

Friedelin.

Die Fraktionen E 4—E 6 waren teilweise krystallin. Sie wurden aus Essigester zweimal umkrystallisiert. Man erhielt insgesamt 25,4 mg weisse Nadeln vom Smp. 255 bis 259°, die mit Friedelin aus Korkmehl keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Zur Analyse wurde bei 0,005 mm und 200° sublimiert.

3,772 mg Subst. gaben 11,670 mg CO₂ und 3,990 mg H₂O

C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,43 „ 11,84%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

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

204. Zur Kenntnis der Triterpene.

(83. Mitteilung¹⁾).

Zum oxydativen Abbau der Ringe A und B des Hederagenins

von *L. Ruzicka*, *J. Norymberski* und *O. Jeger*.

(29. X. 43.)

Für die Kenntnis der Ringe A und B der Triterpene vom Oleanol-säure-Typus sind, neben den Dehydrierungsergebnissen, die Abbaureaktionen, die am Hederagenin von *Jacobs* und *Gustus*²⁾ begonnen und von *Kitasato*³⁾ (z. T. gemeinsam mit *Sone*) fortgesetzt wurden, von grundlegender Bedeutung⁴⁾. *Kitasato* oxydierte das Keto-oxy-disäure-methylester-lacton III b (Hedragenon-disäure-methylester-lacton)⁵⁾ mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und isolierte dabei — nach vorangehender Veresterung mit Diazomethan — das Oxy-trisäure-dimethylester-lacton IV b (Hedratrisäure-dimethylester-lacton) und das Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton V b. Infolge der Entstehung von Va und b ist die Anwesenheit einer angulären Methylgruppe am Kohlenstoffatom 6 ausgeschlossen. Andererseits ist auf Grund der seither bekannt gewordenen Umwandlungs- und Abbaureaktionen in der Oleanolsäure-Reihe für 29 Kohlenstoffatome des Gerüsts eine direkte Ortsbestimmung möglich⁶⁾. Für die das 30. Glied

¹⁾ 82. Mitt. Helv. **26**, 2143 (1943).

²⁾ J. Biol. Chem. **69**, 641 (1926).

³⁾ Acta phytochim. **6**, 179 (1932) und spätere Mitt. (vgl. unten weitere Anmerkungen).

⁴⁾ Vgl. *L. Ruzicka*, L'architecture des sesqui- et polyterpènes, Bl. [5] **4**, 1321 (1937).

⁵⁾ *Z. Kitasato*, Acta phytochim. **9**, 59 (1936); **10**, 204 (1937).

⁶⁾ Vgl. die kurze Zusammenstellung bei *Ruzicka*, *van der Sluys-Veer* und *Jeger*, Helv. **26**, 282 (1943).

des Gerüsts vorstellende Methylgruppe käme, nach der auf experimenteller Grundlage erfolgten Ausschliessung aller anderen Stellungen am Ringsystem, nur die Stellung 5 oder 6 in Frage. Wenn also dem Oxy-tetra säure-trimethylester-lacton wirklich die Konstitutionsformel Vb zukommt, so liegt darin auch für den Bindungsort des 30. Kohlenstoffatoms des Oleanolsäure-Gerüsts am Ringlied 5 eine indirekte Beweisführung vor.

Die Wichtigkeit dieses einen Abbauproduktes (V) liess es uns als wünschenswert erscheinen, die Abbauresultate von *Kitasato* durch eine Nacharbeitung zu stützen. Bei dem ersten Versuch ist uns eine Reproduktion der jetzt als so entscheidend erkannten *Kitasato*-schen Oxydationsvorschrift nicht gelungen. Da *Kitasato* die zu den Verbindungen III—V führenden Reaktionen in verschiedenen Abhandlungen in mehreren Varianten beschrieben hatte, so haben wir in zahlreichen Versuchen die uns als die zweckmässigsten erscheinenden Varianten ausgewählt, die Arbeitsprozesse teilweise abgekürzt und verbessert. Einige Zwischenprodukte wurden unter Benützung anderer Reaktionsvarianten hergestellt, als den von *Kitasato* in den betreffenden Fällen benützten. Wir machen über diese Einzelheiten im experimentellen Teil dieser Arbeit genauere Angaben. Die dort beschriebenen Vorschriften erwiesen sich in unserem Laboratorium als gut reproduzierbar.

