

## 197. Zur Kenntnis der Triterpene.

(82. Mitteilung<sup>1)</sup>).**Abbau des Diacetoxy-nor-lupanons und der Acetyl-betulinsäure zur Acetoxy-bisnor-lupandisäure**von **L. Ruzicka** und **Ed. Rey**.

(28. X. 43.)

Die Acetoxy-bisnor-lupandisäure (VI) ist ein für den weiteren Abbau am Betulin wichtiges Zwischenprodukt<sup>2)</sup>. Wir haben daher versucht, diese Dicarbonsäure ausgehend von zwei schon früher beschriebenen Oxydationsprodukten, die wir aus Betulin-diacetat erhalten hatten, herzustellen (Weg *a* und *b*). Ausserdem liefern die im folgenden beschriebenen übersichtlichen Abbaureaktionen einen neuen Beweis für die von uns gefolgerte Anwesenheit einer Isopropenylgruppe<sup>3)</sup> im Kohlenstoffgerüst des Betulins.

Weg *a*. Durch partielle Verseifung von Diacetoxy-nor-lupanon<sup>4)</sup> (I) wurde die primäre Alkoholgruppe freigelegt unter Entstehung der Monoacetylverbindung (II), welche, mit Chromsäure oxydiert, in die Acetoxy-nor-lupanonsäure (III) übergeht. Nach der Veresterung mit Diazomethan und nachherigen Verseifung der Acetylgruppe wurde eine Verbindung erhalten, welche sich nach näherer Untersuchung mit dem von *Ruzicka* und *Lamberton*<sup>5)</sup> bei der Oxydation von Acetyl-betulinsäure-methylester isolierten nor-Lupanolonsäure-methylester (IV) als identisch erwiesen hat. Damit ist die für diesen Ketoester vermutete<sup>5)</sup> Formel sichergestellt. Die weitere Oxydation des Methyl-esters von III mit Selendioxyd in Eisessiglösung<sup>6)</sup> lieferte den gelben Acetoxy-nor-lupanonalsäure-methylester (V). Bei der Oxydation der  $\alpha$ -Keto-aldehydgruppierung mit Wasserstoffperoxyd wurde unter Abspaltung von Kohlendioxyd quantitativ der Acetyl-bisnor-lupandisäure-monomethylester (VI) gebildet. Als Zwischenprodukt dieser Reaktion muss eine  $\alpha$ -Ketosäure auftreten, welche nicht gefasst werden konnte. Das Oxydationsprodukt wurde in Form seines Dimethylesters zur Analyse gebracht. Die Verseifung mit 1-n. Kalilauge lieferte den Monoester (Formel VII mit verseifter Acetylgruppe).

<sup>1)</sup> 81. Mitt., Helv. **26**, 2057 (1943).

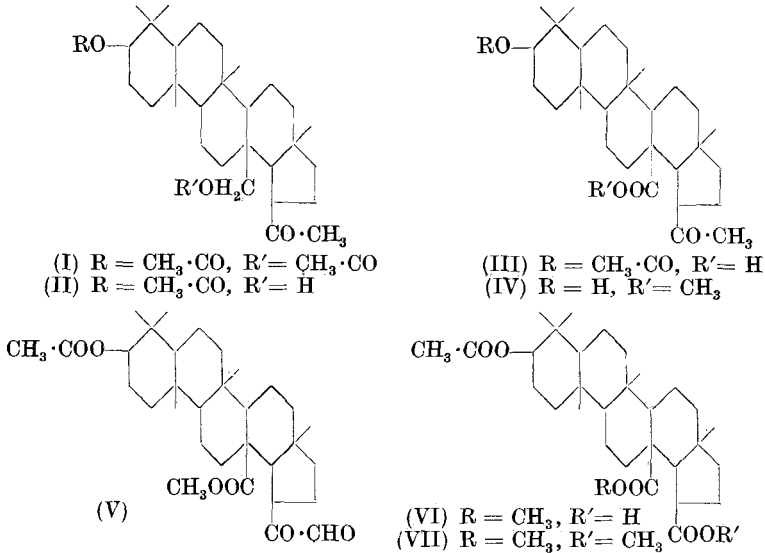
<sup>2)</sup> Vgl. *Ruzicka* und *Rey*, Helv. **25**, 173 (1942).

