

## 47. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Überführung der Sumaresinolsäure in Abbauprodukte des Hederagenins

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

(10. II. 45.)

Vor kurzem<sup>2)</sup> teilten wir einige Beobachtungen mit, welche für die Sumaresinolsäure die Formel einer Oxy-oleanolsäure wahrscheinlich machten. Für die zweite Hydroxylgruppe der Sumaresinolsäure kam nur die Stellung 7 oder 8 im Oleanolsäure-Gerüst in Frage. Für die Identität des Kohlenstoffgerüsts der Sumaresinolsäure mit jenem der Oleanolsäure hatten wir damals allerdings noch keinen endgültigen Beweis. Die Übereinstimmung einiger typischer Reaktionen — besonders der Dien-dion-Bildung — sowie der optischen Drehungen analoger Derivate in der Oleanolsäure- und Sumaresinolsäure-Reihe sprachen aber mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Zusammengehörigkeit dieser Triterpensäuren. Die besondere Reaktionsträgheit der funktionellen Gruppe im Ring B verwehrt die schematisch einfach scheinende Umwandlung der Sumaresinolsäure in die Oleanolsäure. Es ist uns jetzt gelungen, durch oxydative Entfernung der C-Atome 1, 7, 23 und 24, ausgehend von Sumaresinolsäure und Hederagenin<sup>3)</sup>, zu identischen 27 und 26 C-Atome enthaltenden Abbausäuren zu gelangen. Dabei gemachte Beobachtungen erlaubten nicht nur den Beweis der Identität der Kohlenstoff-Gerüste beider Triterpensäuren, sondern auch die endgültige Festlegung des zweiten Hydroxyls der Sumaresinolsäure am C-Atom 7. Unsicher bleibt dagegen noch die Übereinstimmung der Konfiguration am C-Atom 6. Der Sumaresinolsäure kommt somit die schon in unserer letzten Abhandlung als wahrscheinlich bezeichnete Formel I zu.

Bei der Oxydation des in einigen Reaktionsstufen aus Hederagenin (X) zugänglichen C<sub>27</sub>-Pyro-keto-lactons<sup>4)</sup> (XI) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure wird nach Veresterung des sauren Oxydationsproduktes das schon bekannte C<sub>27</sub>-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton<sup>5)</sup> VII erhalten. Bei der Durchführung dieser Oxyda-