Wir stellten das Keto-oxy-disäure-lacton IIIa zunächst nach *Kitasato* und *Sone*¹⁾ dar, ohne jedoch die Zwischenprodukte zu isolieren, nämlich in direkter Weise durch Entbromung der sauren Oxydationsprodukte von Hederagenin-bromlacton mit Zinkstaub in Eisessiglösung, und führten die unmittelbar darauf folgende Lactonisierung mit 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung durch. Einfacher und in besserer Ausbeute liess sich IIIa durch Oxydation von Hederageninlacton²⁾ I mit Chromsäure in Eisessiglösung bei Siedehitze bereiten. Wir isolierten dabei neben 50% eines neutralen Produktes — des Nor-2-oxo-13-oxy-oleanan-28-säure-lactons³⁾ (II) (Hedragon-lacton) — in 35-proz. Ausbeute das reine Keto-oxy-disäure-lacton IIIa, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Drehung mit dem nach der Vorschrift von *Kitasato* und *Sone* erhaltenen Produkt identifiziert wurde. Die Bereitung des Methylesters IIIb erfolgte durch Sättigung der methanolischen Suspension der Säure IIIa mit Chlorwasserstoff.

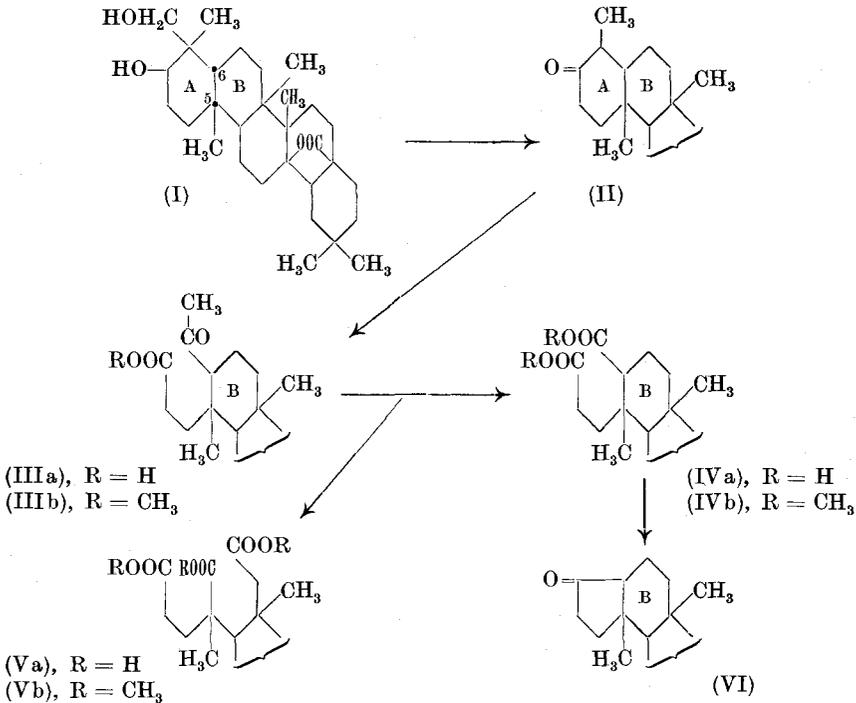
Die weitere Oxydation des Keto-oxy-disäure-monomethylesterlactons IIIb mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure er-

¹⁾ Z. *Kitasato* und *Ch. Sone*, Acta phytochim. **7**, 15, 18 (1933); **8**, 15 (1934) und **8**, 217 (1935).

