

## 22. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Einführung von Ketogruppen und Doppelbindungen in die Ringe B und C des $\alpha$ -Amyrins

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

(26. XII. 44.)

Bei der Ozonisation des  $\alpha$ -Amyrin-acetats (Teilformel I)<sup>2</sup>) entsteht in guter Ausbeute das 2-Acetoxy-6,7-oxido- $\alpha$ -amyran (II). Durch kurze Einwirkung von Salzsäure in Eisessig bei 40° lagert sich II in das 2-Acetoxy-7-oxo- $\alpha$ -amyran<sup>3</sup>) (III) um, das im U.V. ein Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 260 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,2$  aufweist (Fig. A, Kurve 1). Die Carbonylgruppe in III ist gegen Ketonreagentien sehr reaktionsträge und lässt sich nach *Wolff-Kishner* oder nach *Clemmensen* nicht reduzieren. Durch längeres Kochen des Acetoxy-ketons (III) mit Acetanhydrid und Natrium-acetat erhält man aber das Enol-diacetat IV, welches wie das schon früher in ähnlicher Weise dargestellte Enol-acetat des 2-Acetoxy-12-oxo- $\beta$ -amyrans<sup>4</sup>) mit Tetranitromethan eine Farbreaktion zeigt.

Im folgenden berichten wir zunächst über die Reaktionen der dem Carbonyl in III benachbarten Methylengruppe (Kohlenstoffatom 8). Bei der Oxydation von III mit Chromsäure in siedender Eisessig-Lösung entsteht das Enol-2-acetoxy-7,8-dioxo- $\alpha$ -amyran (Vb)<sup>5</sup>) C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, das im U.V. ein Absorptionsmaximum bei 290 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,0$  besitzt (Fig. A, Kurve 3). Wir haben für Vb den Smp. 280—282° und die spez. Drehung von +120° beobachtet.

*Ewen* und *Spring*<sup>6</sup>) ozonisierten das 1<sup>6,7</sup>;8,9-2-Acetoxy- $\alpha$ -amyradien (VII) in Chloroformlösung bei 22° und isolierten als eines der Reaktionsprodukte eine bei 257—258° schmelzende Verbindung C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> mit der spez. Drehung von ebenfalls +120°. In Übereinstimmung mit unserem Präparat Vb gibt das Ozonisationsprodukt von *Ewen* und *Spring* eine positive Enol-Reaktion, weist aber im U. V. eine geringere Extinktion des Maximums ( $\log \epsilon = 3,73$ ) auf. Es lag hier wahrscheinlich ein nicht ganz reines Präparat von Vb vor, man darf aber die Möglichkeit des Vorliegens der zweiten Diosphenol-Form nicht von vornherein ausschliessen<sup>7</sup>).

<sup>1</sup>) 92. Mitt. Helv. **28**, 195 (1945).

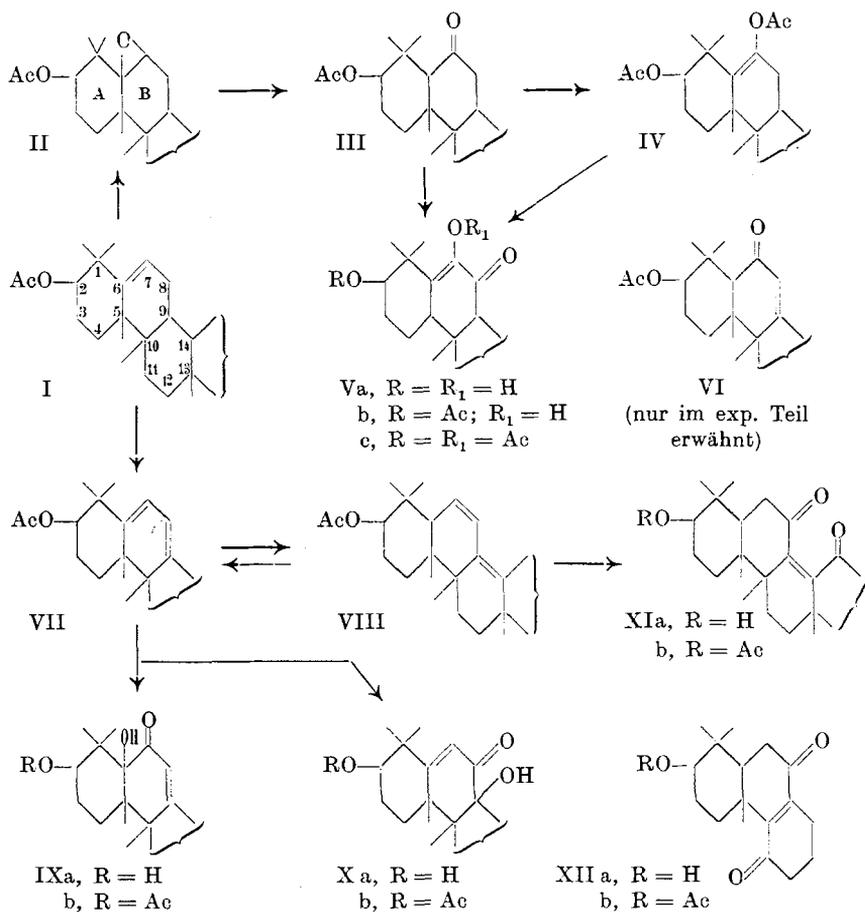
<sup>2</sup>) Über die Methylgruppe am C 10 vgl. weiter unten.