<sup>3)</sup> *Ruzicka* und *Rosenkranz*, Helv. **23**, 1311 (1940).

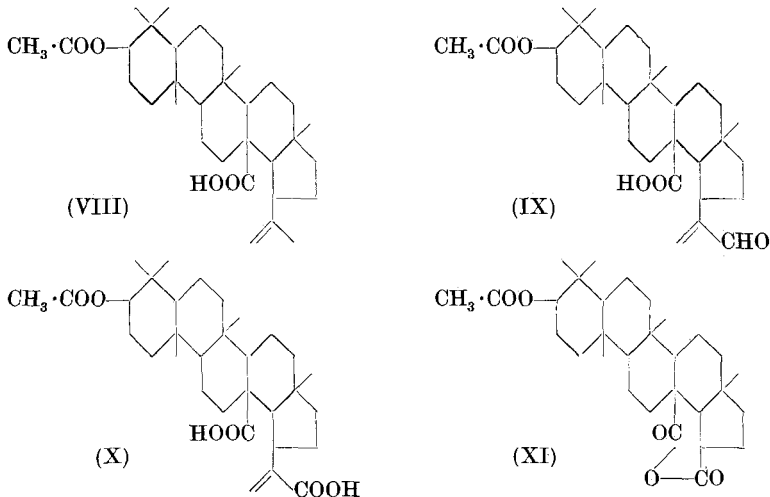
<sup>4)</sup> *Ruzicka* und *Brenner*, Helv. **23**, 1333 (1940).

<sup>5)</sup> Helv. **23**, 1337 (1940).

<sup>6)</sup> Im Gegensatz dazu ist die Oxydation von Acetoxy-nor-lupanon mit Selendioxyd in benzolischer Lösung nicht gelungen. Vgl. *Jones* und *Meakins*, Soc. **1941**, 757.

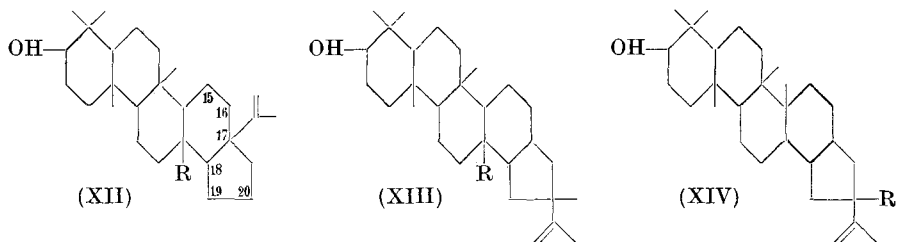


Weg *b*. Ausgehend von Acetyl-betulinsäure<sup>1)</sup> (VIII) konnten wir durch Oxydation mit Selendioxyd zur Acetyl-lupenalolsäure (IX) gelangen, welche unter Einwirkung von Chromsäure in die Acetoxylupandisäure (VI mit  $R$  und  $R' = \text{H}$ ) übergeht. Als Nebenprodukt bei der letzteren Oxydation konnte die Acetoxylupenolsäure (X) isoliert werden. Zwecks besserer Reinigung wurden die beiden genannten Säuren in Form ihrer Methyleneester analysiert. Ein bei der Oxydation mit Chromsäure in geringer Ausbeute angefallenes neutrales Oxydationsprodukt war der Analyse nach als das Anhydrid der Acetoxylupandisäure aufzufassen (XI). Die Säure VI liess sich durch Behandeln mit Acetanhydrid tatsächlich in das Anhydrid XI überführen.



