

## 207. Zur Kenntnis der Triterpene.

(100. Mitteilung<sup>1)</sup>)Weitere Untersuchungen über die Lage der Doppelbindung  
im  $\alpha$ -Amyrin

von L. Ruzicka, E. Volli und O. Jeger.

(31. X. 45.)

Die Umsetzung des aus  $\alpha$ -Amyrin (Teilformel I) zugänglichen  $\alpha$ -Amyrenonols (II) mit Phosphorpentachlorid liefert das  $\alpha$ -Amyradienon-I<sup>2)</sup> (III), wobei der Ring A verengert wird<sup>3)</sup>. Als Nebenprodukt bildet sich nach Beobachtungen von *Spring* und *Vickerstaff*<sup>2)</sup> eine isomere Verbindung  $C_{30}H_{46}O$ , welche die englischen Autoren als  $\alpha$ -Amyradienon-II bezeichneten. (Absorpt.-Max. im U.V. bei 250  $m\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,1$ <sup>4)</sup>.)

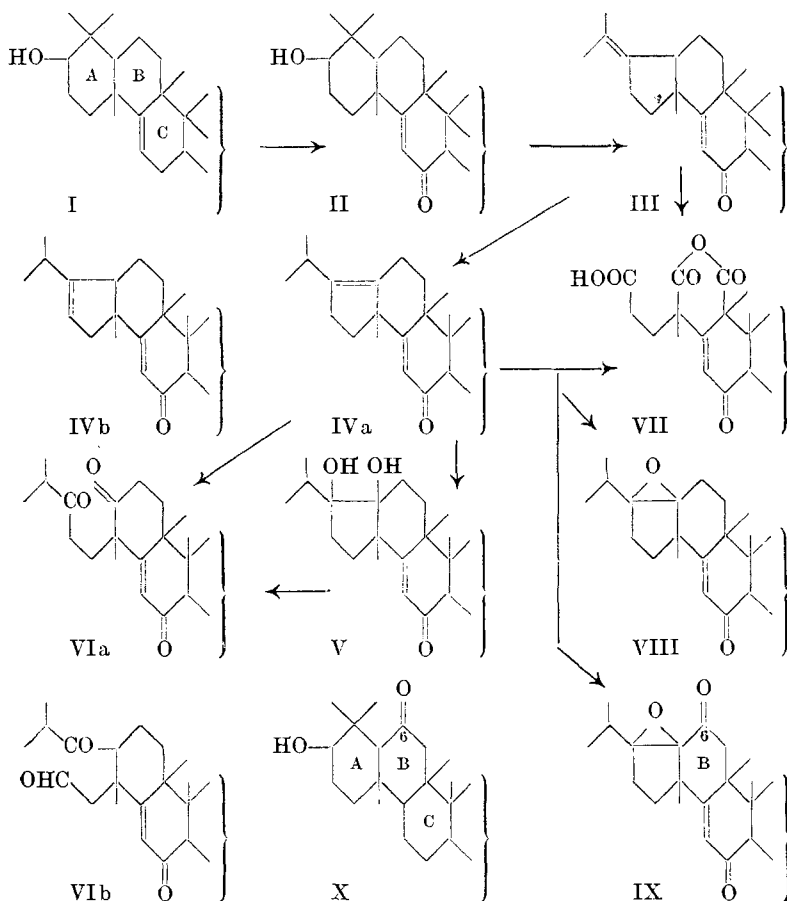
Wir haben nun das  $\alpha$ -Amyradienon-II in 80- bis 90-proz. Ausbeute gewonnen, indem wir II in Xylollösung mit Fullererde erhitzen. Ferner bildete sich dieselbe Verbindung bei einem Versuch, das  $\alpha$ -Amyradienon-I (III) mit Palladium-Calciumcarbonat zu hydrieren, wobei kein Wasserstoff aufgenommen wurde, sondern nur eine Isomerisierung eintrat. In Analogie zu ähnlichen, in der Steroid-Reihe mehrfach beobachteten Isomerisierungen kann man annehmen, dass dabei eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden hat. Darnach besitzen die beiden isomeren  $\alpha$ -Amyradienone das gleiche Kohlenstoffgerüst und unterscheiden sich nur durch die Lage der bei der Wasserabspaltung entstandenen Doppelbindung.