²⁾ *A. Winterstein* und *W. Wiegand*, Z. physiol. Ch. **199**, 55 (1931); *Z. Kitasato* und *Ch. Sone*, Acta phytochim. **6**, 220 (1932).

³⁾ Nomenklatur entspricht dem Vorschlag in *Helv.* **26**, 284 (1943); zur besseren Orientierung wird die bis jetzt übliche Benennung jeweils in Klammern angegeben.

folgte nur mit unwesentlichen Abänderungen der *Kitasato*'schen Vorschrift, die Aufarbeitung wurde dagegen vollständig anders gestaltet. Die sauren Oxydationsprodukte gewann man durch nacheinander erfolgreiches Ausziehen mit Kaliumhydrogencarbonat und Sodalösung in zwei Fraktionen, die ihrerseits wieder durch Digerieren mit Äther in einen schwerlöslichen und einen leichtlöslichen Anteil getrennt wurden. Der ätherlösliche Anteil der Kaliumhydrogencarbonat-Fraktion wurde mit Diazomethan verestert und das Estergemisch chromatographiert. Der schwerst eluierbare Teil bestand aus dem gesuchten Oxy-tetracarbonsäure-trimethylester-lacton Vb.



In der Tabelle 1 sind die Analysenwerte, Schmelzpunkte und — soweit bekannt — optischen Drehungen der *Kitasato*'schen und unserer Präparate zusammengestellt. Die von uns gefundenen Werte für die optische Drehung und den Schmelzpunkt¹⁾ von IIIa und für die optische Drehung von IVb weichen von den Befunden *Kitasatos* beträchtlich ab. Betrachtet man aber die Gesamtheit der beiderseitigen Ergebnisse, so kann die Identität der einzelnen, sich entsprechenden Präparate kaum angezweifelt werden.

Das Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton ist nur dann als vollwertiger Beweis für den Bindungsort der Methylgruppe am Kohlenstoffatom 5 zu betrachten, wenn dieser Verbindung wirklich die Bruttoformel C₃₀H₄₆O₈ und nicht die des niederen Homologen C₂₉H₄₄O₈ zukommt. Es ist zwar die Entstehung eines Oxy-tetracarbonsäure-

¹⁾ Die von *Kitasato* angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Tabelle 1.

Verbindung	diese Abhandlung	Kitasato und Mitarbeiter
Keto-oxy-disäure-lacton (IIIa)	Smp. 266—267°; $[\alpha]_D = +23,7^{\circ}$	Smp. 285°; $[\alpha]_D = +8,1^{\circ}$
	Gef. C 73,60 H 9,31%	Gef. C 73,93 H 9,61%
	„ „ 73,57 „ 9,25%	
Keto-oxy-disäure-methylester-lacton (IIIb)	Smp. 199—200°; $[\alpha]_D = +28,4^{\circ}$	Smp. 205°
	Gef. C 74,06 H 9,57%	Gef. C 73,68 H 9,38%
	„ „ 73,90 „ 9,51%	
Oxy-trisäure-dimethylester-lacton (IVb)	Smp. 170—170,5°; $[\alpha]_D = +23,9^{\circ}$	Smp. 170°; $[\alpha]_D = 0^{\circ}$
	Gef. C 71,97 H 9,36%	Gef. C 71,89 H 9,50%
	„ „ 71,67 „ 9,22%	„ „ 71,42 „ 8,96% ¹⁾
Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (Vb)	Smp. 199—200°; $[\alpha]_D = -16,6^{\circ}$	Smp. 195°; $[\alpha]_D = -23,9^{\circ}$
	Gef. C 67,40 H 8,72%	Gef. C 67,65 H 8,74%
	„ „ 67,31 „ 8,69%	„ „ 67,57 „ 8,56%
Pyroketon VI	Smp. 288—289°; $[\alpha]_D = +152^{\circ}$	Smp. 285°
	Gef. C 78,55 H 9,78%	Gef. C 78,90 H 10,11%
	„ „ 76,25 „ 9,68%	

¹⁾ Gewonnen aus dem Trisäure-trimethylester durch Lactonisierung; Z. Kitasato, Acta phytochim. 9, 60 (1936).