<sup>1)</sup> Ruzicka, Lambertson und Christie, *Helv.* **21**, 1706 (1938).

Vor einiger Zeit wurden von *Jones* und *Meakins*<sup>1)</sup>, sowie von *Kon* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> auf Grund von Messungen an monomolekularen Filmen von Lupansäuren für den Lupeoltypus 3 neue Formeln (XII), (XIII) und (XIV) zur Diskussion gestellt. Die letztere Formel ist aber zum vornherein auszuschliessen, denn mit der gemeinsamen Lage von R und der Isopropenylgruppe am Kohlenstoffatom 20 ist die Bildung des Anhydrids XI nicht zu vereinbaren, weil dann die Bisnor-lupandisäure Malonsäuretypus aufweisen müsste und somit beim Erhitzen Kohlendioxyd abspalten würde.



XII—XIV: R = CH<sub>3</sub>, Lupeol; R = CH<sub>2</sub>OH, Betulin

Durch die Formeln (XII) und (XIII), welche die Isopropenylgruppe an einem quaternären Kohlenstoffatom (17 oder 20) enthalten, sollte nach *Jones* und *Meakins* die vermeintliche „schwere“ Verseifbarkeit der Bisnorester und die Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe im nor-Lupanon besser gedeutet werden, als dies durch unsere Formulierung<sup>3)</sup> möglich sei. Obwohl es tatsächlich äusserst schwierig ist, ein Derivat der Ketogruppe<sup>4)</sup> herzustellen und von *Jones* und *Meakins* behauptet wurde, dass diese Methylketongruppierung bei der Oxydation mit Chromsäure, Selendioxyd und Bromlauge unverändert bleibe, konnte von uns gezeigt werden, dass bei der Oxydation mit Bromlauge eine Bisnor-säure<sup>5)</sup> und mit Selendioxyd in bester Ausbeute ein  $\alpha$ -Keto-aldehyd entsteht. Ausserdem war die genannte Ketogruppe bei der Resynthese des Betulins im Gegensatz zur Behauptung von *Jones* und *Meakins* mit Methylmagnesiumjodid kondensierbar<sup>5)</sup>. Über die Verseifbarkeit der Estergruppierung im Ringe E werden gleichfalls sich widersprechende Angaben gemacht. Bei der quantitativen Verfolgung dieser Reaktion haben wir festgestellt, dass die Unstimmigkeiten wohl davon herrühren, dass die zu verseifenden Ester in alkoholischer Kalilauge im allgemeinen schwer löslich sind und daher der Verseifung entzogen werden. Bei Anwendung genügender Mengen Lösungsmittel wird

1) Soc. 1941, 759.    2) Soc. 1942, 40.

3) *Ruzicka* und *Rosenkranz*, Helv. 23, 1323 (1940).

4) In Helv. 23, 1324 (1940) wurde zwar ein analysiertes (N-Best.!) Oxim des Nor-lupanons beschrieben, dessen Bereitung uns aber seither nicht mehr gelang.

5) *Ruzicka* und *Rey*, Helv. 25, 171 (1941).

die Estergruppe im Ringe E, sei es in der Oxy-bisnor-lupansäure<sup>1)</sup>, der Dioxy-bisnor-lupansäure<sup>2)</sup> oder der Dioxy-bisnor-lupandisäure<sup>3)</sup>, nach siebenstündigem Kochen mit 1,1-proz. äthanolischer Kalilauge zu ca. 70 % verseift. Sie ist also im Verhältnis zu der unter diesen Bedingungen nicht verseifbaren tertiären Estergruppe des Betulin-säure-methyl-esters relativ leicht verseifbar.