<sup>3</sup>) Das 2-Benzoyloxy-7-oxo- $\alpha$ -amyran war schon früher durch Oxydation des  $\alpha$ -Amyrin-benzoats mit Wasserstoffperoxyd hergestellt worden, *Seymour, Sharples* und *Spring*, Soc. **1939**, 1077. <sup>4</sup>) Helv. **24**, 1178 (1941).

<sup>5</sup>) Die Richtung der Enolisierung in den Verbindungen Va und Vb ist willkürlich und ist in Anlehnung an die Formel Vc des Enol-diacetats angenommen worden.

<sup>6</sup>) Soc. **1940**, 1196.

<sup>7</sup>) Nach *Stiller* und *Rosenheim*, Soc. **1938**, 353, weisen die beiden Enolformen des 2,3-Dioxo-cholestans einen geringen Unterschied in der Höhe der Maxima auf. Erratum: In Helv. **24**, 1182 (1941) in der Zeile 12 von oben statt  $\log \epsilon = 3,8$  lies  $\log \epsilon = 3,73$ .



Durch Verseifung von Vb mit methylalkohol. Kalilauge erhält man die Verbindung Va, die mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wieder das Acetat Vb zurückliefert. Auch bei energischen Bedingungen, z. B. mit Acetanhydrid und dem Borfluorid-Äther-Komplex liess sich die Enol-Gruppierung im Ringe B von Vb nicht acetylieren, ähnlich unseren früheren Beobachtungen beim gleichen Chromophor im Ringe B der Sumaresinolsäure<sup>1)</sup>. Das Enol-diacetat Vc konnten wir aber auf dem Umwege über die Oxydation des Enol-acetats des 2-Acetoxy-7-oxo- $\alpha$ -amyrans (IV) in Eisessiglösung mit Chromsäure-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhalten. Als Nebenprodukt dieser Oxydation entsteht das Monoacetat Vb, wahrscheinlich durch Verseifung der Acetoxy-Gruppe am Kohlenstoffatom 7. Das Diacetat Vc verhält sich gegen Tetranitromethan indifferent, zeigt keine Enol-Reaktion mit Eisen(III)-chlorid und besitzt,

<sup>1)</sup> Helv. 26, 2283 (1943).

wie zu erwarten war, ein gegen den kurzwelligen Teil des U.V. verschobenes Maximum bei  $256\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,15$  (Fig. A, Kurve 2). Bei der Verseifung mit methylalkohol. Kali liefert Vc ähnlich wie Vb das Enol-dionol Va.

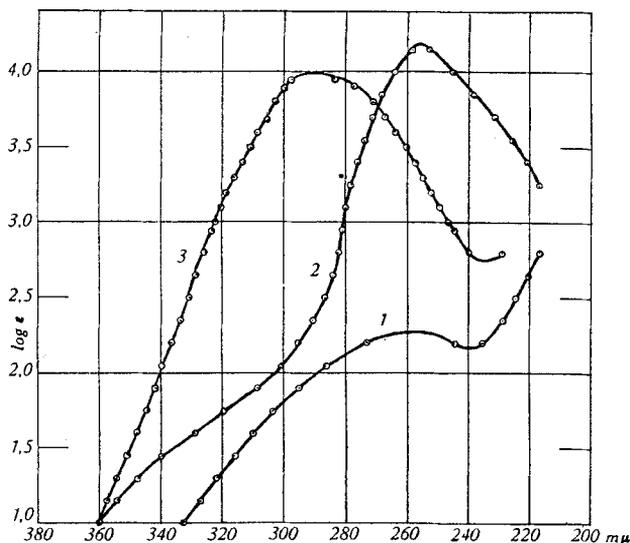


Fig. A<sup>1</sup>).

