

## 16. Zur Kenntnis der Triterpene.

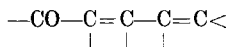
(112. Mitteilung<sup>1)</sup>).

### Eine neue Ringöffnung in der $\alpha$ -Amyrin-Reihe

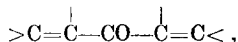
von L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli und O. Jeger.

(25. X. 46.)

Es ist bereits mehrmals unternommen worden<sup>2)3)</sup>, in die Molekel des  $\alpha$ -Amyrins neue funktionelle Gruppen einzuführen, welche den oxydativen Abbau in den sonst nicht angreifbaren Bezirken der Molekel ermöglichen würden. Den bisher wohl erfolgreichsten Versuch in dieser Richtung stellen folgende Reaktionen dar. Das leicht zugängliche iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat  $C_{32}H_{50}O_3$  (I)<sup>4)</sup>, das eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-Gruppe aufweist, wurde mit Selendioxyd in siedender Eisessiglösung umgesetzt. Man erhielt dabei ein gegen Tetranitromethan ungesättigtes neutrales Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{48}O_3$ , das iso- $\alpha$ -Amyradienonol-acetat (II). Das U. V. Absorptionsspektrum der letzteren Verbindung zeigt ein Maximum bei  $235\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2^5)$ . Die neue Doppelbindung ist somit nicht in Konjugation zu der schon vorhandenen getreten, da in diesem Fall das Chromophor



vorliegen würde mit einem Absorptionsmaximum, das um ca. 40 bis 50  $\text{m}\mu$  in das längerwellige Gebiet des Spektrums verschoben wäre<sup>6)</sup>. Auch die andere Gruppierung,



bei welcher die neue Doppelbindung in Konjugation zu dem bereits vorhandenen Chromophor stehen würde und die gleichfalls mit

<sup>1)</sup> 111. Mitt. Helv. **29**, 2017 (1946).

<sup>2)</sup> F. S. Spring und T. Vickerstaff, Soc. **1937**, 249; J. H. Beynon, K. S. Sharples und F. S. Spring, Soc. **1938**, 1233; D. E. Seymour, K. S. Sharples und F. S. Spring, Soc. **1939**, 1075; E. S. Ewen und F. S. Spring, Soc. **1940**, 1196.

<sup>3)</sup> L. Ruzicka, O. Jeger und J. Redel, Helv. **26**, 1235 (1943); L. Ruzicka, O. Jeger, J. Redel und E. Volli, Helv. **28**, 199 (1945); L. Ruzicka, O. Jeger und E. Volli, Helv. **28**, 767 (1945); L. Ruzicka, E. Volli und O. Jeger, Helv. **28**, 1628 (1945); O. Jeger, J. Redel und R. Nowak, Helv. **29**, 1241 (1946).

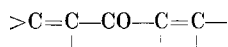
<sup>4)</sup> D. E. Seymour, K. S. Sharples und F. S. Spring, Soc. **1939**, 1075.

<sup>5)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten U. V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>6)</sup> Vgl. L. Ruzicka und O. Jeger, Helv. **25**, 775 (1942).

keiner Verschiebung des Absorptionsmaximums verbunden wäre, ist wegen der positiven Farbreaktion von II mit Tetranitromethan unwahrscheinlich<sup>1)</sup>. Die neu eingeführte Doppelbindung besitzt demnach eine isolierte Lage, was auch durch den weiteren Abbau bestätigt werden konnte.

Die Verbindung II konnte durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Eisessig isomerisiert werden. Es entstand dabei in quantitativer Ausbeute eine bei 254—255<sup>o</sup> schmelzende Verbindung C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> III, welche mit Tetranitromethan keine Färbung mehr gibt. Das U. V.-Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei 237 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,2 blieb praktisch unverändert. Es liegt demnach wahrscheinlich in dem neuen Isomeren die Gruppierung



vor.