Unter Berücksichtigung dieses Befundes wären die Formeln XII und XIII abzulehnen und der Carboxylgruppe, welche durch Abbau aus der Isopropenylgruppe entsteht, sekundäre Bindung zuzusprechen. Die Formel (XII) ist aber ausserdem noch deshalb auszuschliessen, weil sie die Bildung der sich aus den Ringen D und E ableitenden Dehydrierungskohlenwasserstoffe<sup>4)</sup> nicht zu erklären vermag.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>5)</sup>.

#### Partielle Verseifung von Diacetoxy-nor-lupanon (I).

3,25 g Diacetoxy-nor-lupanon<sup>6)</sup> wurden in 20 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und langsam mit einer Lösung von 0,363 g Kaliumhydroxyd in 68 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol versetzt. Nach 18 Stunden war das Reaktionsgemisch gegen Phenolphthalein neutral. Hierauf wurden 2 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Salzsäure zugegeben und die Lösung bis auf wenige Kubikzentimeter im Vakuum eingedampft, mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Aus der mit Wasser gewaschenen Ätherlösung wurden nach dem Eindampfen farblose Krystallnadeln erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol einen Schmelzpunkt von 293<sup>0</sup> aufwiesen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 250<sup>0</sup> sublimiert.

$$[\alpha]_D = -7^{\circ} \quad (c = 1,27)$$

3,790 mg Subst. gaben 10,602 mg CO<sub>2</sub> und 3,527 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,49 H 10,36%

Gef. „ 76,34 „ 10,41%

Es liegt das 2-Monoacetat des Dioxy-nor-lupanons (II) vor.

#### Oxydation des Dioxy-nor-lupanon-monoacetats (II) mit Chromsäure.

2 g Monoacetat II wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung aus 5 g Chromtrioxyd, 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Man liess 2 Tage stehen und erwärmte dann zur Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels 10 Minuten auf

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 1323 (1940).      <sup>2)</sup> Helv. **25**, 173 (1942).

<sup>3)</sup> Vgl. den experimentellen Teil dieser Abhandlung.

<sup>4)</sup> Vgl. *Ruzicka* und *Rosenkranz*, Helv. **23**, 1323 (1940).

<sup>5)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die optischen Drehungen wurden in einem 1 dm-Rohr in Chloroform bestimmt.

<sup>6)</sup> Helv. **23**, 1333 (1940).

dem Wasserbade mit etwas Methanol. Die Lösung wurde im Vakuum auf die Hälfte eingengt, in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Äther extrahiert. Die sauren Bestandteile wurden der Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert.

Zur Analyse sublimierte man die bei 253° schmelzenden Nadeln der Säure III im Hochvakuum bei 230°.

$[\alpha]_D = -10^\circ$  ( $c = 1,39$ )  
 3,826 mg Subst. gaben 10,448 mg CO<sub>2</sub> und 3,366 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{48}O_5$  Ber. C 74,36 H 9,66%  
 Gef. „ 74,52 „ 9,84%

Veresterung. 300 mg der Säure III wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 235° erzielt.

$[\alpha]_D = -16^\circ$  ( $c = 1,03$ )  
 3,774 mg Subst. gaben 10,332 mg CO<sub>2</sub> und 3,293 mg H<sub>2</sub>O  
 24,677 mg Subst. verbrauchten bei 16-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge  
 0,501 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH.

$C_{32}H_{50}O_5$  Ber. C 74,67 H 9,79% Äqu.-Gew. 514,7  
 Gef. „ 74,71 „ 9,76% „ 492,6

Verseifung. 50 mg des Methylesters der Säure III wurden eine Stunde mit 5 cm<sup>3</sup> 1-n. methanolischer Kalilauge am Rückfluss erwärmt. Zur Aufarbeitung fällte man mit 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure, nahm in Äther auf und reinigte das erhaltene Produkt durch Umkrystallisieren aus Äther-Methanol. Der Schmelzpunkt blieb konstant bei 253°.