²⁾ Aus der Veresterung des partiell verseiften Dimethylesters.

lactons beim oxydativen Abbau der Ringe A und B so gut wie ausgeschlossen, falls die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 6 gebunden wäre; abgesehen davon ist es als weitere Stütze obiger Beweisführung zu bewerten, dass sowohl die von *Kitasato* wie von uns gefundenen Analysenwerte (vgl. Tabelle 1) nur mit der Formel $C_{30}H_{46}O_8$ in Einklang sind.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Zur Überführung des Hederagenins in das Diacetyl-hederagenin-lacton.

50 g Hederagenin werden nach *Winterstein* und *Wiegand*²⁾ mit 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und dem Trocknen bei 100° verbleiben 58 g eines farblosen³⁾ Produktes, welches sich ohne weiteres zur Weiterverarbeitung eignet. Eine Probe in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, erweist sich als frei von sauren Bestandteilen. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol werden Prismen vom Smp. 248—248,5° erhalten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,821 mg Subst. gaben 10,252 mg CO₂ und 3,245 mg H₂O

$C_{34}H_{52}O_6$	Ber. C 73,34	H 9,41%
	Gef. „ 73,22	„ 9,50%

Verseifung⁴⁾. 58 g rohes Diacetyl-hederagenin-lacton werden in 1,5 Liter siedendem Alkohol mit 75 g Kaliumhydroxyd $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückfluss gekocht, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann zur Vervollständigung der Krystallisation noch einige Stunden in den Kühlraum gestellt. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Alkohol und viel heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 45 g an fast reinem Hederagenin-lacton. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 358—360° (im Hochvakuum).

Direkte Bereitung des Keto-oxy-disäure-lactons (IIIa) (Hedragenon-disäure-lacton)⁵⁾ aus Hederagenin-bromlacton.

9 g Hederagenin-bromlacton⁶⁾ vom Smp. 226° werden in 100 cm³ Eisessig gelöst, nach Zugabe von 1 cm³ konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Chromtrioxyd, 10 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschieht durch Eingiessen in 1,5 Liter Wasser, Abnutschen des ausgeschiedenen Niederschlags, Auflösen desselben in Äther und Ausziehen der sauren Produkte mit Natronlauge. Neben 3 g neutraler werden 5,5 g saurer Anteile erhalten. Das neutrale Produkt wurde nicht näher untersucht; es dürfte das Nor-2-oxo-12-brom-13-oxy-oleanan-28-säurelacton (Hedragon-bromlacton) vorliegen. Die Entbromung des sauren Anteils wird durch 6-stünd. Kochen des rohen Produktes in 100 cm³ Eisessig mit 10 g Zinkstaub durchgeführt. Es wird filtriert, das Filtrat in 1 Liter Wasser gegossen, der abgeschiedene Niederschlag abgenutscht, mit

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; die spezifischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

²⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 55 (1931).

³⁾ Eine Reinigung mit Norit erwies sich als überflüssig.

⁴⁾ Z. *Kitasato* und *Ch. Sone*, Acta phytochim. **6**, 220 (1932) beschreiben Hederagenin-lacton als „Prismen vom Schmelzpunkt über 350°“.

⁵⁾ Vgl. Z. *Kitasato* und *Ch. Sone*, Acta phytochim. **7**, 15 (1933); Z. *Kitasato*, ebenda **8**, 15 (1934); **8**, 217 (1935).

⁶⁾ A. *Winterstein* und *J. Meyer*, Z. physiol. Ch. **199**, 41 (1931).

Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Der Äther wird verdampft und der Rückstand mit 50 cm³ Bromwasserstoff-Eisessig 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschieht ähnlich wie oben für das Hederagenin-lacton angegeben. Das trockene Rohprodukt wird in Aceton gelöst, woraus sich nach einigen Stunden prismatische Tafeln ausscheiden; 800 mg, Smp. 260—262°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 266—267° und verändert sich bei weiterer Krystallisation nicht mehr.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 105° getrocknet.