Bei weiterer Oxydation mit Osmium-tetroxyd lieferte das  $\alpha$ -Amyradienonol-acetat (II) zwei verschiedene  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-triole C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (Triol A und B, IV bzw. V)<sup>2)</sup>, die chromatographisch getrennt und so in reiner Form gewonnen werden konnten. Die Triole A und B unterscheiden sich nur in der Konfiguration der mit Osmium-tetroxyd eingeführten  $\alpha$ -Glykol-Gruppierung. Bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat wurde nämlich aus beiden Triolen in ca. 80-proz. Ausbeute dasselbe neutrale Spaltungsprodukt C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (VI) erhalten.

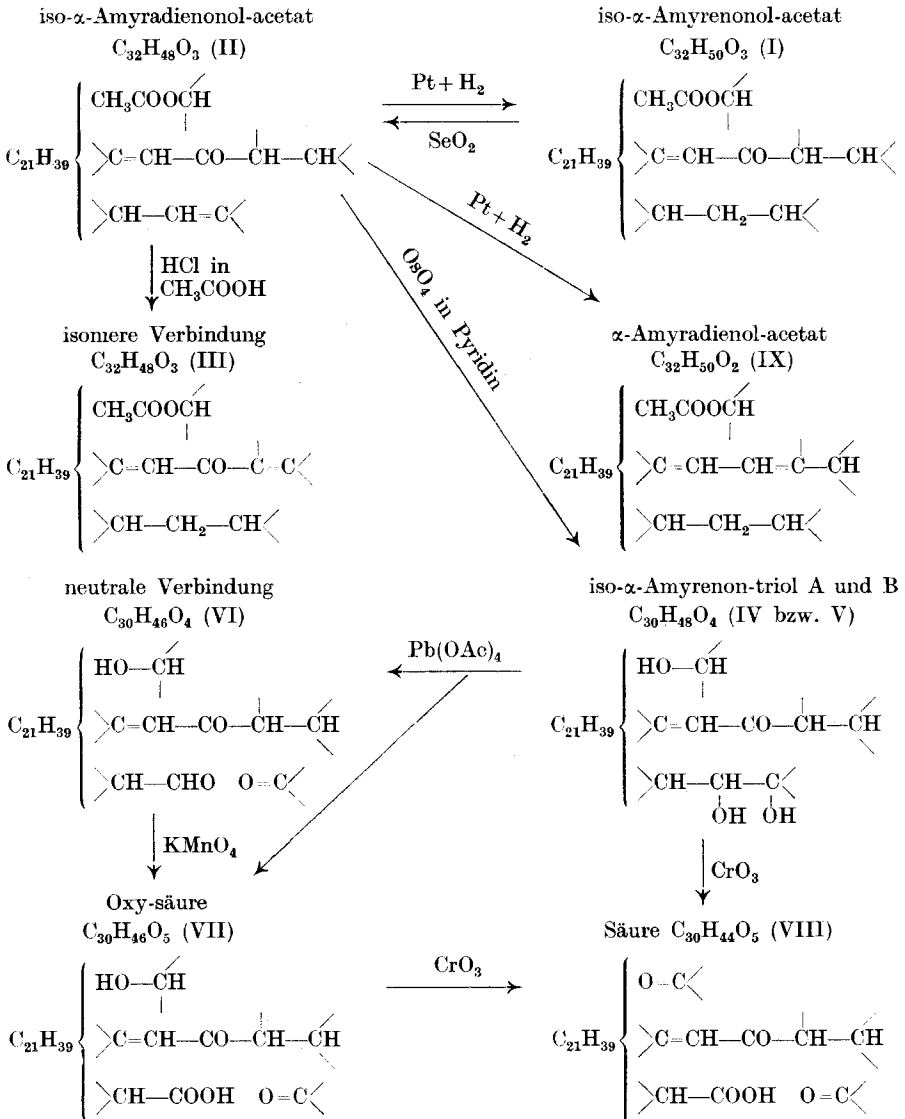
Durch die erwähnte Oxydation der Glykole A und B mit Blei(IV)-acetat ist es gelungen, auf einem neuen Wege einen der Ringe im  $\alpha$ -Amyrin aufzuspalten. Die tetracyclische Verbindung VI enthält drei Carbonyl-Gruppen. Sie weist im U. V. das gleiche Absorptionsspektrum auf, wie die Umwandlungsprodukte II—V (Maximum bei 237 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,2) und gibt weder mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung, noch mit Tetranitromethan eine Farbreaktion. In der Verbindung VI liegt demnach keine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dicarbonyl-Gruppierung vor. Dadurch wird die oben ausgesprochene Annahme bestätigt, dass sich die neu eingeführte Doppelbindung im Dienonol-acetat II in isolierter Lage befindet. Ferner kann man daraus schliessen, dass diese Doppelbindung durch mindestens 2 Kohlenstoffatome von der Keto-Gruppe getrennt sein muss, da sonst die Ringöffnung bei den Glykolen A und B zur Bildung einer  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung führen würde.