Kurve 1: 2-Acetoxy-7-oxo- $\alpha$ -amyrane III  
 Kurve 2: Enol-diacetat Vc  
 Kurve 3: Enol-monoacetat Vb

Bei der Oxydation des  $\Delta^{6,7;8,9}$ -2-Acetoxy- $\alpha$ -amyradiens (VII) mit Chromsäure entsteht neben der schon von *Beynon, Sharples* und *Spring*<sup>2)</sup> isolierten Verbindung  $C_{32}H_{50}O_4$  (IXb<sup>3)</sup>) ein zweites, neutrales Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{48}O_4$ , für welches die Formeln XIb oder XIIb in Frage kommen. Diese Verbindung gibt ebenso wie IXb<sup>3)</sup> keine Farbreaktion mit Tetranitromethan oder Eisen(III)-chlorid;  $C_{32}H_{50}O_4$  absorbiert im U.V. bei  $253\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,1$  (Fig. B, Kurve 1), während  $C_{32}H_{48}O_4$  ein nach längeren Wellen verschobenes Maximum bei  $259\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,1$  (Fig. B, Kurve 2) aufweist. Diese beiden Verbindungen vermitteln, wie weiter unten gezeigt wird, einen gewissen Einblick in den Bau der Ringe B und C.

Wie schon *Beynon, Sharples* und *Spring* bemerkt haben, kann man IXb<sup>3)</sup> mit dem  $\Delta^7$ -Ergostendiol-(3,5)-on-(6)-acetat-(3)<sup>4)</sup> (Teilformel XIII) in Parallele setzen, da die

<sup>1)</sup> Die U. V.-Absorptionsspektren der Verbindungen III und Vc wurden in alkoholischer Lösung, das Spektrum von Vb in Dioxan aufgenommen.

<sup>2)</sup> Soc. 1938, 1233.

<sup>3)</sup> Bzw. Xb; vgl. weiter unten.

<sup>4)</sup> *Burawoy*, Soc. 1937, 410.

beiden Produkte nach der gleichen Oxydationsmethode aus analog gebauten Dienen erhalten werden und identische U.V.-Maxima bei  $253\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,1$  in Alkohol bzw. 4,13 in Chloroform aufweisen. Zwischen IXb und der andern in Betracht kommenden Formulierung des  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (Xb) kann vorläufig nicht entschieden werden.

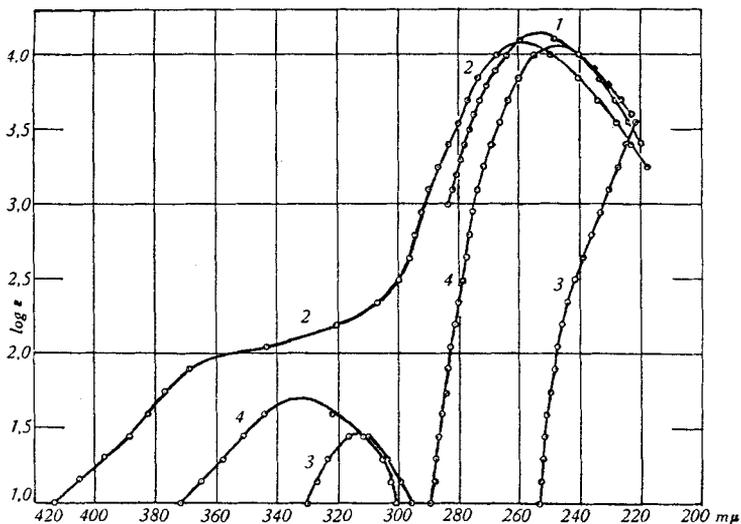


Fig. B<sup>1</sup>).

- Kurve 1: Oxydationsprodukt  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (IXb bzw. Xb)
- Kurve 2: Oxydationsprodukt  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$  (XIb)
- Kurve 3: Isomeres  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (Smp. 190—191°)
- Kurve 4: Verbindung  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (Smp. 285—286°)

IXb (bzw. Xb) liefert bei der Verseifung mit 1-proz. Salzsäure in Chloroform-Methanol die Verbindung IXa (bzw. Xa), die mit Acetanhydrid-Pyridin zu IXb (bzw. Xb) reacetyliert wurde. Bei der üblichen Verseifung mit methyl-alkohol. Kalilauge wurde jedoch an Stelle von IXa (bzw. Xa) ein amorphes Neutralprodukt erhalten, das erst mit Acetanhydrid-Pyridin in mässiger Ausbeute das Acetat des Ausgangsproduktes liefert. Wir prüfen daher das Verhalten von IXb (bzw. Xb) bei energischer Einwirkung von Alkali und fanden, dass es durch Erhitzen mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge auf 200—210° und nachfolgende Acetylierung mit Acetanhydrid in ein bei 190—191° schmelzendes Isomeres  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$  und ein Wasserabspaltungsprodukt  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_3$  vom Smp. 285—286° übergeführt wird. Für diese Verbindungen können wir vorläufig keine genauen Formeln angeben. Sie sind wie das Ausgangsmaterial gegen Tetranitromethan gesättigt, geben mit Eisen(III)-chlorid keine Enol-Reaktion, lösen sich aber in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe, zum Unterschied zu IXb (bzw. Xb), das eine orange-rote Lösung gibt. Das völlig verschiedene