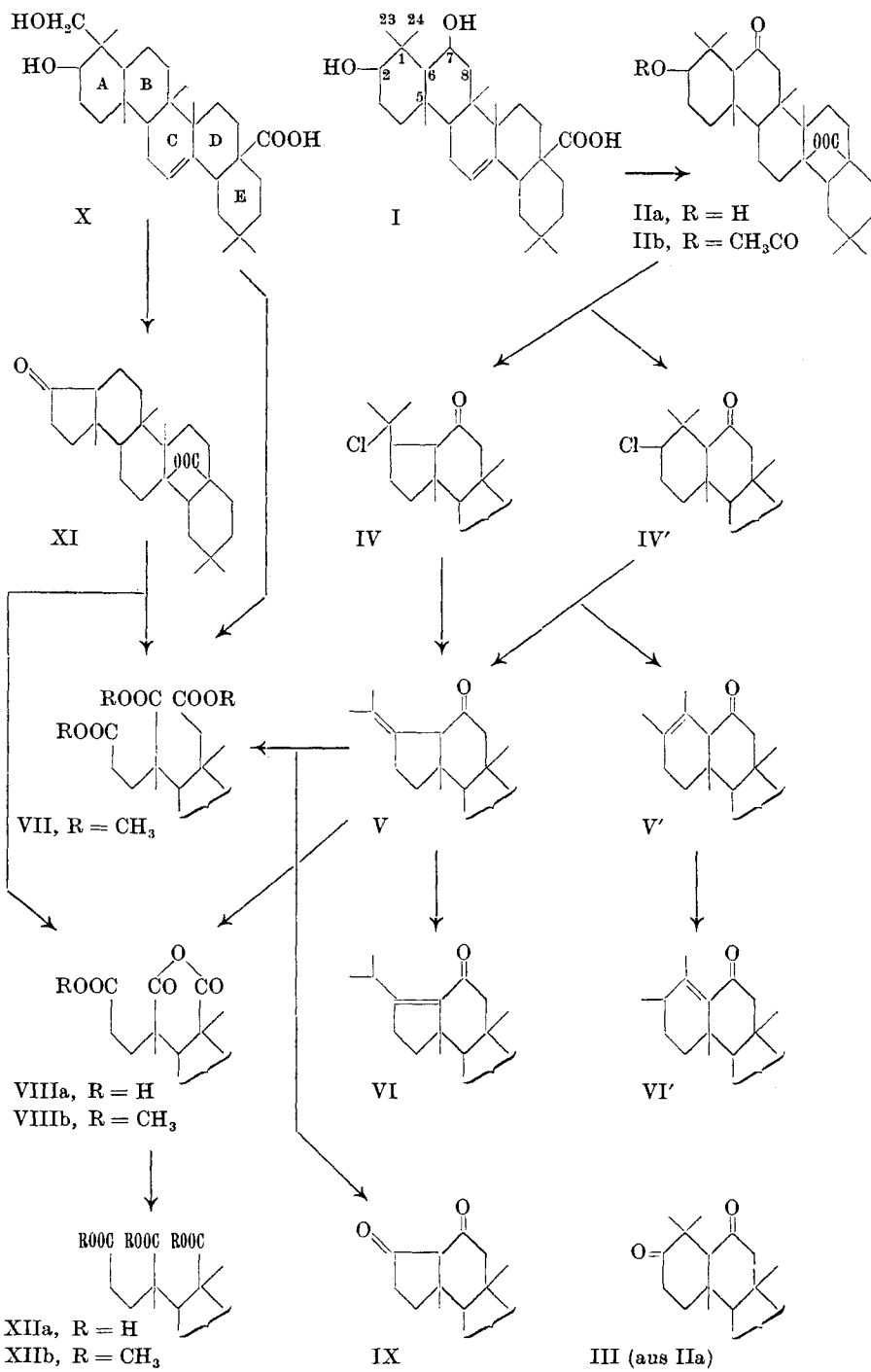
<sup>1)</sup> 94. Mitt. Helv. **28**, 209 (1945).

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

<sup>3)</sup> Über den Identitätsbeweis des Kohlenstoffgerüsts von Hederagenin und Oleanolsäure vgl. Helv. **19**, 1136 (1936); **20**, 299 (1937).

<sup>4)</sup> Helv. **27**, 1185 (1944).

<sup>5)</sup> Z. *Kitasato*, Acta Phytoch. **9**, 59 (1937); **10**, 204 (1937); vgl. auch Helv. **26**, 2242 (1943).



tion in siedender Eisessiglösung ohne Zusatz von Schwefelsäure erhält man das nächstniedere homologe Abbauprodukt, das  $C_{26}$ -Oxy-tetrasäure-lacton in Form seines Anhydrids (VIIIa), das bei der Titration 1 Äquivalent Alkali verbraucht und mit Diazomethan den Monomethylester (VIIIb) liefert. VIIIb lässt sich unzersetzt im Hochvakuum bei  $220^{\circ}$  sublimieren und verbraucht bei der Verseifung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 3 Äquivalente Alkali, da unter diesen Bedingungen der Lactonring bekanntlich nicht angegriffen wird. Die Methylestergruppe wird schon beim Kochen von VIIIb mit 0,1-n. alkoholischer Lauge verseift. Die Anhydridgruppe leitet sich also vom Ring B ab. Bei der präparativen Ausführung der Verseifung erhält man das  $C_{26}$ -Oxy-tetrasäure-lacton XIIa, das durch Titration als dreibasisch befunden wurde und das mit Diazomethan den Trimethylester XIIb liefert, in welchem beim Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge nur eine Estergruppe verseift wird.