3,771; 3,056 mg Subst. gaben 10,170; 8,238 mg CO₂ und 3,136; 2,535 mg H₂O

C ₂₀ H ₄₄ O ₅	Ber. C 73,69	H 9,38%	
	Gef. „ 73,60; 73,57	„ 9,31; 9,25%	

[α]_D = +23,7° (c = 1,265)

Methylester¹⁾ (IIIb). Die Säure wird in Chloroform gelöst und mit ätherischer Diazomethanolung verestert. Aus Methanol erhält man Tafeln vom Smp. 199—200°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 105° getrocknet.

3,744; 2,944 mg Subst. gaben 10,161; 7,972 mg CO₂ und 3,202; 2,500 mg H₂O

5,003 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 3,191 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₃₀ H ₄₀ O ₅	Ber. C 74,03	H 9,53	OCH ₃ 6,37%
	Gef. „ 74,06; 73,90	„ 9,57; 9,51	„ 6,59%

[α]_D = +28,5° (c = 0,739)

Oxydation des Hederagenin-lactons zum Keto-oxydisäure-lacton (IIIa) mit Chromsäure in siedendem Eisessig²⁾.

20 g Hederagenin-lacton werden heiss in 300 cm³ Eisessig gelöst und im Laufe von 15 Minuten mit einer Lösung von 14,8 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 100 cm³ Eisessig tropfenweise versetzt. Es wird noch 1,5 Stunden am Rückfluss gekocht und nach Zugabe von Methanol in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in Chloroform gelöst. Die sauren Anteile werden mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei das Natriumsalz zum Teil ausfällt; doch lässt es sich mit der wässrigen Schicht abtrennen.

Aus der Chloroformlösung werden 8,8 g neutrales Produkt erhalten, das aus Chloroform-Methanol oder Eisessig in prismatischen Nadeln vom Smp. 309—310° (Hochvakuum) krystallisiert.

[α]_D = +44,0° (c = 1,590)

Das von *Kitasato* beschriebene Nor-2-oxo-13-oxy-oleanan-28-säure-lacton (Hedraonlacton)³⁾ hatte einen Schmelzpunkt von über 300° und [α]_D = +43,8°.

Aus dem Natronlauge-Auszug werden die sauren Produkte mit konz. Salzsäure ausgeschieden und in Äther aufgenommen, wobei 5,6 g Substanz ungelöst bleiben. Nach dem Verdampfen des Äthers werden noch 5,2 g Rückstand erhalten. Der in Äther unlösliche Anteil schmilzt bei 264—267° und zeigt keine Schmelzpunktniedrigung mit dem oben nach der geänderten Vorschrift von

¹⁾ Von *Kitasato*, Acta phytochim. **8**, 15 (1934), auf anderem Wege hergestellt.

²⁾ Neue Vorschrift, zu guten Ausbeuten führend.

³⁾ Z. *Kitasato*, Acta phytochim. **8**, 15 (1934).

Kitasato hergestellten Keto-oxy-disäure-lacton IIIa. Aus dem ätherlöslichen Teil erhält man durch Umkrystallisieren aus Aceton 1,2 g prismatische Tafeln vom Smp. 263—264°, die sich gleichfalls mit dem Keto-oxy-disäure-lacton als identisch erweisen.

Methylester. 6 g Keto-oxy-disäure-lacton werden in 150 cm³ Methanol suspendiert und mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei die Säure in Lösung geht und der Ester sich abscheidet. Nach 1-tägigem Stehen wird aufgearbeitet und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Das Neutrale liefert aus Methanol umkrystallisiert Tafeln vom Smp. 197—199°. Ausbeute 5 g. Keine Schmelzpunkterniedrigung mit dem nach *Kitasato* hergestellten Keto-oxy-disäure-methylester-lacton IIIb.

