  Di-acetat Tetrahydro Tetrahydro- di-acetat	202—03° u. 232° 224° 255 u. 187° 218 u. 170°	+ 29,4°   + 57,1° CHCl <sub>3</sub> + 55,2° CHCl <sub>3</sub>
Betulin	Vesterberg <sup>11)</sup> , Schulze, Pieroh, Dischendorfer <sup>12)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>  Di-acetat Allobetulin	251°  218° 260—61°	+ 19,61°  + 21,99° CHCl <sub>3</sub> + 48,25° CHCl <sub>3</sub>

1) Soc. **107**, 1437 (1915).

2) Am. Soc. **57**, 1570, 1854 (1935).

3) C. r. **138**, 764 (1904); **140**, 1700 (1905).

4) B. **39**, 2468 (1906).

5) C. r. **149**, 999 (1909).

6) B. **70**, 2083, 2093 (1937).

7) R. **51**, 1200 (1932).

8) B. **71**, 980 (1938).

9) Helv. **21**, 195 (1939).

10) Helv. **21**, 856 (1938).

11) A. **428**, 246 (1922).

12) B. **55**, 2332, 3692 (1922); **56**, 845 (1923).

Bemerkungen zur Tabelle.

Ob Mudarin ein Diol ist, wurde noch nicht untersucht. Früher wurde den beiden Triterpenen aus dem Korkwachs, Friedelin und Cerin, die Formel  $C_{30}H_{50}O_2$  zuerteilt. Später befasste sich *Drake*<sup>1)</sup> näher mit diesen Körpern; nach ihm ist Friedelin eine Monoketo-, Cerin eine Keto-oxy-Verbindung. Cerin kann durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol zu dem in der Tabelle aufgeführten Cerinol reduziert werden. Glycigenol  $M_1$  ist identisch mit Soja-Sapogenol  $C$ <sup>2)</sup>.

Aus Diacetyl-hederagenin konnte ein gut krystallisierendes Säurechlorid gewonnen werden. Der daraus durch Reduktion nach *Rosenmund* hergestellte Di-acetyl-hederaldehyd krystallisiert sehr schwer; auch sein Semicarbazon war nur amorph und nicht ganz analysenrein erhältlich. Die Reduktion dieses Semicarbazons nach *Wolff-Kishner* ergab zwei Körper, die auf chromatographischem Wege getrennt werden konnten.

Ein Drittel des Reduktionsproduktes war das gesuchte Hederadiol  $C_{30}H_{50}O_2$  vom Schmelzpunkt 259—261°.

Das Di-benzoat dieses Diols hat einen Schmelzpunkt von 186°. Das Di-acetat ist auf verschiedene Weise dargestellt worden, doch konnte es nicht krystallin erhalten werden. Da das Di-acetat des Hederagenins selbst etwa 120° tiefer schmilzt als das Di-benzoat, ist es vorauszusehen, dass das Di-acetat des Hederadiols wahrscheinlich sehr tief schmilzt, auf jeden Fall tiefer als alle anderen bekannten Triterpendiol-diacetate. Gleichwohl wurden zur Kontrolle die Mischschmelzpunkte des Diols mit jenen des Sojasapogenols  $C$ , Faradiols und Erythrodiols bestimmt, die Depressionen ergaben. Einzig Oxy- $\beta$ -amyrin aus Glycyrrhetinsäure zeigte im Gemisch mit dem sicher verschiedenen Hederadiol keine Depression. Die 40° auseinander schmelzenden Di-benzoate wiesen jedoch gemischt eine Depression auf.

Man hätte erwarten können, dass die Oxydation von Hederadiol analog derjenigen verlaufe, die von Hederagenin zu Hedragon führt, und ein mit Nor- $\beta$ -boswellenon<sup>3)</sup> identisches Keton  $C_{29}H_{46}O$  liefere. Es wurden jedoch dabei immer sauerstoffreichere Körper von wechselnder Zusammensetzung isoliert.