$\alpha$ -Amyradienon-II ( $C_{30}H_{46}O$ ) liefert mit Osmiumtetroxyd in guter Ausbeute ein bei 173<sup>0</sup> schmelzendes Diol  $C_{30}H_{48}O_3$ , welches mit dem aus  $\alpha$ -Amyradienon-I auf gleiche Weise gewonnenen Diol vom Smp. 211–212<sup>0</sup> <sup>5)</sup> nicht identisch ist. Bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat geht das Diol vom Smp. 173<sup>0</sup> in eine neutrale Verbindung  $C_{30}H_{46}O_3$  über. Demnach liegt die umgelagerte Doppelbindung nicht in einer Seitenkette, da sonst ein Produkt mit einer geringeren Kohlenstoffzahl entstehen müsste. Für das  $\alpha$ -Amyradienon-II stehen demnach besonders die Teilformeln IVa und IVb zur Diskussion, da eine Wanderung der Doppelbindung in den Ring B wenig wahrscheinlich ist. Da ferner die mit Blei(IV)-acetat erhaltene Verbindung  $C_{30}H_{46}O_3$  gegen Chromsäure bei Zimmertemperatur beständig ist, kann man annehmen, dass im  $C_{30}H_{46}O_3$  eine Triketoverbindung (VIa) und nicht ein Diketo-aldehyd (VIb) vorliegt. Dem

<sup>1)</sup> 99. Mitt. Helv. **28**, 1054 (1945).<sup>2)</sup> Soc. **1937**, 251.      <sup>3)</sup> Helv. **28**, 767 (1945).<sup>4)</sup> Aufgenommen in alkoholischer Lösung.      <sup>5)</sup> Helv. **28**, 767 (1945).

$\alpha$ -Amyradienon-II kommt demnach wahrscheinlich die Formel IVa und dem Diol vom Smp. 173° die Formel V zu. Die Abbauprodukte IV–VI des  $\alpha$ -Amyrins besitzen noch das unveränderte Absorptionsspektrum im U. V. mit einem Maximum bei 250–252 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,0–4,1<sup>1)</sup>, was als Beweis dafür dient, dass die  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Ketogruppierung bei den erwähnten Reaktionen nicht an-gegriffen wurde.

Da die Triketo-Verbindung VIa für den weiteren Abbau geeignet sein dürfte, suchten wir sie auch ohne Verwendung des kostbaren Osmiumtetroxyds herzustellen.  $\alpha$ -Amyradienon-II liefert bei der Ozonierung in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° eine gut kristallisierte, zwischen 165–169° schmelzende Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>. Diese geht bei der Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat in guter Aus-beute in das Triketo-Derivat (VIa) über, welches nach Schmelz-punkt, Mischprobe und spez. Drehung identifiziert wurde.



<sup>1)</sup> Aufgenommen in alkoholischer Lösung.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des  $\alpha$ -Amyrins haben wir die  $\alpha$ -Amyradienone-I und -II (Formel III und IVa) bei verschiedenen Bedingungen mit Chromsäure oxydiert. Bei 85° in Eisessiglösung entstehen aus beiden Verbindungen Säuregemische, deren in Kaliumhydrogencarbonat-Lösung lösliche Anteile mit Acetanhydrid dieselbe krystallisierte Verbindung  $C_{26}H_{36}O_6$  liefern. Die Titration mit 0,1-n. alkohol. Kaliumhydroxyd charakterisiert das neue Produkt als einbasische Säure. Bei der Verseifung in der Siedehitze mit 0,5-n. alkohol. Kaliumhydroxyd werden 3 Äquivalente Alkali verbraucht. Von den 6 Sauerstoffatomen der Verbindung  $C_{26}H_{36}O_6$  liegen also 2 in einer Carboxylgruppe und 3 in einer Dicarbonsäure-anhydrid-Gruppierung vor. Das sechste Sauerstoffatom ist schliesslich nach dem U.V.-Spektrum in einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketogruppe enthalten (Max. 252  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,1$ ). Wir schreiben vorläufig dem Anhydrid  $C_{26}H_{36}O_6$  in Anlehnung an ähnliche Abbauprodukte der Sumaresinolsäure und des Hederagenins<sup>1)</sup> die Teilformel VII zu.