<sup>1</sup>) Die Absorptionsspektren 1—4 wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

U.V.-Spektrum der isomeren Verbindung  $C_{32}H_{50}O_4$  — Maximum bei  $315\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 1,45$  (Fig. B, Kurve 3), lässt entweder auf eine Wanderung der Doppelbindung bei IX aus der  $\alpha, \beta$ - in eine entferntere Stellung oder aber auf eine innere Absättigung der Doppelbindung schliessen (letzteres wegen der negativen Tetranitromethan-Probe wahrscheinlicher). Die Verbindung  $C_{32}H_{48}O_3$  besitzt ein dem Ausgangsmaterial IXb (bzw. Xb) ähnliches U.V.-Spektrum (Maximum bei  $248\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,05$ , Fig. B, Kurve 4), könnte also noch das ungesättigte System  $CO-C=C$  oder die optisch gleichwertige Gruppierung  $C=C-CO-C=C$  enthalten.

Zu bemerken wäre noch, dass IXb (bzw. Xb) auch beim energischen Behandeln mit Acetanhydrid unverändert bleibt.

Das bei der Oxydation des Acetoxy-diens (VII) neben IXb (bzw. Xb) entstehende, oben schon erwähnte neutrale Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{48}O_4$  (XIb bzw. XIIb) liefert beim Erhitzen mit 2-proz. alkohol. Kalilauge das Verseifungsprodukt  $C_{30}H_{46}O_3$ , das mit Acetanhydrid-Pyridin wieder das Acetat  $C_{32}H_{48}O_4$  liefert. Diese Tatsache, wie auch das U.V.-Spektrum schliessen die Annahme einer Ringöffnung bei der Oxydation des Diens VII völlig aus. Das oben schon mitgeteilte Maximum im U.V. ( $259\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,10$ ) und die negative Farbreaktion mit Tetranitromethan deuten auf die Anwesenheit des ungesättigten Systems  $CO-C=C-CO$  hin, das in den beiden zur Diskussion stehenden Formeln XI und XII enthalten ist. Für XII wäre allerdings eine kurzwelligere Absorption zu erwarten<sup>1)</sup>. Tatsächlich steht das bei  $C_{32}H_{48}O_4$  beobachtete Maximum in guter Übereinstimmung mit dem für das 1<sup>8,14</sup>-3-Acetoxy-7,15-dioxo-ergosten (XIV) gefundenen Wert<sup>2)</sup> ( $262\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 3,7$ )<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat in alkohol. Lösung konnte aus XIb kein Pyridazin-Derivat erhalten werden<sup>4)</sup>, erst beim Erhitzen im Einschlussrohr auf  $200^\circ$  entstand eine stickstoffhaltige Verbindung, die aber bis jetzt nicht krystallisiert werden konnte. Zur Erklärung der Bildung von XIb könnte angenommen werden, dass sich bei den Bedingungen der Oxydation ein Gleichgewicht zwischen den Dienen VII und VIII einstellt, wobei das Dien VII das Acetoxy-keton IXb (bzw. Xb), das Isomere VIII dagegen die Verbindung XIb liefert.

Ewen und Spring<sup>5)</sup> haben durch Kochen der Keto-acetyl-ursolsäure  $C_{32}H_{48}O_5$  in Chinolin eine neutrale Verbindung  $C_{31}H_{46}O_3$  erhalten,

<sup>1)</sup> XII ist wohl ausgeschlossen wegen der wahrscheinlich quaternären Natur des C 10 (vgl. weiter unten).

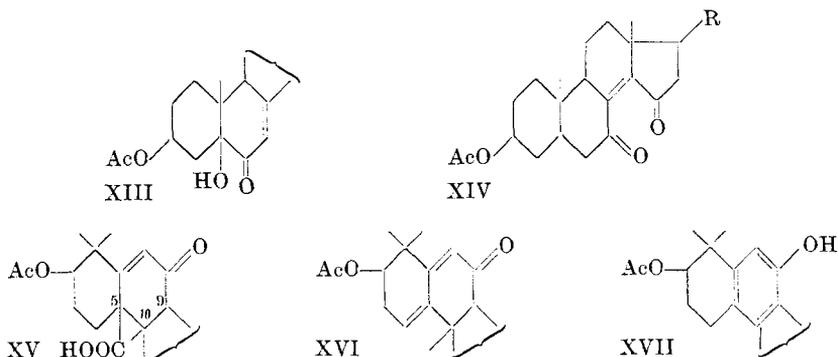
<sup>2)</sup> Stavelly und Bollenback, Am. Soc. **65**, 1285 (1943).