Oxydation des Keto-oxy-disäure-methylester-lactons (IIIb) mit Chromsäure-Schwefelsäure.

5 g Keto-oxy-disäure-methylester-lacton werden in 150 cm³ Eisessig gelöst, mit 2,5 cm³ konz. Schwefelsäure, einer Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 5 cm³ Wasser und 100 cm³ Eisessig versetzt, 2 Stunden bei 35—37° gehalten und dann 4 Tage stehen gelassen. Die überschüssige Chromsäure wird mit Methanol zerstört und das Gemisch zu 4 Liter verdünnter Salzsäure gegossen. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 500 cm³ Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird 4 mal mit zusammen 250 cm³ 10-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und dann 3 mal mit zusammen 200 cm³ verdünnter Sodalösung geschüttelt. Bei der letzteren Operation fällt ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz aus, das sich aber zusammen mit der wässerigen Schicht abtrennen lässt.

Die ätherische Lösung enthält 700 mg neutrales Produkt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 196—197° schmilzt und mit dem Ausgangsprodukt gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt.

Der Kaliumhydrogencarbonat-Auszug wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, die abgeschiedene Säure mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Der Rückstand (2,3 g) wird mit 50 cm³ Äther versetzt, wobei 1,2 g Substanz feinkrystallinisch ausfällt¹⁾. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig Äther werden die Krystalle mit Aceton digeriert, wobei 200 mg ungelöst bleiben und aus Methylenchlorid-Aceton umkrystallisiert werden. Nach Schmelzpunkt (265—266°) und Mischschmelzpunkt liegt Keto-oxy-disäure-lacton (IIIa) vor.

Die Acetonlösung wird mit Hexan versetzt und bis zur beginnenden Abscheidung von Krystallen eingeengt. Nach wiederholtem Umlösen aus Aceton-Hexan steigt der Schmelzpunkt auf 238—239°.

Zur Analyse wurde über Nacht im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,664 mg Subst. gaben 9,468 mg CO₂ und 2,953 mg H₂O

C₂₃H₄₂O₆ Ber. C 70,85 H 8,92%

Gef. „ 70,52 „ 9,02%

Es liegt das Oxy-trisäure-lacton IVa vor.

¹⁾ Über den in Äther leicht löslichen Anteil vgl. weiter unten.

Dimethylester (IVb). Die Säure IVa wird in Chloroform gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Aus Methanol erhält man prismatische Tafeln vom Smp. 170—170,5°.

Zur Analyse wurde über Nacht im Hochvakuum bei 125° getrocknet.

3,785; 3,764 mg Subst. gaben 9,982; 9,885 mg CO₂ und 3,168; 3,101 mg H₂O

4,184 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 5,091 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

18,872 mg Subst verbr. bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,751 cm³ 0,1-n. KOH

C₃₀H₄₆O₆ Ber. C 71,68 H 9,22 2 OCH₃ 12,34% Mol.-Gew. 502,67
 Gef. „ 71,97; 71,67 „ 9,36; 9,22 2 „ 12,58% Äquiv.-Gew. 251,3
 [α]_D = +23,9° (c = 0,795)

Pyroketon (VI). 200 mg der Säure IVa werden bei 240—250° im Hochvakuum sublimiert (Gasentwicklung). Zur Entfernung der sauren, bzw. nur anhydridisierten Anteile wird das Sublimat 15 Minuten mit 5-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch wiederholtes Ausschüteln mit Äther in saure und neutrale Anteile getrennt. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleiben 70 mg neutrales Produkt. Aus Chloroform-Methanol erhält man feine Blättchen vom Smp. 288—289° (Hochvakuum).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220—230° sublimiert.