Bei der Oxydation mit Chromsäure bei 20° entstehen aus  $\alpha$ -Amyradienon-II ausschliesslich neutrale Produkte, die chromatographisch in zwei Verbindungen  $C_{30}H_{46}O_2$  und  $C_{30}H_{44}O_3$  getrennt wurden. Im  $C_{30}H_{46}O_2$  liegt wohl ein Oxyd (VIII) vor, da dasselbe Produkt aus  $\alpha$ -Amyradienon-II durch Oxydation mit Benzopersäure entsteht. Die Verbindung  $C_{30}H_{44}O_3$ , die auch aus den bei der Oxydation bei 85° in kleinen Mengen entstandenen Neutralprodukten isoliert wurde, besitzt kein aktives Wasserstoffatom, liefert weder ein Acetat noch ein Oxim und wird von siedender 0,5-n. alkohol. Kalilauge nicht verändert. Die beiden Oxydationsprodukte  $C_{30}H_{46}O_2$  und  $C_{30}H_{44}O_3$  weisen ein Absorptionsmaximum im U.V. bei 250–252  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,1$  auf. Darnach sind wir geneigt, für  $C_{30}H_{44}O_3$  die Teilformel IX anzunehmen, wobei die Reaktionsträgheit der Ketogruppe im Ring B an das ähnliche Verhalten des aus Sumaresinolsäure<sup>2)</sup> gewonnenen  $\Delta^{12,13}$ -2-Acetoxy-7-keto-oleanen-28-säure-methylesters (X) erinnert.

Nachdem wir schon in der 97. Mitteilung<sup>3)</sup> sehr wahrscheinlich machen konnten, dass die Doppelbindung des  $\alpha$ -Amyrins nicht – wie früher angenommen<sup>4) 5)</sup> – im Ring B liegt, wurde diese Lage nun durch Isolierung des Tricarbonsäure-anhydrids  $C_{26}H_{36}O_6$  (VII), welches noch die unveränderte Gruppierung  $C=C-C=O$  enthält, sicher ausgeschlossen.

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

<sup>1)</sup> Helv. **28**, 380 (1945).

<sup>3)</sup> Helv. **28**, 767 (1945).

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 2283 (1943).

<sup>4)</sup> Ewen, Gillam und Spring, Soc. **1944**, 28.

<sup>5)</sup> Helv. **27**, 1859 (1944); **28**, 199 (1945).

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Untersuchung der Mutterlaugen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Amyrenonol (II)<sup>2)</sup>.

5 g trockene Substanz aus den Mutterlaugen der Gewinnung des  $\alpha$ -Amyradienons-I (III)<sup>2)</sup> werden in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 150 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. Mit 1500 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-Gemisch (2:1) erhält man 1,2 g einer gegen Tetranitromethan stark ungesättigten Substanz; aus Chloroform-Methanol erhält man bei 155—156° schmelzende Prismen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 130° Blocktemperatur sublimiert.

3,688 mg Subst. gaben 11,482 mg CO<sub>2</sub> und 3,667 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O	Ber. C 85,24	H 10,97%
	Gef. „ 84,96	„ 11,13%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +147° (c = 1,052)

Es liegt das  $\alpha$ -Amyradienon-II (IVa) vor<sup>3)</sup>.

Beim weiteren Auswaschen des Chromatogramms mit Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) erhält man ölige Fraktionen, die bis jetzt nicht kristallisiert werden konnten. Mit Benzol (300 cm<sup>3</sup>) werden 400 mg kristalliner, bei 203—206° schmelzender Substanz eluiert, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umlösen aus Chloroform-Methanol auf 210° erhöht werden konnte. Die Farbreaktionen mit Tetranitromethan und konz. Schwefelsäure sind negativ. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

2,580 mg Subst. gaben 7,752 mg CO<sub>2</sub> und 2,399 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 82,14	H 10,57%
	Gef. „ 82,00	„ 10,40%

Präparative Darstellung des  $\alpha$ -Amyradienons-II (IVa).