Zur Analyse wurden die erhaltenen feinen Nadelchen im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

$[\alpha]_D = -45^\circ$  ( $c = 1,32$ )  
 3,549 mg Subst. gaben 9,90 mg CO<sub>2</sub> und 3,22 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{48}O_4$  Ber. C 76,22 H 10,24%  
 Gef. „ 76,12 „ 10,15%

Es liegt der nor-Lupanolonsäure-methylester (IV) vor, den *Ruzicka* und *Lamberton*<sup>1)</sup> früher bei der Oxydation von Acetyl-betulin-säure-methylester mit Chromsäure erhalten hatten (Smp. 250—252°;  $[\alpha]_D = -33^\circ$ ).

Katalytische Hydrierung. 10 mg Platinoxid wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig hydriert, eine Lösung von 100 mg Acetoxy-nor-lupanolonsäure (III) in wenig Eisessig zugefügt und bei Zimmertemperatur hydriert, wobei 1 Mol Wasserstoff verbraucht wurde. Nach dem Einengen der Lösung krystallisierten feine Nadeln vom Smp. 289° aus.

Zur Analyse wurde bei 260° im Hochvakuum sublimiert.

$[\alpha]_D = +10^\circ$  ( $c = 0,91$ )  
 3,760 mg Subst. gaben 10,237 mg CO<sub>2</sub> und 3,274 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{50}O_5$  Ber. C 74,06 H 10,03%  
 Gef. „ 74,28 „ 9,72%

Versuche zur Lactonisierung der so erhaltenen Acetyl-nor-lupandiolsäure führten nicht zum Ziele.

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 1338 (1940).

Oxydation des Acetoxy-nor-lupanonsäure-methylesters  
(Ester von III) mit Selendioxyd.

800 mg Acetoxy-nor-lupanonsäure-methylester wurden in 80 cm<sup>3</sup> Eisessig heiss gelöst und mit 1,5 g fein gepulvertem Selendioxyd 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wurde vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, mit etwas Natriumacetat versetzt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde aus verdünntem Methanol umkrystallisiert. Die Verbindung sublimiert bei 170° im Hochvakuum in gelben Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 184° aufweisen.

$$[\alpha]_D = -16^\circ (c = 1,12)$$

3,794 mg Subst. gaben 10,145 mg CO<sub>2</sub> und 3,167 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 72,69 H 9,15%

Gef. „ 72,97 „ 9,34%

Es liegt der Acetoxy-nor-lupanonalsäure-methylester (V) vor.

Oxydation des Acetoxy-nor-lupanonalsäure-methylesters  
(V) mit Wasserstoffperoxyd.

50 mg der Substanz wurden in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 0,5 cm<sup>3</sup> 30-proz. Wasserstoffperoxyd 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nachher wurde im Vakuum bis zur Hälfte eingedampft, in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung liessen sich 40 mg saure Anteile (VI) gewinnen, die zur Erzielung besserer Krystallisationsfähigkeit mit Diazomethan verestert wurden. Der Ester liess sich aus Methanol in glasklaren Tetraedern vom Smp. 182° erhalten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert.

$$[\alpha]_D = -13^\circ (c = 0,80)$$

3,720 mg Subst. gaben 9,871 mg CO<sub>2</sub> und 3,139 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 72,41 H 9,50%

Gef. „ 72,41 „ 9,44%

Es liegt der Acetoxy-bisnor-lupandisäure-dimethylester (VII) vor.

Oxydation der Acetyl-betulinsäure (VIII) mit Selendioxyd.

700 mg Acetyl-betulinsäure<sup>1)</sup> wurden in 90 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 1,5 g Selendioxyd 1 ¼ Stunde zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wurde vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und gründlich mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Das gelbe Produkt wurde in wenig Benzol aufgenommen und auf eine Säule von 14 g Aluminiumoxyd aufgezogen. Aus der Säule konnte durch Nachwaschen mit viel Benzol das der Substanz anhaftende Selen herausgelöst werden. Mit Benzol und 20% Methanol wurde nachher die

<sup>1)</sup> Helv. 21, 1706 (1938).