<sup>3)</sup> Extinction von uns geschätzt auf Grund der etwas kleinen Figur in der zitierten Abhandlung.

<sup>4)</sup> Interessant ist die Tatsache, dass bei den gleichen Bedingungen XIV ein Pyridazin-Derivat liefert.

<sup>5)</sup> Soc. **1943**, 523.

die auf den Eintritt einer neuen Doppelbindung in Konjugation zur Doppelbindung des ursprünglich vorhandenen Chromophors hindeutet.



Die Autoren haben für diese Verbindung keine genauere Formulierung vorgeschlagen, dagegen mit Recht hervorgehoben, dass auf Grund der Bildungsreaktion und des Absorptionsspektrums die Carboxylgruppe der Ursolsäure in der Nähe der Doppelbindung gebunden sein muss. Da die Ursolsäure in  $\alpha$ -Amyrin umgewandelt werden konnte<sup>1)</sup>, so lassen sich die eben besprochenen Beobachtungen von *Ewen* und *Spring* sowie die oben mitgeteilten neuen Umsetzungen am  $\alpha$ -Amyrin für eine genauere Lokalisierung der Carboxylgruppe der Ursolsäure verwenden. Da nämlich das Kohlenstoffatom 9 noch ein Wasserstoff enthalten muss, so kämen für die Carboxylgruppe — die tertiärer Natur ist — am  $\alpha$ -Amyrin-Gerüst nur die Atome 5 oder 10 in Frage. Da ferner die Verbindung  $C_{31}H_{46}O_3$  ein zweifach ungesättigtes Keton vorstellt (es kommt nur Formel XVI in Frage), sich aber nicht in ein Phenol (vgl. z. B. XVII) umlagert, so folgt daraus weiter, dass das Kohlenstoffatom 10 quaternär sein muss, also wahrscheinlich eine Methylgruppe enthält<sup>2)</sup>. Das Carboxyl der Ursolsäure sitzt also am Kohlenstoff 5 und der Keto-acetyl-ursolsäure kommt Formel XV zu.

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

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

#### Ozonisation von $\alpha$ -Amyrin-acetat (I).

2, 5 g  $\alpha$ -Amyrin-acetat werden in 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung bei Zimmertemperatur so lange ein 2-proz. Ozonstrom durchgeleitet, bis eine herausgenommene Probe mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr zeigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Ozonid durch zweistündiges Kochen mit Wasser zerlegt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 320 mg saurer Bestand-

<sup>1)</sup> *Goodson, Soc. 1939, 999.*

<sup>2)</sup> Die Isoprenregel fordert mit grosser Wahrscheinlichkeit auch ein Methyl am Kohlenstoff 13 (vgl. Formeln I, VIII und XI).

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

teile, die auch nach der Veresterung mit Diazomethan und chromatographischer Trennung nicht kristallisierten. Die Neutralteile der Reaktion (2,4 g) werden in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 75 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) filtriert. Aus Aceton-Methanol erhält man Blättchen, die bei 204—205° schmelzen und mit Tetranitromethan keine Farbreaktion geben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 14 Stunden bei 110° getrocknet.

3,676 mg Subst. gaben 10,656 mg CO<sub>2</sub> und 3,579 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	79,28	H	10,81%
	Gef. „	79,10	„	10,89%

[α]<sub>D</sub> = +139° (c = 1,19)

Es liegt das 2-Acetoxy-6,7-oxido-α-amyran (II) vor.

#### 2-Acetoxy-7-oxo-α-amyran (III).

1 g 2-Acetoxy-6,7-oxido-α-amyran (II) wird in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform und 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt und 30 Minuten auf 40° erwärmt. Darnach wird in viel Wasser gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen, die bei 259—260° in einer offenen, bzw. bei 290—292° in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare schmelzen. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,538 mg Subst. gaben 10,274 mg CO<sub>2</sub> und 3,419 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	79,28	H	10,81%
	Gef. „	79,24	„	10,82%

[α]<sub>D</sub> = +15,6° (c = 0,96)

#### Enol-acetat des 2-Acetoxy-7-oxo-α-amyrans (IV).

2 g des 2-Acetoxy-7-oxo-α-amyrans (III) werden mit 2,0 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 40 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird der Niederschlag in Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Aus Aceton erhält man Nadeln, die mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Das im Hochvakuum bei 220° sublimierte Analysenpräparat schmilzt bei 256—257°.