3,6 g  $\alpha$ -Amyrenonol werden in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Xylol gelöst, mit 5 g aktivierter Fullererde<sup>4)</sup> versetzt und die Lösung während 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach gibt man weitere 5 g Fullererde zu und kocht noch 3 Stunden. Die Lösung wird von der Fullererde abdekantiert und das Xylol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand (3,1 g) wird in Petroläther-Benzol-Gemisch (2:1) gelöst und durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert; 2,9 g vom Smp. 151—153°. Aus Chloroform-Methanol erhält man Prismen vom Smp. 154—155°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 130° Blocktemperatur sublimiert.

3,678 mg Subst. gaben 11,464 mg CO<sub>2</sub> und 3,590 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O	Ber. C 85,24	H 10,97%
	Gef. „ 85,06	„ 10,92%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +149° (c = 0,737)

Die Substanz ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem durch Umsetzung von II mit Phosphorpentachlorid gewonnenen  $\alpha$ -Amyradienon-II identisch.

Isomerisierung des  $\alpha$ -Amyradienons-I (III) zu  
 $\alpha$ -Amyradienon-II (IVa).

250 mg  $\alpha$ -Amyradienon-I vom Smp. 198° werden in 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Feinsprit warm gelöst, mit 250 mg eines 2,9-proz. Palladium-Bariumcarbonat-Katalysators versetzt

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen sind in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

<sup>2)</sup> Helv. **28**, 767 (1945).

<sup>3)</sup> Spring und Vickerstaff, Soc. **1937**, 251.

<sup>4)</sup> Aktiviert durch 6-stündiges Erhitzen auf 320—330° (11 mm).

und die Lösung 10 Stunden in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wird nun vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der kristalline Rückstand (Smp. 152 bis 154°) in Petroläther-Benzol-Gemisch (5 : 1) gelöst und durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert. Alle Eluate schmelzen scharf bei 153—154°. Das Analysenpräparat vom Smp. 155—156° wurde aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 130° Blocktemperatur sublimiert.

3,688 mg Subst. gaben 11,523 mg CO<sub>2</sub> und 3,618 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{46}O$  Ber. C 85,24 H 10,97%  
 Gef. „ 85,27 „ 10,98%  
 $[\alpha]_D = +144^{\circ}$  (c = 0,691)

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung liegt IVa vor.

Umsetzung des  $\alpha$ -Amyradienons-II mit Osmium-tetroxyd  
 zu einem Diol (V).

Zu einer Lösung von 1 g Amyradienon-II in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Äther werden 530 mg Osmiumtetroxyd (0,88 Mol) zugegeben. Nach 25 Tagen wird der Äther abgedampft und der Osmiumkomplex nach der früher für die analoge Umsetzung des  $\alpha$ -Amyradienons-I angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> aufgearbeitet. Die Ätherfraktionen des Chromatogramms (Aluminiumoxyd Aktivität I) werden vereinigt und das Diol — 600 mg — wiederholt aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt weist zwei Schmelzpunkte auf. Es schmilzt unscharf bei 115—120°, erstarrt beim weiteren Erhitzen und schmilzt dann scharf bei 173—174°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 14 Stunden bei 115° getrocknet.

3,686; 3,810 mg Subst. gaben 10,654; 11,018 mg CO<sub>2</sub> und 3,505; 3,612 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{48}O_3$  Ber. C 78,89 H 10,60%  
 Gef. „ 78,87; 78,92 „ 10,64; 10,61%  
 $[\alpha]_D = +140^{\circ}$  (c = 0,832)

Oxydation des Diols mit Blei(IV)-acetat.