Eines der Carbonyle in der Verbindung VI liegt als Aldehyd-Gruppe vor. Bei der vorsichtigen Oxydation der neutralen Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. O. Jeger und L. Ruzicka, Helv. **28**, 209 (1945).

<sup>2)</sup> Bei der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes mit Mannit-Kalilauge wurde die Acetoxy-Gruppe verseift.

bindung  $C_{30}H_{46}O_4$  (VI) mit Kaliumpermanganat entstand nämlich eine einbasische Säure  $C_{30}H_{46}O_5$  (VII). Dieselbe Säure wurde auch bei der Oxydation der Triole A und B mit Blei(IV)-acetat in kleiner



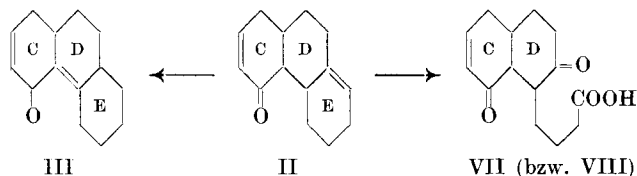
Menge isoliert. Wie erwartet, zeigt die Säure VII ein Absorptionsmaximum im U. V. bei  $237 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2$ , und gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung oder Tetranitromethan keine Farbreaktionen. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester konnte nicht kristallisiert

werden, liess sich dagegen durch zweistündiges Kochen mit 0,5-n. äthylalkoholischer Kalilauge quantitativ zum Ausgangsmaterial verseifen. Es sei noch erwähnt, dass sich die Oxysäure VII durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung nicht lactonisieren lässt.

Die Säure VII ( $C_{30}H_{46}O_5$ ) konnte durch Behandlung mit Chromsäure in eine einbasische Säure  $C_{30}H_{44}O_5$  (VIII) übergeführt werden, in welcher auch das Hydroxyl am Kohlenstoffatom 2 zur Keto-Gruppe oxydiert worden ist. Die Säure VIII lässt sich auf analoge Weise auch durch Oxydation eines Gemisches der stereoisomeren Triole A und B gewinnen. Diese Triketosäure besitzt wiederum das gleiche U.V.-Absorptionsspektrum wie die bisher beschriebenen Verbindungen und gibt keine Farbreaktionen. Sie kann ohne Zersetzung auf  $250^{\circ}$  erhitzt werden; es handelt sich demnach um keine  $\beta$ -Ketosäure.

Es konnte schliesslich noch gezeigt werden, dass die Oxydation des iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetats mit Selendioxyd in Eisessig, zur Verbindung II, wobei eine neue isolierte Doppelbindung entstanden war, ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts verläuft. Die Verbindung II lässt sich nämlich durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in das iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat (I) zurückverwandeln. Als Nebenprodukt dieser Hydrierung entstand das schon seit längerer Zeit bekannte  $\alpha$ -Amyradienol-acetat (IX)<sup>1</sup>.