Aus Sumaresinolsäure konnten wir durch Entfernung der Kohlenstoffatome 1, 23 und 24 (bzw. noch 7) gleichfalls zu den Verbindungen VII und VIII gelangen. Um dieses Ziel zu erreichen, war eine Wasserabspaltung beim Oxy-keto-lacton IIa beabsichtigt. Dabei war eine Retropinakolinumlagerung zu erwarten, wonach die ursprüngliche quaternäre Gruppierung dem oxydativen Abbau zugänglich geworden wäre. Versuche zur Wasserabspaltung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphorpentoxyd verliefen nicht befriedigend. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf IIa bei  $20^{\circ}$  eine Chlorverbindung, die beim Kochen mit 5-proz. methanolischer Kalilauge Chlorwasserstoff abspaltet und eine gegen Tetranitromethan ungesättigte, bei  $183$ — $184^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_{30}H_{44}O_3$  liefert. Dieses Präparat weist im U.V. ein Absorptionsmaximum bei  $260\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,7^1$ ) auf, enthält also nur ungefähr 5% eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketons, lässt sich aber durch Kochen mit Chlorwasserstoff-Essigsäure vollständig zum  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton isomerisieren. Das dabei entstandene, bei  $271$ — $272^{\circ}$  schmelzende Isomere  $C_{30}H_{44}O_3$  weist im U.V. die typische Absorptionsbande mit dem Maximum bei  $260\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,02$  auf. Die Entstehung einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keto-Gruppierung ist nur möglich, wenn eine der eben beschriebenen Reaktionsstufen unter Retropinakolinumlagerung verlaufen war. Für die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-Verbindung sind die Formulierungen VI oder VI', für das Isomere vom Smp.  $183$ — $184^{\circ}$  V oder V', und für die Chlorverbindung IV oder IV' zu diskutieren.

Für das Isomere vom Smp.  $183^{\circ}$  konnte auf Grund des bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure isolierten neutralen und sauren Oxydationsproduktes die Formel V sichergestellt werden. Das neutrale Oxydationsprodukt der Bruttoformel  $C_{27}H_{38}O_4$  stellt gelb-

<sup>1)</sup> Die U.V.-Spektren von V und VI wurden in alkohol. Lösung aufgenommen.

grünliche Krystalle vor, die nach kurzem Schmelzen oder Sublimieren in Hochvakuum<sup>1)</sup> mit Eisen(III)-chlorid eine Violettfärbung geben und daher eine enolisierbare  $\beta$ -Diketo-Gruppierung enthalten müssen. Das saure Oxydationsprodukt aus V erwies sich mit dem früher aus Hederagenin bereiteten C<sub>27</sub>-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton<sup>2)</sup> (VII) als identisch. Die Anwesenheit des Essigsäure-Restes in dieser Verbindung, die den C-Atomen 7 und 8 des ursprünglichen Gerüsts entspricht, ist ein eindeutiger Beweis für die Stellung 7 der zweiten Hydroxylgruppe der Sumaresinolsäure. Daraus folgt für das vorhin erwähnte  $\beta$ -Diketon C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> Formel IX, für das ungesättigte Keto-lacton vom Smp. 183° Formel V und für das Isomere mit der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketogruppierung Formel VI. Ungewiss bleibt noch, ob die Retropinakolinumlagerung schon bei der Chlorierung von IIa oder erst bei der nachfolgenden Chlorwasserstoff-Abspaltung stattgefunden hat. Für diese Chlorverbindung kann daher zwischen den Formeln IV oder IV' nicht entschieden werden.

Die Oxydation von V mit Chromsäure (ohne Schwefelsäure) in siedender Eisessiglösung führt zu einer Säure C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem oben beschriebenen C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton VIIIa als identisch erweist. Auch die Identität der aus den Säuren bereiteten Methylester VIIIb konnte durch Schmelzpunkt, Mischprobe, spez. Drehung und Analyse einwandfrei bewiesen werden.