Die andern zwei Drittel des aus dem Di-acetyl-hederaldehyd-semicarbazon nach *Wolff-Kishner* erhaltenen Reduktionsproduktes bestehen aus einem gut krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 223°, der nur ein Sauerstoffatom enthält und ein Monoacetat vom Schmelzpunkt 198° gibt. Auf Grund der Analyse lässt sich nicht entscheiden, ob diesem Körper die Formel  $C_{30}H_{50}O$  oder  $C_{29}H_{48}O$  zukommt. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass eine der beiden Hydroxylgruppen bei der *Wolff-Kishner*-Reduktion durch Wasserstoff ersetzt wird, sondern es wird wohl aus dem freien Diol Formaldehyd abgespalten, wie dies auch bei der Decarboxylierung des Hederagenins beobachtet worden ist<sup>4)5)</sup>, sodass in unserem Falle ein Nor-amyrin zu

<sup>1)</sup> Am. Soc. **57**, 1570, 1854 (1935).

<sup>2)</sup> B. **70**, 2083, 2093 (1937).

<sup>3)</sup> *Simpson*, Soc. **1938**, 686.

<sup>4)</sup> *Jean Meyer*, Diss. E.T.H. Zürich 1926.

<sup>5)</sup> *Kotake*, Proc. Imp. Acad. Jap. **8**, 14 (1932).

erwarten wäre, und daher dem erhaltenen Oxykörper die Formel  $C_{29}H_{46}O$  zukommen sollte. Diese Überlegung erwies sich tatsächlich als richtig, denn bei der Oxydation mit Chromsäure entstand aus diesem Oxykörper ein neutrales Produkt vom Schmelzpunkt 219—221<sup>0</sup>, dessen Analyse auf  $C_{29}H_{46}O_2$  stimmte und das sich durch Mischschmelzpunkt und Drehung als identisch erwies mit dem in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung beschriebenen Oxydationsprodukt von  $\alpha$ -Boswellinsäure<sup>1)</sup>. Die Entstehung dieses Produktes ist durch Oxydation der sekundären Hydroxylgruppe zur Ketogruppe und Einführung einer zweiten Ketogruppe im Ring C, der die Doppelbindung trägt, zu erklären. Die ebenfalls sehr ähnlichen Absorptionsspektren beider Produkte deuten zwar durch ihr Maximum bei etwa 2500 Å die Anwesenheit eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons an, da aber der  $\log \epsilon$  nur 3,3 statt 4,1 beträgt, muss wohl angenommen werden, dass ein Gemisch vorliegt, in welchem nur Spuren einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketoverbindung enthalten sind. Man könnte danach eine teilweise Verlagerung der Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ -Stellung annehmen; wahrscheinlicher liegt aber zur Hauptsache ein gesättigtes Diketon  $C_{29}H_{46}O_2$  vor<sup>2)</sup>, entstanden durch Eingriff des Oxydationsmittels an der Kohlenstoffdoppelbindung. Wir werden versuchen, diese Frage aufzuklären.

### Experimenteller Teil <sup>3) 4)</sup>.

#### Diacetyl-hederagenin-chlorid.

1 g Diacetyl-hederagenin (Smp. 161<sup>0</sup>) wurde mit 10 g Thionylchlorid auf dem Wasserbad 1 Stunde erwärmt, das nicht verbrauchte Thionylchlorid im Vakuum verdampft und die Reste des Chlorierungsmittels im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd entfernt. Der Rückstand wurde beim Befeuchten mit Hexan sofort krystallin. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielt man derbe, würfelförmige Krystalle, die bei 174<sup>0</sup> scharf schmolzen.

3,650 mg Subst. gaben 9,51 mg CO<sub>2</sub> und 2,90 mg H<sub>2</sub>O

6,803 mg Subst. gaben 1,591 mg AgCl

$C_{34}H_{51}O_5Cl$  Ber. C 70,99 H 8,93 Cl 6,16%

Gef. „ 71,05 „ 8,89 „ 5,79%

#### Katalytische Hydrierung des Säurechlorids nach *Rosenmund* zum Diacetyl-hederaldehyd.

500 mg Diacetyl-hederagenin-chlorid wurden in 2 cm<sup>3</sup> Xylol gelöst und mit 500 mg eines 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Kataly-

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka* und *W. Wirz*, *Helv.* **23**, 132 (1940), Smp. 222—225<sup>0</sup>.