Der durchgeführte Abbau von II zu VII (bzw. VIII) spricht — unter der Voraussetzung, dass bei der Entstehung des iso- $\alpha$ -Amyrenonols keine Wanderung eines Methyls stattfindet — für das Vorliegen einer zusammenhängenden Kette von 7 Kohlenstoffatomen im  $\alpha$ -Amyrin, die durch keine quaternäre Gruppierung unterbrochen ist. Zur Deutung des Reaktionsverlaufes sollen die durch Weglassen der Methylgruppen vereinfachten hypothetischen Teilformeln der Ringe C—E der Verbindungen II, III und VII (bzw. VIII) dienen<sup>2</sup>).



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

<sup>1</sup>) *F. S. Spring* und *T. Vickerstaff*, *Soc.* **1937**, 249.

<sup>2</sup>) In II könnte z. B. die isolierte Doppelbindung im Ringe D (statt E) liegen: in diesem Falle wäre bei VI, VII und VIII der Ring D geöffnet (statt E).

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

Oxydation von iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat mit Selendioxyd.

4,5 g iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat<sup>2)</sup> werden in 3 Ansätzen zu je 1,5 g in 170 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und mit je 4,5 g Selendioxyd 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, am Vakuum eingengt und dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wird in Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Das quantitativ erhaltene Neutralprodukt krystallisiert beim Bespritzen mit Methanol. Es wird in 300 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule von 45 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	300 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	220 mg Krystalle Smp. 211—212 <sup>0</sup>
2—8	2600 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	2110 mg Krystalle Smp. 213—214 <sup>0</sup>
9—12	1100 cm <sup>3</sup> Benzol	310 mg Krystalle Smp. 213—214 <sup>0</sup>
13—16	1100 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	600 mg farbloses Öl
17—22	1800 cm <sup>3</sup> Äther	1170 mg gelbl. Öl
23	300 cm <sup>3</sup> Methanol	60 mg braunes Öl

Die vereinigten Fraktionen 2—12 geben mit Tetrannitromethan eine gelbe Färbung und werden dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; Nadeln vom Smp. 217—218<sup>0</sup>. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200<sup>0</sup> Blocktemperatur sublimiert.

3,669 mg Subst. gaben 10,748 mg CO<sub>2</sub> und 3,309 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,95 H 10,07%  
Gef. „ 79,94 „ 10,09%

$[\alpha]_D = +14^0$  (c = 0,838)

Es liegt das iso- $\alpha$ -Amyradienonol-acetat (II) vor.

Der in analoger Umsetzung aus iso- $\alpha$ -Amyrenonol-benzoat gewonnene Benzoyl-ester schmilzt nach Krystallisation aus Chloroform-Methanol bei 221—222<sup>0</sup>. Zur Analyse gelangten zwei verschiedene, im Hochvakuum bei 180<sup>0</sup> Blocktemperatur sublimierte Präparate.

3,527; 2,838 mg Subst. gaben 10,617; 8,533 mg CO<sub>2</sub> und 2,843; 2,307 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 81,87 H 9,28%  
Gef. „ 82,15; 82,05 „ 9,02; 9,10%

Hydrierung von iso- $\alpha$ -Amyradienonol-acetat (II).

480 mg Substanz werden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 150 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator 3 Tage in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das nach dem Abfiltrieren des Platins und Abdampfen des Eisessigs erhaltene Rohprodukt ist krystallin, schmilzt bei 210—220<sup>0</sup> und gibt mit Tetrannitromethan eine braune Färbung. Es wird in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und durch eine Säule von 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/I—II) chromatographiert.