Die Abbauprodukte VII und VIII erfassen 27 Kohlenstoffatome der Sumaresinolsäure, geben aber keine Auskunft über die Konfiguration der Hydroxylgruppe in Stellung 2 und der Verknüpfungsstelle der Ringe A/B am C 6. Für die Hydroxylgruppe im Ringe A konnte auf folgendem Wege die gleiche Konfiguration wie bei allen Vertretern der Oleanolsäuregruppe wahrscheinlich gemacht werden. Das durch Oxydation von IIa mit Chromsäure hergestellte Diketo-lacton III liefert nämlich bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessiglösung ausschliesslich die Verbindung IIa, die als solche und als Acetat (IIb) charakterisiert wurde. Da wir früher beobachteten, dass unter den gleichen Bedingungen aus  $\beta$ -Amyron ausschliesslich  $\beta$ -Amyrin<sup>3)</sup> entsteht, so ist wohl für das Hydroxyl am C-Atom 2 bei der Sumaresinolsäure gleichfalls die in der Oleanolsäure-Reihe normale Konfiguration anzunehmen.

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

<sup>1)</sup> Es wurde in unserem Laboratorium wiederholt beobachtet, dass manche  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Diketone erst nach dem Erhitzen enolisieren.

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 2242 (1943).

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 248 (1941).

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

### A. *Hederagenin-Reihe.*

Oxydation des C<sub>27</sub>-Pyroketons (XI) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von 108 mg des Ketons<sup>2)</sup> in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig wird 0,1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und eine Lösung von 60 mg Chromtrioxyd in 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben. Nach 24-stünd. Stehen wird Methanol zugesetzt, die Lösung in Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag in Äther aufgenommen. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung werden 90 mg saure Produkte ausgezogen, die mit Diazomethan verestert wurden. Beim Umlösen des rohen Esters aus Methanol erhält man Nadeln vom Smp. 199°—200°. Zur Analyse wurde bei 190° im Hochvakuum sublimiert.

1,710 mg Subst. gaben 4,194 mg CO<sub>2</sub> und 1,327 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 67,39	H 8,67%
	Gef. „ 66,93	„ 8,68%

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem früher<sup>3)</sup> dargestellten Präparat liegt das C<sub>27</sub>-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (VII) vor.

Oxydation des C<sub>27</sub>-Pyroketons (XI) mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung.

170 mg Substanz werden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 300 mg Chromtrioxyd in 0,3 cm<sup>3</sup> Wasser und 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Siedehitze versetzt und noch 1½ Stunden am Rückfluss gekocht. Die überschüssige Chromsäure wird mit Methanol zerstört, das Gemisch in angesäuertes Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die Hauptmenge (110 mg) des Reaktionsproduktes wird mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Die rohe Säure krystallisiert aus Aceton-Hexan in Nadeln oder Blättchen vom Smp. 245—246°. Beim Schmelzen beobachtet man keine Gasentwicklung, doch bildet sich direkt oberhalb der Schmelze ein farbloser Belag. Mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure und Eisen(III)-chlorid gibt die Substanz keine Farbreaktionen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 130° getrocknet.

3,555 mg Subst. gaben 8,823 mg CO<sub>2</sub> und 2,521 mg H<sub>2</sub>O

5,534 mg Subst. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge kalt titriert.

Verbraucht wurden 1,256 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH.

C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 67,80	H 7,88%	Mol.-Gew. 460,55
	Gef. „ 67,73	„ 7,94%	Äqu.-Gew. 440,6

Es liegt das C<sub>28</sub>-Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton (VIIIa) vor.

Methylester (VIIIb). 50 mg der Säure werden in Chloroform gelöst und mit Diazomethan verestert. Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol ergibt bei 254,5—255° schmelzende Blättchen, die mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure bzw. Eisen(III)-chlorid keine Färbungen geben. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

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

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 2249 (1943).

