

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 CO₂ und 3,280 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₄ Ber. C 77,06 H 10,11%
 Gef. „ 76,76 „ 9,85%

[α]_D = -20° (c = 0,85)

Umsetzungen des Δ^{8,9}-2-Acetoxy-7-keto-α-amyrens¹⁾ (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 Br₂) 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. Mitteilung²⁾).

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^{10,11}-2-Acetoxy-12-oxo-oleanens (I)³⁾ mit Platinoxid-Katalysator liefert das Δ^{10,11}-2-Acetoxy-oleanen (IIb)⁴⁾. 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-

¹⁾ Soc. 1939, 1077.

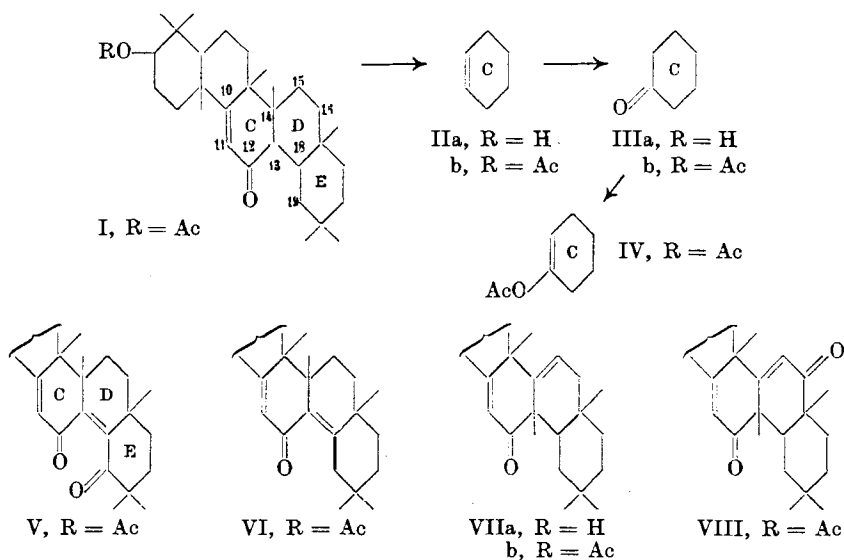
²⁾ 93. Mitt. Helv. 28, 199 (1945).

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

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

hält man das 2-Acetoxy-11-oxo-oleanan (IIIb), das mit 2-proz. methylalkohol. Kalilauge zu IIIa verseift wird. Das Acetoxy-Keton IIIb weist im U.V. eine Absorptionsbande bei 280—290 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,0$ auf¹⁾. Bei energischer Acetylierung mit Acetanhydrid-Natriumacetat erhält man aus IIIa das erwartete Enol-diacetat (IV).

I könnte für eine übersichtliche stufenweise Darstellung des Dien-dions (V) Verwendung finden, da es schon die eine Hälfte des Chromophors von V enthält. Zuerst sollte neben das Carbonyl die zweite Doppelbindung eingeführt werden. Bei der Umsetzung mit Brom in Eisessiglösung liefert I ($C_{32}H_{50}O_3$) eine Verbindung $C_{32}H_{48}O_3$, die im U.V. ein Hauptmaximum bei 247 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ sowie eine Inflexion bei 325 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,5$ aufweist, und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung gibt. Nach dem Herstellungsverfahren hätte dieser Verbindung Formel VI zukommen können²⁾. Bei der weiteren Umsetzung mit Selenoxyd in Dioxan bei 200° liefert jedoch die Verbindung $C_{32}H_{48}O_3$ statt des zu erwartenden Acetoxy-dien-dions (V) eine bei 263—264° schmelzende, damit isomere Verbindung $C_{32}H_{46}O_4$. Die beiden Isomeren sind gegen Tetranitromethan gesättigt, weisen aber ein verschiedenes U.V.-Spektrum auf. Das Absorptionsmaximum von V liegt bei 280 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,1$ und jenes des Isomeren vom Smp. 263—264° bei 257 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,23$.



Zur Erklärung dieses Unterschiedes könnte man vorläufig annehmen, dass bei der Einführung der zweiten Doppelbindung in I

¹⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten U. V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²⁾ Gegen die Formel VI spricht auch unsere Feststellung, dass Santonin (gleiches Chromophor wie VI!) mit Tetranitromethan keine Farbenreaktion zeigt.

durch Bromierung eine Retropinakolin-Umlagerung z. B. zu VII stattfindet, welches bei der Oxydation mit Selendioxyd in das Dien-Dion VIII übergehen würde. Wir sind mit der genaueren Aufklärung dieser Umsetzungen beschäftigt.

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

Experimenteller Teil ^{1) 2)}.

$\Delta^{10,11}$ -2-Acetoxy-oleanen (IIb).

450 mg $\Delta^{10,11}$ -2-Acetoxy-12-oxo-oleanen (I) werden in 50 cm³ Eisessig gelöst und mit 100 mg Platinoxid bei 20° hydriert. Nach 18 Stunden waren 2 Mol Wasserstoff verbraucht, wobei ein Teil des Hydrierungsproduktes ausfiel. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen, die bei 250—251° schmelzen und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate, die im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert wurden.