<sup>2)</sup> Dafür sprechen auch die Analysenwerte beider Präparate.

<sup>3)</sup> Die orientierenden Versuche zur Darstellung von Hederadiol wurden von *H. Schellenberg* ausgeführt.

<sup>4)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

sators in 14 cm<sup>3</sup> Xylol hydriert, unter Zufügen von 0,25 cm<sup>3</sup> Katalysatorgift (1,2 g Chinolin, 0,2 g Schwefel, 2 Stunden erhitzt und in 100 cm<sup>3</sup> Xylol aufgenommen). Die Temperatur wurde auf 150<sup>o</sup> gehalten und ein lebhafter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Nach ca. 3 Stunden war meist 80—90% der berechneten Menge Chlorwasserstoff entwickelt. Es wurde später gefunden, dass ohne Katalysatorgift die Hydrierung in wesentlich kürzerer Zeit zum selben Endprodukt führt. Die Triterpenaldehyde sind allgemein viel beständiger, als aliphatische und aromatische Aldehyde.

Durch Filtrieren wurde der Katalysator entfernt und das Xylol im Vakuum verdampft. Beim Stehen mit Pentan krystallisiert der Aldehyd zuweilen aus. Er ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Rohprodukt wird daher direkt mit Semicarbazid umgesetzt.

Zur Analyse kann aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden, dabei bleibt der Schmelzpunkt bei 108—109<sup>o</sup> konstant.

4,102 mg Subst. gaben 11,34 mg CO<sub>2</sub> und 3,55 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{34}H_{52}O_5$  Ber. C 75,51 H 9,69%  
 Gef. „ 75,44 „ 9,68%

Semicarbazon des Diacetyl-hederaldehyds. Dieses wird aus 650 mg Aldehyd in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und Semicarbazid-acetat (aus 1,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 2,0 g Natrium-acetat) in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol durch 2-stündiges Kochen auf dem Wasserbad und 1 Tag Stehen bei Raumtemperatur bereitet. Darauf wird mit Wasser ausgefällt. Es war unmöglich, das Semicarbazon krystallin zu erhalten. Daher wurde das rohe Produkt getrocknet und durch gründliches Waschen mit Petroläther (40—70<sup>o</sup>) von Verunreinigungen befreit. Das Ausfällen und Waschen wurde drei- bis viermal wiederholt, worauf man einigermaßen annehmbare Analysenergebnisse erhielt. Schmelzpunkt 210—212<sup>o</sup>.

3,767 mg Subst. gaben 9,619 mg CO<sub>2</sub> und 2,99 mg H<sub>2</sub>O  
 3,493 mg Subst. gaben 0,220 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16<sup>o</sup>, 723 mm)  
 $C_{35}H_{55}O_5N_3$  Ber. C 70,31 H 9,27 N 7,03%  
 Gef. „ 69,64 „ 8,91 „ 7,08%

#### Reduktion des Diacetyl-hederaldehyd-semicarbazons nach *Wolff-Kishner*.

2 g des obigen Semicarbazons wurden auf 2 Rohre verteilt und mit der Lösung von 2 g Natrium in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 20 Stunden auf 190—200<sup>o</sup> erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure gegossen, mit Äther extrahiert und mehrmals mit Säure und Lauge gewaschen. Der Trockenrückstand wog 1,6 g. Er wurde in Benzol gelöst und auf eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd gebracht. Benzol-Äther 1:1 löste die Hauptmenge (920 mg) ab, Aceton eluierte 500 mg.

**Hederadiol.** Die Acetonfraktion schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 259—261° und liess sich in feinen, weissen Nadelchen bei 0,01 mm und 220° sublimieren.

3,760 mg Subst. gaben 11,191 mg CO<sub>2</sub> und 3,796 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. „ 81,22 „ 11,30%

$[\alpha]_D^{20} = +86,8^{\circ}$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 1,012$ ,  $\alpha = +0,88^{\circ}$ )

Hederadiol addiert kein Brom und zeigt mit Tetranitromethan eine sehr schwache Gelbfärbung.