<sup>3)</sup> Vgl. Helv. **26**, 2242 (1943).

3,646; 3,705 mg Subst. gaben 9,131; 9,288 mg CO<sub>2</sub> und 2,651; 2,680 mg H<sub>2</sub>O  
 3,922 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,341 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 9,790 mg Subst. verbr. bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,624 cm<sup>3</sup>  
 0,1-n. KOH  
 8,501 mg Subst. verbr. bei 20-stünd. Kochen mit 0,1-n. alkohol. Kalilauge 0,540 cm<sup>3</sup>  
 0,1-n. KOH.  
 C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 68,33 H 8,07 1 OCH<sub>3</sub> 6,54% Mol.-Gew. 474,574  
 Gef. „ 68,34; 68,41 „ 8,13; 8,09 OCH<sub>3</sub> 6,17% Äqu.-Gew. 156,9; 157,4  
 [α]<sub>D</sub> = ± 0° (c = 1,02)

Alkalische Verseifung des C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-anhydrid-methylester-lactons (VIIIb).

75 mg Substanz werden mit einer Lösung von 560 mg Kaliumhydroxyd in 20 cm<sup>3</sup> 80-proz. Alkohol über Nacht am Rückfluss gekocht. Die rohe Säure kristallisiert aus Aceton-Hexan in kleinen Blöckchen, die bei 208° sintern, dann wieder erstarren und schliesslich bei 245—246° scharf schmelzen. Die Verbindung gibt mit dem Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton VIIIa gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum 14 Stunden bei 135° getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben 9,009 mg CO<sub>2</sub> und 2,764 mg H<sub>2</sub>O  
 5,892 mg Subst. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge kalt titriert.  
 Verbrauch 3,444 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub> Ber. C 65,52 H 8,00% Mol.-Gew. 478,56  
 Gef. „ 65,56 „ 8,25% Äqu.-Gew. 171,1

Es liegt das C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-lacton XIIa vor.

Trimethylester. 40 mg Säure werden in Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Aus wässrigem Methanol erhält man bei 139° schmelzende Blättchen. Zur Analyse wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum 4 Tage bei 95° getrocknet.

3,764 mg Subst. gaben 9,216 mg CO<sub>2</sub> und 2,874 mg H<sub>2</sub>O  
 3,171 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 5,516 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 20,555 mg Subst. verbr. bei 20-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge  
 0,460 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH.

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub> Ber. C 66,90 H 8,52 3 OCH<sub>3</sub> 17,88% Mol.-Gew. 520,64  
 Gef. „ 66,82 „ 8,54 3 „ 17,99% Äqu.-Gew. 446,8  
 [α]<sub>D</sub> = -29,6° (c = 0,844)

Es liegt das C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (XIIb) vor.

B. *Sumaresinolsäure-Reihe*.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 13,28-Lacton der 2,13-Dioxy-7-oxo-oleanan-28-säure<sup>1)</sup> (IIa).

500 mg Substanz werden mit 2,5 g Phosphorpentachlorid in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff über Nacht geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Umlösen des Rohproduktes aus Chloroform-Methanol oder Aceton erhält man Blättchen, die bei 208—210° schmelzen<sup>2)</sup>. Gegen Tetranitromethan ist die Verbindung gesättigt. Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

<sup>1)</sup> Helv. **26**, 2295 (1943).

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt ist scharf, schwankt aber von Bestimmung zu Bestimmung innerhalb einiger Grade.

3,696 mg Subst. gaben 9,978 mg CO<sub>2</sub> und 3,070 mg H<sub>2</sub>O  
 5,170 mg Subst. gaben 1,520 mg AgCl

C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>3</sub>Cl Ber. C 73,66 H 9,27 Cl 7,25%  
 Gef. „ 73,68 „ 9,29 „ 7,27%

[α]<sub>D</sub> = ± 0° (c = 0,767)

Es liegt IV bzw. IV' vor.