120 mg Substanz werden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig-Benzol (1 : 1) gelöst und mit 250 mg Blei(IV)-acetat versetzt. Nach 6 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft, ausgeäthert und normal aufgearbeitet. Das quantitativ gewonnene Neutralprodukt der Oxydation wird an Aluminiumoxyd (Aktivität I) adsorbiert und mit Petroläther-Benzol-Gemisch (1 : 1) eluiert. Aus Methanol-Wasser erhält man verfilzte Nadeln vom Smp. 124 bis 125°. Analysiert wurden zwei verschiedene, im Hochvakuum während 24 Stunden bei 85° getrocknete Präparate.

3,722; 3,376 mg Subst. gaben 10,793; 9,770 mg CO<sub>2</sub> und 3,410; 3,058 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{46}O_3$  Ber. C 79,24 H 10,20%  
 Gef. „ 79,13; 78,98 „ 10,25; 10,15%  
 $[\alpha]_D = +80^{\circ}$  (c = 0,79)

Es liegt die Verbindung VIa vor.

Ozonisation von  $\alpha$ -Amyradienon-II (IVa).

1 g Substanz vom Smp. 155—156° wird in 80 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung bei 0° ein 3-proz. Ozonstrom (20 l/Minute) durchgeleitet. Nach 8—9 Minuten des Durchleitens gibt eine herausgenommene Probe mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr; die Ozonisation wird nun unterbrochen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedampft und der Rückstand aus Äther-Methanol umkrystallisiert. Gut ausgebildete Krystalle, die je nach der Geschwindigkeit

<sup>1)</sup> Helv. 28, 769 (1945).

des Erhitzens des Schmelzpunktsblockes zwischen 164—169° schmelzen; mit Tetranitromethan geben sie keine Farbreaktion, in Acetanhydrid-Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach blauer Farbe auf. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate, die im Hochvakuum über Nacht bei 105° getrocknet wurden.

3,732; 3,725 mg Subst. gaben 10,473; 10,423 mg CO<sub>2</sub> und 3,292; 3,268 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{46}O_4$  Ber. C 76,55 H 9,85%  
 Gef. ,, 76,58; 76,36 ,, 9,87; 9,82%  
 $[\alpha]_D = +82^\circ$  (c = 0,914)

Die Verbindung wird beim 2-stündigen Kochen mit 0,5-n. äthylalkoholischem Kali nicht verändert. Smp. 165—167°, Mischprobe gleich.

#### Reduktive Spaltung des $\alpha$ -Amyradienon-II-ozonids zu VIa.

930 mg Substanz werden in 300 cm<sup>3</sup> Feinsprit suspendiert und mit 930 mg eines 2,9-proz. Palladium-Bariumcarbonat-Katalysators während 14 Stunden bei Zimmertemperatur hydriert. Verbraucht wurden 50 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (1 Mol). Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol abgedampft, der Rückstand im Petroläther-Benzol-Gemisch (1 : 1) gelöst und durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert. Aus wässrigem Methanol erhält man Nadeln, die scharf bei 124—125° schmelzen und mit dem Produkte der Oxydation des Diols V mit Blei(IV)-acetat keine Schmelzpunktsenkung geben. Das Analysenpräparat wurde 14 Stunden im Hochvakuum bei 150° getrocknet.

3,739 mg Subst. gaben 10,843 mg CO<sub>2</sub> und 3,404 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{46}O_3$  Ber. C 79,24 H 10,20%  
 Gef. ,, 79,14 ,, 10,19%  
 $[\alpha]_D = +82^\circ$  (c = 1,490)

Beim Versuch der Oxydation von VIa mit Chromsäure bei 25° wurde das Oxydationsmittel nicht verbraucht (Titration) und VIa quantitativ zurückgewonnen.

#### Oxydation des $\alpha$ -Amyradienons-II (IVa) mit Benzopersäure.

1,0 g Substanz werden in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, mit 35 cm<sup>3</sup> einer 0,13-n. ätherischen Lösung von Benzopersäure versetzt und 15 Stunden bei 20° stehen gelassen. Darnach zeigt die Titration der Lösung den Verbrauch von 1,05 Mol Benzopersäure an. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe, bei 215—220° schmelzende Oxydationsprodukt in Petroläther-Benzol-Gemisch (5 : 1) gelöst und durch eine Säule aus 50 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert. Sämtliche Petroläther-Benzol-Eluate (0,71 g) sind gegen Tetranitromethan gesättigt und schmelzen zwischen 228—232°. Das bei 232—233° schmelzende Analysenpräparat wurde aus Chloroform-Methanol umgelöst und im Hochvakuum bei 190° Blocktemperatur sublimiert.