Mischschmelzpunkte von Hederadiol, Schmelzpunkt 259—261°, mit bekannten Triterpen-diolen:

- a) mit Soja-sapogenol C vom Schmelzpunkt 239—242°, Mischschmelzpunkt 228°.
- b) mit Erythriol vom Schmelzpunkt 231—233°, Mischschmelzpunkt 210°.
- c) mit Faradiol vom Schmelzpunkt 231—235°, Mischschmelzpunkt 197°.
- d) mit Oxy- $\beta$ -amyrin aus Glycyrrhetinsäure vom Schmelzpunkt 241—243°, Mischschmelzpunkt 241—247°; keine Erniedrigung.

Di-acetat. a) 50 mg Substanz werden mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Das Reaktionsprodukt ist flüssig. Es wird durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd filtriert. Das Eluat bleibt jedoch ölig.

b) 50 mg Hederadiol werden mit 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Verdampfen des Acetylierungsmittels ist der Rückstand nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Verseifung beider Produkte liefert quantitativ Hederadiol.

**Dibenzoylderivat:** 40 mg Diol werden mit 4 cm<sup>3</sup> Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird zur Trockne verdampft, in Äther und Chloroform aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und mehrmals mit Lauge gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers und Befeuchten mit Methanol werden nach längerem Stehen Krystalle erhalten. Sie werden aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und schmelzen bei 186—188°.

3,305 mg Subst. gaben 9,857 mg CO<sub>2</sub> und 2,690 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>44</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 81,18 H 8,98%  
Gef. „ 81,39 „ 9,11%

$[\alpha]_D^{20} = +128,0^{\circ}$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 1,015$ ,  $\alpha = +1,37^{\circ}$ )

Das Dibenzoat von Oxy- $\beta$ -amyrin schmolz bei 225—226°. Im Gemisch mit Hederadiol-dibenzoat wurde ein Schmelzpunkt von 170° beobachtet.

**Oxydation von Hederadiol.** 200 mg Hederadiol (259—261°) werden in 7 cm<sup>3</sup> reinem, alkoholfreiem Chloroform gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> Eisessig verdünnt. 200 mg Chromtrioxyd in 23 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure werden in der Kälte tropfenweise zugegeben. Es ist ein rascher Verbrauch und geringe Gasentwicklung zu bemerken. Nach 24 Stunden wurde Methanol und Natriumacetat zugegeben, weitgehend eingedampft, das Produkt in Wasser gegossen und in Äther aufgenommen. Mit verdünnter Soda-lösung wurden 60 mg eines sauren Körpers ausgezogen, der Neutral-

teil wog 110 mg. Er wurde sofort auf eine Säule von Aluminiumoxyd in Pentan gebracht. Der Hauptteil liess sich mit Benzol eluieren.

Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol lag der Schmelzpunkt dieser Fraktion bei 227—230°, durch Sublimation im Hochvakuum (190°, 0,01 mm) stieg er auf 230—233°. Ein anderer Versuch ergab ein Produkt vom Smp. 235—239°.

Bei fast gleichem Schmelzpunkt schwankten die Analysenwerte stark. Sie stimmten zum Teil auf einen Gehalt von 2 Atomen Sauerstoff. Es scheint somit ein Gemisch vorzuliegen, das sauerstoffreichere Körper enthält als  $C_{29}H_{46}O$ .

Das Oxim, bereitet mit Hydroxylamin-hydrochlorid und geschmolzenem Natriumacetat, das nur amorph erhalten wurde, lieferte bei der Analyse Stickstoffwerte, die zwischen Mono- und Di-oxim stehen.

### Nor- $\beta$ -amyrin.

Die mit Benzol-Äther erhaltene Fraktion aus dem Chromatogramm der *Wolff-Kishner*-Reduktion wurde mehrmals aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und schmolz schliesslich bei 223—225°.