Alkalische Behandlung. 1 g der Chlorverbindung werden mit 75 cm<sup>3</sup> 5-proz. methanolischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluss gekocht; die nun klare Lösung wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es krystallisieren in Rosetten angeordnete Prismen aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Methanol-Wasser konstant bei 183—184° schmelzen. Die Substanz ist halogenfrei und gibt mit Tetranitromethan eine schwach braune Färbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

3,723 mg Subst. gaben 10,846 mg CO<sub>2</sub> und 3,248 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,60 H 9,80%  
 Gef. „ 79,50 „ 9,76%

[α]<sub>D</sub> = -19,1° (c = 0,68)

Es liegt die Verbindung V vor.

Isomerisierung. 200 mg V werden in 15 cm<sup>3</sup> Methanol mit 1,5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung und Krystallisation aus Methanol erhält man Blättchen, die bei 271—272° (Hochvakuum) schmelzen und mit Tetranitromethan eine sehr schwach gelbe Färbung geben, die wohl auf Spuren des nicht isomerisierten V zurückzuführen ist. Zur Analyse wurde bei 210° im Hochvakuum sublimiert.

3,723 mg Subst. gaben 10,865 mg CO<sub>2</sub> und 3,308 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,60 H 9,80%  
 Gef. „ 79,64 „ 9,94%

[α]<sub>D</sub> = +86,2° (c = 0,65)

Es liegt die Verbindung VI vor.

Oxydation des Lactons (V) mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung.

500 mg Substanz werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig heiss gelöst und mit einer Lösung von 900 mg Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach 1-stünd. Kochen wird die überschüssige Chromsäure mit Methanol zerstört, die Lösung in angesäuertes Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit Wasser, 10-proz. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, verdünnter Sodalösung (das dabei ausgefallene schwer lösliche Natriumsalz wird mit der wässrigen Schicht abgetrennt) und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Das Neutralprodukt (120 mg) ist amorph und wurde nicht näher untersucht. Das aus dem Kaliumhydrogencarbonat-Auszug gewonnene saure Produkt wurde mit Diazomethan verestert, doch konnte der Ester, auch nach chromatographischer Reinigung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Mit Natronlauge werden keine sauren Anteile mehr ausgezogen.

Aus dem Soda-Auszug gewinnt man 270 mg Säure, die aus Aceton-Hexan in Nadeln vom Smp. 245—246° krystallisiert. Die Farbreaktionen mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure oder Eisen(III)-chlorid sind negativ. Zur Analyse wurde 40 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,654 mg Subst. gaben 9,096 mg CO<sub>2</sub> und 2,596 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 67,80 H 7,88%  
 Gef. „ 67,93 „ 7,95%

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist die Substanz mit dem oben beschriebenen durch Oxydation des Pyro-ketons (XI) mit Chromsäure gewonnenen C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton (VIIIa) identisch.

Methylester (VIIIb). 70 mg der Säure (VIIIa) werden in Chloroform gelöst und mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 254—254,5°, die mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure oder Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktionen geben. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,651 mg Subst. gaben 9,133 mg CO<sub>2</sub> und 2,656 mg H<sub>2</sub>O

4,058 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,647 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

9,110 mg Subst. verbr. bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,513 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH

C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 68,33 Gef. ,, 68,27	H 8,07 ,, 8,14	1 OCH <sub>3</sub> ,, 1	6,54% 6,77%	Mol.-Gew. 474,57 Äqu.-Gew. 177,6
--	-------------------------------	-------------------	----------------------------	----------------	-------------------------------------

$$[\alpha]_D = -2^\circ \quad (c = 0,86)$$

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung ist die Verbindung mit dem oben beschriebenen C<sub>26</sub>-Oxy-tetrasäure-anhydrid-methylester-lacton (VIIIb) identisch.

#### Oxydation des Lactons (V) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von 250 mg Substanz (V) in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig werden 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und dann eine Lösung von 250 mg Chromtrioxyd in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben, Nach 20-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur wird wie bei der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Oxydationsvariante aufgearbeitet.