Acetyl-lupenalolsäure eluiert, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol einen konstanten Schmelzpunkt von 295° aufwies.

Mit Tetranitromethan gibt die Verbindung keine Gelbfärbung, in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, welche rasch in rot umschlägt.

Zur Analyse wurden die erhaltenen Nadelchen am Hochvakuum sublimiert.

$$[\alpha]_D = +11^\circ \text{ (c = 1,39)}$$

3,808 mg Subst. gaben 10,464 mg CO<sub>2</sub> und 3,192 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,96 H 9,44%

Gef. „ 74,99 „ 9,38%

Es liegt die Acetyl-lupenalolsäure (IX) vor.

Oxydation der Acetyl-lupenalolsäure (IX) mit Chromsäure.

1,8 g Acetyl-lupenalolsäure wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2,2 g Chromtrioxyd in 3 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> Eisessig tropfenweise versetzt. Die Mischung wurde 40 Minuten auf dem Wasserbade gerührt und nachher zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend setzte man einige Kubikzentimeter Methanol zu und dampfte im Vakuum ein. Der Rückstand wurde mit stark verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann gut mit eiskalter, verdünnter Natronlauge (vgl. unten) und Wasser gewaschen, eingedampft und so der neutrale Anteil erhalten.

Neutraler Anteil. Aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden 100 mg feine Nadelchen erhalten, welche bei 352° schmolzen.

Zur Analyse sublimierte man im Hochvakuum bei 250°.

$$[\alpha]_D = +32^\circ \text{ (c = 0,91)}$$

3,775 mg Subst. gaben 10,258 mg CO<sub>2</sub> und 3,122 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,34 H 9,15%

Gef. „ 74,16 „ 9,26%

Es liegt das Anhydrid der Acetyl-bisnor-lupanoldisäure (XI) vor.

Saure Anteile. Der Natronlauge-Auszug (vgl. oben) wurde angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum verdampft. Der Rückstand (1,4 g) war ein braunes, mit Krystallen durchsetztes Harz, das in 25 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und auf eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd aufgezogen wurde. Chromatogramm:

Frakt.	Eluiert mit:	Menge der eluierten Subst.
1	100 cm <sup>3</sup> Benzol	—
2	100 cm <sup>3</sup> Äther	—
3	150 cm <sup>3</sup> Äther-Methanol (10 : 1)	90 mg Krystalle Smp. ca. 280°
4	110 cm <sup>3</sup> Äther-Methanol (4 : 1)	510 mg Krystalle Smp. ca. 295°
5	100 cm <sup>3</sup> Methanol	70 mg Krystalle Smp. ca. 295°
6	100 cm <sup>3</sup> Methanol-Eisessig (10 : 1)	320 mg Öl u. anorgan. Salze
7	100 cm <sup>3</sup> Methanol-Eisessig (10 : 3)	520 mg Öl u. anorgan. Salze
8	100 cm <sup>3</sup> Methanol-Eisessig (1 : 1)	Spuren

Die Fraktion 3 krystallisierte auf Zusatz von Methanol in Nadeln vom Smp. 259°. Nach der Mischprobe und der spezifischen Drehung zu schliessen, handelte es sich um Ausgangsmaterial (IX).

$$[\alpha]_D = +11,0 \quad (c = 1,39)$$

Die Fraktionen 4 und 5 wurden vereinigt, in Essigester aufgenommen und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser von den anorganischen Beimengungen befreit. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man weisse Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester bei ungefähr 300° schmolzen.

Mit Tetranitromethan gibt die Verbindung keine Farbreaktion.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

$$[\alpha]_D = +14^{\circ} \quad (c = 1,33)$$

3,869 mg Subst. gaben 10,30 mg CO<sub>2</sub> und 3,16 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 72,69 H 9,15%

Gef. „ 72,65 „ 9,14%

Es liegt die Acetyl-lupenoldisäure vor (X).