3,469; 3,662 mg Subst. gaben 9,984; 10,500 mg CO₂ und 3,033; 3,168 mg H₂O

C₂₇H₄₀O₃ Ber. C 78,59 H 9,77%
 Gef. „ 78,55; 78,25 „ 9,78; 9,68%

[α]_D = +152° (c = 0,578)

Der in Äther leicht lösliche Anteil des Kaliumhydrogencarbonat-Auszuges wird mit Diazomethan verestert und die Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen. Aus Methanol erhält man 250 mg Tafeln vom Smp. 172—173° (Prod. a). Die Mischprobe mit IIIb oder IVb zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Substanz wird zusammen mit Prod. b und c (vgl. unten), wie weiter

Chromatogramm.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierte Substanz
1	60 cm ³ Benzol-P'äther (1 : 2)	10 mg amorph
2	150 cm ³ Benzol-P'äther (1 : 2)	85 mg prismatische Tafeln
3	150 cm ³ „ „ „	80 mg „ „
4	150 cm ³ „ „ „	40 mg „ „
5	50 cm ³ „ „ (1 : 1)	50 mg „ „
6	150 cm ³ „ „ „	50 mg „ „
7	60 cm ³ „ „ „	15 mg „ „
8	45 cm ³ Benzol-P'äther (2 : 1)	10 mg Tafeln
9	60 cm ³ „ „ „	20 mg „ „
10	25 cm ³ Benzol	20 mg „ „
11	60 cm ³ Benzol	50 mg Tafeln + Nadeln
12	60 cm ³ Benzol	30 mg Nadeln
13	560 cm ³ „	90 mg „

Smp. 167—168°

Smp. 185—186°

Smp. 191—192°

unten angegeben, gereinigt. Die methanolische Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft (700 mg), in 60 cm³ Benzol-Petroläther (1 : 2) gelöst und über eine Säule aus 20 g Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert.

Beim weiteren Auswaschen des Chromatogramms mit Lösungsmitteln von steigendem Elutionsvermögen werden nur noch ölige Produkte erhalten.

Die Eluate 2—6, 8—10 und 12—13 werden getrennt untersucht.

Fraktion 2—6 (Prod. b) aus Methanol Tafeln vom Smp. 170—171°. Wird zusammen mit Prod. a und c verarbeitet.

Fraktion 8—10 aus Methanol Tafeln vom Smp. 194—195°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit IIIb.

Fraktion 12—13. Aus Methanol Nadeln vom Smp. 199—200°, die in Methanol sehr leicht löslich sind.

Zur Analyse wird über Nacht im Hochvakuum bei 105° getrocknet.

3,626; 3,445 mg Subst. gaben 8,956; 9,237 mg CO₂ und 2,827; 2,909 mg H₂O
 3,549 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 5,938 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 9,800 mg Subst. verbrauchen bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge
 0,360 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₃₀ H ₄₆ O ₈	Ber. C 67,39	H 8,67	OCH ₃ 17,40%	Mol.-Gew. 534,67
	Gef. „ 67,40; 63,31	„ 8,72; 8,69	„ 17,30%	Äquiv.-Gew. 272,2
	[α] _D = -16,6° (c = 0,784)			

Es liegt das Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton Vb vor.

Der Natriumcarbonat-Auszug wird mit konz. Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Beim Versetzen des Rückstandes der Chloroformlösung (1,8 g) mit Äther scheiden sich 700 mg Krystalle vom Smp. 260—261° aus. Nach einmaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 265—266°. Die Mischprobe mit IIIa zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die ätherische Lösung wird mit Diazomethan verestert. Nach Umlösen aus Methanol erhält man 600 mg Tafeln vom Smp. 174—175° (Prod. c).

Die Produkte a—c werden vereinigt, in 90 cm³ Benzol-Petroläther (1 : 2) gelöst und über eine Säule aus 40 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther (1 : 4) werden 700 mg des Oxy-trisäure-dimethylester-lactons (IVb) nach Schmelzpunkt und Mischprobe 170° (aus Methanol) erhalten. Weitere Elution mit Benzol-Petroläther (1 : 1) liefert das gleiche Produkt (120 mg). Schliesslich werden mit Benzol noch 220 mg eines Gemisches der Verbindungen IIIb und IVb erhalten.

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

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