Aus dem neutralen Produkt der Oxydation (140 mg) erhält man nach wiederholtem, verlustreichem Umlösen aus Chloroform-Methanol grüngelb schimmernde quadratische Blättchen vom Smp. 260—262°<sup>1)</sup>. Mit Tetranitromethan geben sie keine Farb-reaktion, mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung, mit Eisen(III)-chlorid Violettfärbung, aber nur nachdem die Substanz sublimiert oder geschmolzen worden ist. Zur Analyse wurde bei 210° im Hochvakuum sublimiert.

2,264 mg Subst. gaben 6,309 mg CO<sub>2</sub> und 1,820 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,02 Gef. ,, 76,05	H 8,98% ,, 9,00%
--	-------------------------------	---------------------

Es liegt das β-Diketon IX vor.

Die bei zwei Ansätzen gewonnenen sauren Anteile des Kaliumhydrogencarbonat-Auszuges (130 mg) werden mit Diazomethan verestert und der rohe Ester in benzolischer Lösung über eine Säule aus 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. Mit Benzol-Äther (1:1) werden 20 mg Substanz eluiert, die aus wässrigen Methanol in langen Nadeln krystallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen steigt der Smp. auf 201—202°. Zur Analyse wurde bei 180—190° im Hochvakuum sublimiert.

1,850 mg Subst. gaben 4,580 mg CO<sub>2</sub> und 1,396 mg H<sub>2</sub>O

1,428 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,403 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 67,39 Gef. ,, 67,56	H 8,67 ,, 8,44	3 OCH <sub>3</sub> ,, 3	17,40% 17,40%
--	-------------------------------	-------------------	----------------------------	------------------

$$[\alpha]_D = -27,4^\circ \quad (c = 0,62)$$

Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem früher aus Hederagenin<sup>2)</sup> bereiteten C<sub>27</sub>-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (VII) identisch.

<sup>1)</sup> Bei wenig veränderten Bedingungen der Bestimmung schwankt der Smp. um einige Grade.

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **26**, 2242 (1943). Wir haben dort für das Tetrasäure-ester-lacton (VII)  $[\alpha]_D = -16,6^\circ$  gefunden; eine nun an reinem Produkt wiederholt bestimmte spez. Drehung ergab  $[\alpha]_D = -28,6^\circ$  ( $c = 0,56$ ); *Kitasato* fand für dieselbe Verbindung  $[\alpha]_D = -23,9^\circ$ .



Oxydation des 13,28-Lactons der 2,13-Dioxy-7-oxo-oleanan-28-säure (IIa)<sup>1)</sup> mit Chromsäure zu III.

215 mg Substanz werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 49 mg Chromtrioxyd in 7 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 14 Stunden stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Chloroform-Methanol prismatische Nadeln vom Smp. 310—311° (Hochvakuum). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,612 mg Subst. gaben 10,156 mg CO<sub>2</sub> und 3,024 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,88	H 9,46%
	Gef. „ 76,73	„ 9,37%

$[\alpha]_D = -18,8^\circ$  ( $c = 0,43$ )

Katalytische Hydrierung der Diketoverbindung III zu IIa. 70 mg Substanz vom Smp. 310—311° werden in 35 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 50 mg vorreduziertem Platinoxid hydriert. Nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man 25 mg Nadeln, die bei ca. 360° (Hochvakuum) schmelzen und nach der Mischprobe mit IIa identisch sind.

Acetylierung. Die erste und die zweite Mutterlauge der eben erwähnten Kristallisation von IIa werden getrennt zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Nach der Aufarbeitung erhält man aus beiden Ansätzen aus Chloroform-Methanol Nadeln, die bei 322—324° (Hochvakuum) schmelzen. Nach der Mischprobe und der spez. Drehung liegt reines IIb vor<sup>2)</sup>.

$[\alpha]_D = +8,7^\circ$  ( $c = 0,75$ )

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

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

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

<sup>2)</sup> Helv. 26, 2295 (1943).