3,573; 3,641 mg Subst. gaben 10,714; 10,929 mg CO₂ und 3,571; 3,657 mg H₂O
 $C_{32}H_{52}O_2$ Ber. C 81,99 H 11,18%
 Gef. „ 81,83; 81,92 „ 11,18; 11,24%
 $[\alpha]_D = +77^\circ$ (c = 0,86)

$\Delta^{10,11}$ -2-Oxy-oleanen (IIa).

Das Acetat vom Smp. 250—251° wird mit 2-proz. methanol. Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Aus Methanol erhält man bei 194—196° schmelzende Nadeln. Analysiert wurde ein im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiertes Präparat.

3,652 mg Subst. gaben 11,286 mg CO₂ und 3,840 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81%
 Gef. „ 84,34 „ 11,77%

Benzoat. Blättchen aus Chloroform-Methanol vom Smp. 255—256°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 225° sublimiert.

3,552 mg Subst. gaben 10,92 mg CO₂ und 3,24 mg H₂O
 $C_{37}H_{54}O_2$ Ber. C 83,72 H 10,26%
 Gef. „ 83,90 „ 10,21%

2-Acetoxy-11-oxo-oleanan (IIIb).

120 mg IIb werden mit 15 cm³ Eisessig und 1,0 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus Chloroform-Methanol Blättchen, die bei 341—342° (Hochvakuum) schmelzen. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan ist negativ. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,652 mg Subst. gaben 10,606 mg CO₂ und 3,519 mg H₂O
 $C_{32}H_{52}O_3$ Ber. C 79,28 H 10,81%
 Gef. „ 79,25 „ 10,78%
 $[\alpha]_D = +7,3^\circ$ (c = 1,24)

Alkalische Verseifung zu IIIa. Das Acetat IIIb wird durch 2-stündiges Kochen mit 2-proz. methanol. Kalilauge verseift. Nadeln aus wässrigem Aceton vom Smp. 225—226°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

3,427 mg Subst. gaben 10,22 mg CO₂ und 3,48 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}O_2$ Ber. C 81,39 H 11,39%
 Gef. „ 81,38 „ 11,36%

¹⁾ Teilweise bearbeitet von A. Hiestand.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Enol-diacetat (IV).

500 mg 2-Acetoxy-11-oxo-oleanan (IIIb) werden nach der früher bei ähnlicher Umsetzung des 2-Acetoxy-12-oxo-oleanans¹⁾ angegebenen Vorschrift in IV übergeführt. Prismatische Nadeln aus Chloroform-Methanol vom Smp. 213°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,874 mg Subst. gaben 11,02 mg CO₂ und 3,60 mg H₂O

C₃₄H₅₄O₄ Ber. C 77,52 H 10,33%
Gef. „ 77,63 „ 10,40%

Bromierung des $\Delta^{10,11}$ -2-Acetoxy-12-oxo-oleanens (I).

223 mg von I werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe eines Tropfens von 40-proz. Bromwasserstoff-Eisessig bei 70—75° mit einer Lösung von 85 mg Brom in 1,5 cm³ Eisessig (1,1 Mol Brom) versetzt. Nach der Entfärbung der Lösung (15 Minuten) gibt man noch weitere 8 mg Brom in 0,15 cm³ Eisessig hinzu und verdünnt nach 5 Minuten mit viel Wasser. Nach der Aufarbeitung erhält man 230 mg eines schwach gelben Rückstandes, der in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert wird. Mit Petroläther-Benzol (1 : 1) werden langsam 120 mg bei 202—204° schmelzender Krystalle eluiert. Durch Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen, die scharf bei 204—206° schmelzen und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,710 mg Subst. gaben 10,867 mg CO₂ und 3,342 mg H₂O

C₃₂H₄₈O₃ Ber. C 79,95 H 10,07%
Gef. „ 79,94 „ 10,08%

$[\alpha]_D = -33,5^\circ$ (c = 0,92)

Alkalische Verseifung zu VIIa. Durch 2-stündiges Erhitzen mit 2-proz. methanolischer Kalilauge wird das Acetat VIIb verseift. Aus Methanol erhält man Prismen vom Smp. 240—241°. Das Analysenpräparat wurde bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,731 mg Subst. gaben 11,236 mg CO₂ und 3,523 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₂ Ber. C 82,14 H 10,57%
Gef. „ 82,17 „ 10,57%

$[\alpha]_D = -46,5^\circ$ (c = 0,71)

Oxydation des $\Delta^{10,11;14,15}$ -2-Acetoxy-12-oxo-oleadiens (VIIb) mit Selen-dioxyd bei 200° zu VIII.

150 mg Substanz vom Smp. 204—206° werden mit 450 mg Selendioxyd und 10 cm³ Dioxan 14 Stunden auf 200—210° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Neutralprodukt (100 mg) in Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert. Aus Methanol erhält man gegen Tetranitromethan gesättigte Nadeln vom scharfen Smp. 263—264°. Das Analysenpräparat wurde wiederholt im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,692 mg Subst. gaben 10,503 mg CO₂ und 3,061 mg H₂O

C₃₂H₄₆O₄ Ber. C 77,69 H 9,37%
Gef. „ 77,63 „ 9,28%

$[\alpha]_D = -123^\circ$ (c = 0,73)

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

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

¹⁾ Helv. 24, 1178 (1941).