3,694 mg Subst. gaben 10,486 mg CO<sub>2</sub> und 3,392 mg H<sub>2</sub>O

16,672 mg Subst. verbrauchen bei 14-stünd. Kochen mit 0,1-n. alkohol. Kalilauge 0,668 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH.

C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C	77,52	H	10,33%	Mol.-Gew.	526,772
	Gef. „	77,47	„	10,28%	Äqu.-Gew.	249,6

[α]<sub>D</sub> = +55° (c = 1,55)

#### Oxydation des Enol-diacetats (IV) mit Chromsäure-Schwefelsäure.

1,3 g Substanz werden in einer Mischung von 100 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1,15 g Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> 90-proz. Essigsäure versetzt. Man lässt über Nacht bei 20° stehen und zerstört dann den Überschuss des Oxydationsmittels mit wenig Methanol. Nach der Aufarbeitung erhält man 990 mg Neutralprodukte und 260 mg Säuren. Der saure Anteil bildet eine amorphe Masse, die vorläufig nicht untersucht wurde.

Das Neutralprodukt wird in einer Mischung Petroläther-Benzol (5:1) gelöst und durch eine Säule aus 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—4	800 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol 5:1	10 mg amorph
5—9	1000 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol 2:1	160 mg Nadeln, Smp. 235—238°
10—13	800 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol 1:1	45 mg amorph
14—16	650 cm <sup>3</sup> Benzol-Petroläther 2:1	110 mg Smp. 220—230°
17	200 cm <sup>3</sup> Benzol-Petroläther 4:1	30 mg Smp. 215—220°
18—25	1600 cm <sup>3</sup> Benzol . . . . .	260 mg Smp. 235—245°
26—28	600 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 4:1 . .	40 mg amorph
29—30	800 cm <sup>3</sup> Äther . . . . .	15 mg amorph
30—33	1600 cm <sup>3</sup> Äther-Methanol 1:1 .	65 mg Smp. 255—262°

Fraktion 5—9. Aus Aceton-Methanol verfilzte, gegen Tetranitromethan gesättigte Nadeln vom Smp. 246—247°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,780 mg Subst. gaben 10,451 mg CO<sub>2</sub> und 3,297 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 75,51 H 9,69%  
 Gef. „ 75,46 „ 9,76%

[α]<sub>D</sub> = +62° (c = 0,41)

Es liegt das Oxo-enol-diacetat Vc vor.

Alkalische Verseifung von Vc. 30 mg Substanz werden mit 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. methylalkohol. Kalilauge 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man aus Methanol bei 232—233° schmelzende Nadeln, die mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung eine starke Enol-Reaktion geben. Nach der Mischprobe sind sie mit dem Produkte Va der alkalischen Verseifung von Vb identisch.

[α]<sub>D</sub> = +155° (c = 0,64)

Die Fraktionen 18 — 25 werden abwechselnd aus Chloroform-Methanol und Aceton umgelöst. Blättchen vom Smp. 282—283°, die mit Tetranitromethan eine schwache und mit Eisen(III)-chloridlösung eine starke Farbreaktion geben. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,778 mg Subst. gaben 10,659 mg CO<sub>2</sub> und 3,405 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,06 H 10,11%  
 Gef. „ 76,94 „ 10,09%

[α]<sub>D</sub> = +116° (c = 0,92)

Nach der Mischprobe liegt das Monoacetat Vb vor.

Fraktionen 30 — 33 liefern nach Umlösen aus Aceton Blättchen vom Smp. 282—283°, die mit Eisen(III)-chloridlösung eine starke Enol-Reaktion aufweisen. Nach der Mischprobe liegt auch hier das Monoacetat Vb vor.

Oxydation des 2-Acetoxy-7-oxo-α-amyrans (III) zum Enol-2-acetoxy-7, 8-dioxo-α-amyrans (Vb).

400 mg Substanz werden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 160 mg Chromtrioxyd in 0,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Es wird 1 Stunde am Rückfluss gekocht, mit viel Wasser verdünnt und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Nach der Aufarbeitung erhält man 370 mg neutraler Anteile, die aus Chloroform-Methanol dreimal umgelöst werden. Man erhält hellgelbe Blättchen, die bei 280—282° schmelzen<sup>1)</sup> und eine starke Farbreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt weist Schwankungen von einigen Graden auf, was auf eine Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes zurückzuführen ist; vgl. auch Helv. 27, 1190 (1944).

chloridlösung geben. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,722 mg Subst. gaben 10,500 mg CO<sub>2</sub> und 3,371 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,06 H 10,11%  
Gef. „ 76,99 „ 10,13%

[α]<sub>D</sub> = +120,5° (c = 1,13)

Alkalische Verseifung. 100 mg Substanz vom Smp. 280—282° werden eine Stunde mit 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. methanolischer Kalilauge gekocht. Aus Methanol erhält man Nadeln, die scharf bei 232—233° schmelzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,703 mg Subst. gaben 10,696 mg CO<sub>2</sub> und 3,499 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 78,89 H 10,60%  
Gef. „ 78,83 „ 10,57%

[α]<sub>D</sub> = +152° (c = 0,51)

Es liegt die Verbindung Va vor.