3,709; 3,710 mg Subst. gaben 11,470; 11,480 mg  $CO_2$  und 3,871; 3,866 mg  $H_2O$

$C_{29}H_{48}O$  Ber. C 84,40 H 11,73%

Gef. „ 84,38; 84,38 „ 11,69; 11,66%

$[\alpha]_D = +118,2^\circ$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 1,1015$ ,  $\alpha = +1,20^\circ$ )

Nor- $\beta$ -amyrin addiert kein Brom und gibt mit Tetranitromethan die gleiche helle Gelbfärbung, wie Hederadiol, ebenso das im folgenden beschriebene Acetylderivat.

Acetylderivat. 60 mg Nor- $\beta$ -amyrin werden in 2  $cm^3$  Pyridin gelöst und mit 4  $cm^3$  Acetanhydrid versetzt. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel wird aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 198°.

3,709; 3,727 mg Subst. gaben 11,094; 11,162 mg  $CO_2$  und 3,607; 3,617 mg  $H_2O$

$C_{31}H_{50}O_2$  Ber. C 81,88 H 11,08%

Gef. „ 81,57; 81,67 „ 10,88; 10,86%

$[\alpha]_D = +113,5^\circ$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 0,987$ ,  $\alpha = +1,12^\circ$ )

### Oxydation von Nor- $\beta$ -amyrin.

100 mg Substanz werden in 15  $cm^3$  Eisessig mit einigen Tropfen Chloroform in Lösung gebracht. Dazu werden bei Zimmertemperatur 100 mg Chromtrioxyd in 12  $cm^3$  Eisessig gegeben und über Nacht stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung wird in Saures (10 mg) und Neutrales (80 mg) getrennt. Die 80 mg Neutralkörper werden mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt von 213—216° aus Methanol umkrystallisiert. Nach dem Chromatographieren wird zur Analyse im

Hochvakuum (0,03 mm, 190°) sublimiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 218—220° erhöht.

3,860; 3,592 mg Subst. gaben 11,507; 10,695 mg CO<sub>2</sub> und 3,664; 3,436 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,63 H 10,87%  
 Gef. „ 81,35; 81,25 „ 10,62; 10,71%

Dieser Körper zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung mit dem Oxydationsprodukt gleicher Zusammensetzung (Schmelzpunkt 218 bis 220°) aus  $\alpha$ -Boswellinsäure.

Vergleich der Drehungen:

Diketon aus Nor- $\beta$ -amyrin:  $[\alpha]_D = +8,0^\circ$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 0,82$ ,  $\alpha = +0,066^\circ$ ).  
 Diketon aus  $\alpha$ -Boswellinsäure:  $[\alpha]_D = +7,6^\circ$  (Chloroform,  $l = 1$  dm,  $c = 0,93$ ,  $\alpha = +0,07^\circ$ ).

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

## 18. L'activité de l'ion hydrogène et la catalyse du diazoacétate d'éthyle par les acides organiques

par *M. Duboux* et *G. Pièce*.

(28. XII. 39.)

Des recherches cinétiques relatives à la catalyse du diazoacétate d'éthyle



en solution très diluée d'acide organique, ont montré que la constante de vitesse de réaction, définie par la relation:

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{a}{a-x}$$

n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H<sup>+</sup>. Quel que soit l'acide catalyseur, le rapport  $k/[H^+]$  prend, à 25°, toutes les valeurs comprises entre 39,0 et 35,5 lorsque la concentration de l'acide varie elle-même de 0,05 à 0,0005 mol.-gr. par litre de solution. Dans le cas où l'acide est mélangé à son sel sodique, le dit rapport varie encore dans de plus larges limites: 39,9 à 33,3, suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange<sup>1)</sup>.

On pouvait se demander si l'on n'obtiendrait pas une meilleure interprétation des résultats expérimentaux en substituant, dans le rapport précédent, la concentration de l'ion H<sup>+</sup>, tirée de la méthode

<sup>1)</sup> *Duboux* et *Matavulj*, *Helv.* **17**, 245 (1934); *Duboux* et *Favre*, *Helv.* **19**, 1177 (1936).