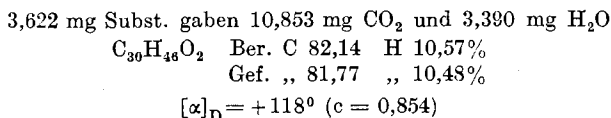
3,724 mg Subst. gaben 11,163 mg CO<sub>2</sub> und 3,489 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{46}O_2$  Ber. C 82,14 H 10,57%  
 Gef. ,, 81,80 ,, 10,48%  
 $[\alpha]_D = +111^\circ$  (c = 1,15)

Es liegt das  $\alpha$ -Amyradienon-II-oxyd (VIII) vor. Lösungsmittel von steigendem Elutionsvermögen eluieren aus der Säule amorphe Fraktionen, die nicht untersucht wurden.

#### Oxydation des $\alpha$ -Amyradienons-II (IVa) mit Chromsäure.

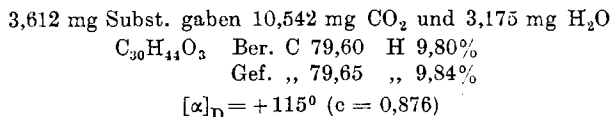
a) Bei 20°. Zu einer Lösung von 1,0 g IVa in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig wird eine Lösung von 1,0 g Chromtrioxyd in 5,0 cm<sup>3</sup> 95-proz. Essigsäure gegeben. Nach 18-stündigem Stehen wird der Überschuss des Oxydationsmittels mit Methanol zerstört, die Lösung im Vakuum eingengt, in Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag in Äther aufgenommen.

Nach der Aufarbeitung erhält man Spuren saurer und 980 mg neutraler Oxydationsprodukte, die im Petroläther-Benzol-Gemisch (1 : 1) gelöst und durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert werden. Mit 1500 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1 : 1) werden 510 mg einer bei 225—230° schmelzenden Substanz eluiert, die nach Umlösen aus Chloroform-Methanol scharf bei 232—233° schmilzt. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.



Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung ist das Präparat mit dem oben durch Oxydation mit Benzopersäure gewonnenen  $\alpha$ -Amyradienon-II-oxyd (VIII) identisch.

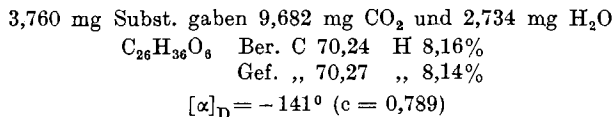
Bei weiterer Entwicklung des Chromatogramms erhält man mit 500 cm<sup>3</sup> Benzol 60 mg Substanz, die nicht untersucht wurde. 800 cm<sup>3</sup> Benzol-Äther (3 : 2) eluieren 160 mg Krystalle, die bei 226—230° schmelzen und mit dem Petroläther-Benzol-(1 : 1)-Eluat eine starke Schmelzpunktserniedrigung geben. Aus Chloroform-Methanol erhält man bei 251° schmelzende Krystalle. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum während 14 Stunden bei 105° getrocknet.



Es liegt die Verbindung IX vor.

Beim Versuch der Darstellung eines Oxims wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Ebenso liess sich die Verbindung IX mit Acetanhydrid-Pyridin nicht umsetzen.