Reacetylierung. 210 mg Enol-2-oxy-7,8-dioxo-α-amyran (Va) werden mit 1,0 cm<sup>3</sup> Pyridin und 1,0 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Aus Chloroform-Methanol erhält man bei 280—282° schmelzende Blättchen, die mit Eisen(III)-chloridlösung eine Enol-Reaktion geben und nach der Mischprobe mit dem Mono-acetat Vb identisch sind.

Beim Versuch einer Oxydation von Vb mit Wasserstoffperoxyd in methylalkoholischer Kalilauge wurde Va isoliert.

Oxydation des <sup>6,7;8,9</sup>-2-Acetoxy-α-amyradiens (VII) bzw. des Isomeren (VIII) mit Chromsäure<sup>1)</sup>.

4,1 g Substanz werden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und im Laufe von 15 Minuten bei Siedehitze eine Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 4,0 cm<sup>3</sup> Wasser und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig zuge tropft. Es wird noch 30 Minuten unter Rückfluss gekocht, die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Nach der Aufarbeitung erhält man 3,2 g neutrales und 720 mg saures Oxydationsprodukt. Das Neutralprodukt wird aus Chloroform-Methanol umgelöst (über die Mutterlauge vgl. unten). Kleine bei 315—316° (Hochvakuum) schmelzende Blättchen, die sich in Tetranitromethan farblos und in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe lösen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,06 H 10,11%  
Gef. „ 77,20 „ 10,23%

[α]<sub>D</sub> = +62° (c = 1,08)

Es liegt die Verbindung IXb bzw. Xb vor.

Saure Verseifung. 60 mg Substanz werden in 4 cm<sup>3</sup> Chloroform und 5 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und nach Zugabe von 0,3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus Chloroform-Methanol erhält man bei 275,5—278° schmelzende Nadeln, die zur Analyse im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert wurden.

3,740 mg Subst. gaben 10,806 mg CO<sub>2</sub> und 3,546 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 78,89 H 10,61%  
Gef. „ 78,85 „ 10,61%

Es liegt die Verbindung IXa bzw. Xa vor.

Reacetylierung. Dieses Verseifungsprodukt wird mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert. Blättchen aus Chloroform-Methanol, die bei 313—314° schmelzen und nach der Mischprobe mit dem ursprünglichen Acetat vom Smp. 315—316°

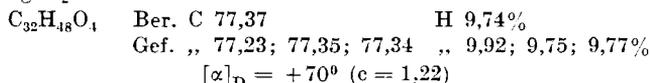
<sup>1)</sup> Gearbeitet wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Beynon, Sharples* und *Spryng*, Soc. 1938, 1233. Die Autoren geben für die Verbindung IXb den uncorr. Smp. 312° und die spezifische Drehung +61,1° an.

identisch sind. Beim Versuch der Reacetylierung mit Acetanhydrid-Essigsäure in Anwesenheit des Borfluorid-Äther-Komplexes wurde das Ausgangsmaterial in 70-proz. Ausbeute zurückgewonnen.

Die erste Mutterlauge der Krystallisation von IXb bzw. Xb wird eingedampft, die 2,24 g Rückstand in Benzol-Petroläther (2 : 1) gelöst und über eine Säule aus 60 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	800 cm <sup>3</sup> Benzol-Petroläther 2:1	800 mg Blättchen, Smp. 200–210°
2	200 cm <sup>3</sup> Benzol-Petroläther 2:1	70 mg Blättchen, Smp. 235–240°
3	600 cm <sup>3</sup> Benzol-Petroläther 4:1	40 mg amorph
4	900 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 2:1 . .	1010 mg amorph

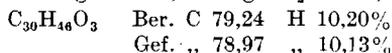
Fraktion 1. Durch wiederholtes Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man sechseckige Tafeln, die scharf bei 258° schmelzen und gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Analysiert wurden 3 verschiedene Präparate, von denen das eine 14 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet, die beiden anderen bei 210° Blocktemperatur sublimiert wurden. 3,650; 2,319; 3,732 mg Subst. gaben 10,329; 6,573; 10,576 mg CO<sub>2</sub> und 3,235; 2,021; 3,260 mg H<sub>2</sub>O



Es liegt die Verbindung XIb vor.