Die vereinigten Fraktionen 6 und 7 des Chromatogramms wurden in Essigester aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Wasser von den anorganischen Verunreinigungen befreit. Der nach dem Abdunsten des Essigesters erhaltene ölige Rückstand liess sich nicht in krystalline Form bringen. Derselbe wurde daher mit Diazomethan in methylalkoholischer Lösung verestert und anschliessend in benzolischer Lösung durch eine Säule von 20 g Aluminiumoxyd filtriert. Benzol-Äther (1 : 1) eluierte ein farbloses Öl, welches auf Zusatz von Methanol-Essigester in feinsten Nadeln vom Smp. 182° krystallisierte.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert, wobei die Substanz schmolz.

$$[\alpha]_D = -21^{\circ} \quad (c = 1,2)$$

3,712 mg Subst. gaben 9,860 mg CO<sub>2</sub> und 3,161 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 72,41 H 9,50%

Gef. „ 72,49 „ 9,53%

Es liegt der Acetoxy-bisnor-lupandisäure-dimethylester (VII) vor. Gemischt mit dem veresterten Oxydationsprodukt aus Acetoxy-nor-lupanonol (vgl. oben) tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf.

#### Verseifung des Acetoxy-bisnor-lupandisäure-dimethylesters.

100 mg des eben beschriebenen Dimethylesters VII wurden 2 Stunden mit 20 cm<sup>3</sup> 1-n. methanolischer Kalilauge zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Aufarbeiten wurde in saure und neutrale Anteile getrennt.

Neutraler Anteil. Aus Methanol-Äther wurden weisse Krystallnadelchen vom Smp. 210° erhalten.



Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

$$[\alpha]_D = -13^\circ (c = 0,95)$$

3,822 mg Subst. gaben 10,317 mg CO<sub>2</sub> und 3,373 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,73 H 9,90%  
Gef. „ 73,67 „ 9,88%

Es liegt der Oxy-bisnor-lupandisäure-dimethylester vor (VII nicht acetyliert).

Saurer Anteil. Aus Chloroform-Methanol resultierten farblose Nadeln vom Smp. 296°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 250° sublimiert.

3,747 mg Subst. gaben 10,094 mg CO<sub>2</sub> und 3,314 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,38 H 9,77%  
Gef. „ 73,52 „ 9,90%

Es liegt der Oxy-bisnor-lupandisäure-monomethylester (VI nicht acetyliert) vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

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

## 198. Etudes sur les matières végétales volatiles XXVI<sup>1)</sup>.

### Contribution à la connaissance des ionones

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(23 VI 43<sup>2)</sup>)

En vue de diverses études qui seront développées dans les communications suivantes, nous avons repris et étendu la description physico-chimique de l' $\alpha$ -ionone, de la  $\beta$ -ionone, de la méthyl- $\alpha$ -ionone dont la semicarbazone a p. de f. 203,5—204°, des alcools préparés par l'hydrogénation de ces cétones au moyen de sodium et d'alcool éthylique, et d'alcools saturés correspondants. Cette étude éclaire la structure spatiale de ces produits et celle de stéréoisomères précédemment décrits.

L'obtention d' $\alpha$ -ionone à l'état pur ne présente pas de difficulté particulière. On l'atteint aisément, soit par l'intermédiaire de la combinaison hydrogénosulfitique insoluble dans la saumure, soit par celui de l'oxime; les techniques sont classiques, et l' $\alpha$ -ionone commerciale de bonne marque atteint presque la pureté requise pour l'accomplissement de travaux scientifiques.

<sup>1)</sup> XXVème communication: Helv. **26**, 1992 (1943).

<sup>2)</sup> Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison L. Givaudan & Cie., le 28 octobre 1943.