b) Bei 85°. 4 g Substanz werden in Ansätzen zu 1 g in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 85° gelöst und mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxyd (12,5 Atome O) in 22 cm<sup>3</sup> 90-proz. Essigsäure versetzt. Die Lösung wird während 45 Minuten auf 80—85° erwärmt und in der Folge der Überschuss des Oxydationsmittels mit Methanol zerstört. Der Eisessig wird im Vakuum weitgehend eingedampft, die Lösung mit viel Wasser verdünnt, der ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nacheinander mit 2-n. Kaliumhydrogencarbonat, 2-n. Soda-Lösung und 2-n. Natronlauge gewaschen. Der Kaliumhydrogencarbonat-Auszug (1,1 g) krystallisiert nicht; er wird deshalb in 20 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gelöst und während 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Nach der Entfernung des Acetanhydrids wird der Rückstand in Benzol gelöst und mit entwässelter Tierkohle versetzt. Das nach dieser Behandlung gewonnene, immer noch stark gefärbte Produkt krystallisiert beim Bespritzen mit Äther. Die Krystalle werden von der Mutterlauge abdekantiert (400 mg) und wiederholt aus Methylenchlorid-Äther umkrystallisiert. Analysiert wurde ein im Hochvakuum bei 80° getrocknetes Präparat, welches zwischen 228—232° unter Zersetzung schmilzt.



Es liegt das Tricarbonsäure-anhydrid VII vor.

Der Soda-Auszug (910 mg) wird gleich wie der Kaliumhydrogencarbonat-Auszug behandelt; man erhält jedoch dabei keine krystallinen Produkte. Der Natronlauge-Auszug (50 mg) wurde nicht untersucht.

Das Neutralprodukt (1,98 g) wird im Petroläther-Benzol-Gemisch (5:1) gelöst und durch eine Säule aus 70 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther (4:1) werden 470 mg zwischen 220 und 235° schmelzender Krystalle erhalten. Durch mehrmaliges Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man konstant bei 251° schmelzende Prismen. Es wurden zwei verschiedene im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimierte Präparate analysiert.

3,700; 3,760 mg Subst. gaben 10,777 mg; 10,960 mg CO<sub>2</sub> und 3,273; 3,295 mgH<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{44}O_3$  Ber. C 79,60            H 9,80%  
 Gef. „ 79,49; 79,54    „ 9,89; 9,80%  
 $[\alpha]_D = +115^{\circ}$  (c = 1,255)

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung ist die Verbindung mit dem Produkte IX der Oxydation des  $\alpha$ -Amyradienons-II mit Chromsäure bei Zimmertemperatur identisch.

Oxydation des  $\alpha$ -Amyradienons-I (III) mit Chromsäure bei 85°.

Gearbeitet wird genau nach der oben für die Oxydation des  $\alpha$ -Amyradienons-II (IVa) angegebenen Vorschrift. Bei einem Ansatz von 4 g Substanz erhält man 1,93 g Kaliumhydrogencarbonat-Auszug, 700 mg Soda-Auszug und 100 mg Natronlauge-Auszug; das Neutralprodukt der Oxydation (1,15 g) bleibt auch nach chromatographischer Reinigung amorph.

Die Säuren des Kaliumhydrogencarbonat-Auszuges werden durch Erhitzen mit Acetanhydrid in das Anhydrid VII übergeführt. Das aus Methylenchlorid-Äther umkrystallisierte Präparat schmilzt unter Zersetzung zwischen 228—232°. Es ist gegen Tetranitromethan gesättigt und gibt bei der Mischprobe mit dem bei der Oxydation des  $\alpha$ -Amyradienons-II gewonnenen Anhydrid keine Schmelzpunktserniedrigung. Analysiert wurden zwei verschiedene im Hochvakuum bei 80° getrocknete Präparate.

3,740; 3,619 mg Subst. gaben 9,671; 9,324 mg CO<sub>2</sub> und 2,626; 2,541 mg H<sub>2</sub>O  
 21,680 mg Subst. verbr. bei 8-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 1,491 cm<sup>3</sup>  
 0,1-n. KOH

8, 478 mg Subst. wurden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und kalt mit 0,01-n. Kalilauge titriert.

Verbraucht wurden 2,078 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH  
 $C_{28}H_{36}O_6$  Ber. C 70,24            H 8,16%  
 Gef. „ 70,57; 70,31    „ 7,86; 7,86%  
 Ber. Mol.-Gew. (Tit.) 441,5 Äqu.-Gew. (Versfg.) 148,2  
 Gef. „ „ „ 408 „ „ „ 145  
 $[\alpha]_D = -139^{\circ}$  (c = 0,790)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

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