Alkalische Verseifung zu XIa. 40 mg Substanz werden mit 10 cm<sup>3</sup> 2-proz. äthylalkohol. Kalilauge 2 Stunden gekocht. Nadeln aus Chloroform-Methanol vom Smp. 283–283,5°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,669 mg Subst. gaben 10,617 mg CO<sub>2</sub> und 3,320 mg H<sub>2</sub>O



Die Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin liefert das Acetat XIb zurück.

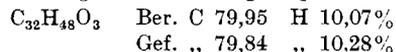
Die Fraktion 4 des Chromatogramms soll später untersucht werden.

Die Verbindung XIa bleibt beim 14-stünd. Erhitzen mit einer 5-proz. Lösung von Hydrazinhydrat in Äthanol auf 80° unverändert. Beim Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr erhält man ein stickstoffhaltiges Öl, das mit Tetranitromethan eine braune Färbung gibt.

Erhitzen von IXb bzw. Xb mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge auf 210°.

200 mg Substanz vom Smp. 315–316° werden 6 Stunden mit 12 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkohol. Kalilauge auf 210° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man 180 mg eines neutralen, nicht krystallinen Rückstandes. Dieser wird mit 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 15 Minuten am Rückfluss erhitzt und in der Folge im Vakuum eingedampft. Aus Chloroform-Methanol (über die Mutterlauge vgl. unten) erhält man Blättchen, die scharf bei 285–286° schmelzen (Hochvakuum); die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmilzt bei 295–300° (Hochvakuum). Die Substanz löst sich in Tetranitromethan farblos, in konz. Schwefelsäure intensiv gelb. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

4,075 mg Subst. gaben 11,922 mg CO<sub>2</sub> und 3,745 mg H<sub>2</sub>O



$$[\alpha]_{\text{D}} = +93^{\circ} \quad (c = 0,80)$$

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation wird stark eingengt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach einiger Zeit fallen kleine Nadeln aus, die unscharf zwischen 175—180° schmelzen. Durch wiederholtes Umlösen aus Methanol und wenig Wasser erhält man bei 190—191° konstant schmelzende Prismen, die gegen Tetranitromethan gesättigt sind. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe auf. Zur Analyse wurde 14 Stunden im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,728 mg Subst. gaben 10,486 mg CO<sub>2</sub> und 3,280 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,06 H 10,11%  
Gef. „ 76,76 „ 9,85%

[α]<sub>D</sub> = -20° (c = 0,85)

Umsetzungen des Δ<sup>8,9</sup>-2-Acetoxy-7-keto-α-amyrens<sup>1)</sup> (VI).

Versuch der katalytischen Hydrierung. Sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 160° und 120 Atm. Druck lässt sich VI in Eisessiglösung mit Platinkatalysator nicht hydrieren.

Versuch einer alkalischen Isomerisierung: 200 mg des Acetats VI werden wie oben für IXb bzw. Xb beschrieben, mit methylalkoholischer Kalilauge erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man in quantitativer Ausbeute die verseifte Verbindung VI, die als solche und nach Erhitzen mit Acetanhydrid als Acetat VI identifiziert wurde.

Beim Versuch einer Bromierung mit Brom in Eisessiglösung (2 Mol Br<sub>2</sub>) bei 80° werden 70—80% der Ausgangssubstanz zurückgewonnen.

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

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

### 23. Zur Kenntnis der Triterpene.

(94. Mitteilung<sup>2)</sup>).

#### Überführung des β-Amyrins in ein neues Dien-dion-Derivat

von O. Jeger und L. Ruzicka.

(26. XII. 44.)

Die katalytische Hydrierung des aus β-Amyrin zugänglichen Δ<sup>10,11</sup>-2-Acetoxy-12-oxo-oleanens (I)<sup>3)</sup> mit Platinoxid-Katalysator liefert das Δ<sup>10,11</sup>-2-Acetoxy-oleanen (IIb)<sup>4)</sup>. Durch Verseifung wurde daraus die Verbindung IIa bereitet und letztere ins Benzoat übergeführt. Die Doppelbindung in II, ähnlich wie die ursprüngliche Doppelbindung im β-Amyrin, kann nicht hydriert werden. Bei der Umsetzung von IIb mit Wasserstoffperoxyd in Eisessiglösung er-

<sup>1)</sup> Soc. 1939, 1077.

<sup>2)</sup> 93. Mitt. Helv. 28, 199 (1945).

<sup>3)</sup> Picard, Sharples und Spring, Soc. 1939, 1045. Nach der Nomenklatur der Autoren als Iso-β-amyrenonol-acetat bezeichnet.

<sup>4)</sup> In einem vorläufigen Bericht, Helv. 25, 457 (1942) hatten wir II als ε-Amyrin benannt.