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

<sup>2)</sup> Dargestellt nach der Vorschrift von *D. E. Seymour, K. S. Sharples* und *F. S. Spring*, Soc. **1939**, 1077. Wir haben für das bei 282—284<sup>0</sup> schmelzende Präparat die spez. Drehung von +84,5<sup>0</sup> (c = 1,075) gefunden.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—5	350 cm <sup>3</sup> Petroläther	Spuren ölig
6	70 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	180 mg Krystalle Smp. 100—110°
7—11	750 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	200 mg Krystalle Smp. 250—260°
12—15	750 cm <sup>3</sup> Benzol	45 mg Krystalle Smp. 250—260°
16—19	650 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	40 mg farbloses Öl

Die Fraktionen 7—15 werden vereinigt und dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; Blättchen vom Smp. 283—285°. Mischprobe mit iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat gibt keine Schmelzpunktserniedrigung. Mit Tetranitromethan entsteht keine Färbung. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,730 mg Subst. gaben 10,835 mg CO<sub>2</sub> und 3,467 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,61 H 10,44%  
Gef. „ 79,27 „ 10,40%

$[\alpha]_D = +85^\circ$  (c = 0,822)

Es liegt iso- $\alpha$ -Amyrenonol-acetat (I) vor.

Die Fraktion 6 des Chromatogramms gibt mit Tetranitromethan eine braune Färbung. Sie wird in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) nochmals chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	70 cm <sup>3</sup> Petroläther	Spuren
2	70 cm <sup>3</sup> Petroläther	90 mg Krystalle Smp. 140—150°
3	70 cm <sup>3</sup> Petroläther	50 mg Krystalle Smp. 115—135°
4—6	210 cm <sup>3</sup> Petroläther	30 mg Krystalle Smp. 130—135°

Fraktion 2 schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol bei 168°. Die Substanz ist nach Mischprobe mit  $\alpha$ -Amyradienol-acetat identisch und gibt mit Tetranitromethan die charakteristische braune Färbung. Zur Analyse wurde am Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,626 mg Subst. gaben 10,937 mg CO<sub>2</sub> und 3,520 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,34 H 10,80%  
Gef. „ 82,31 „ 10,86%

$[\alpha]_D = +311^\circ$  (c = 0,520)

Es liegt das  $\alpha$ -Amyradienol-acetat (IX) vor.

Einwirkung von Chlorwasserstoff-Eisessiglösung auf iso- $\alpha$ -Amyradienonol-acetat (II).

200 mg iso- $\alpha$ -Amyradienonol-acetat werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird im Vakuum zur Trockne verdampft. Der krystalline Rückstand gibt mit Tetranitromethan keine Färbung mehr, die Beilsteinprobe ist negativ; Smp. 247—249°. Die Substanz wird in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	70 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	100 mg Krystalle Smp. 250—251°
2	70 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	50 mg Krystalle Smp. 252°
3	70 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	30 mg Krystalle Smp. 253°
4	70 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	10 mg Krystalle Smp. 252—253°
6—7	140 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	Spuren, krystallin

Die vereinigten Fraktionen 1—4 werden dreimal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; gegen Tetranitromethan gesättigte Nadeln vom Smp. 252—253°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 190° Blocktemperatur sublimiert.

3,648 mg Subst. gaben 10,653 mg CO<sub>2</sub> und 3,356 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,95 H 10,07%

Gef. „ 79,69 „ 10,29%

[α]<sub>D</sub> = +160° (c = 1,411)

Es liegt die Verbindung III vor.

Oxydation von iso-α-Amyradienonol-acetat (II) mit Osmium-tetroxyd zu den Triolen A und B (IV bzw. V).

3 g iso-α-Amyradienonol-acetat (II) werden in 100 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit 1,6 g Osmium-tetroxyd versetzt. Die Lösung färbt sich braun und wird nach 10 Tagen am Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 40 cm<sup>3</sup> Äthanol und 10 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, 6 g Mannit und 4 g Kaliumhydroxyd in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Äthanol zugefügt und die Lösung 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierauf wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene krystalline Produkt gibt mit Tetranitromethan keine Färbung mehr und schmilzt unscharf zwischen 242—252°. Es wird in 500 cm<sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 90 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—7	1300 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	Spuren
8—11	700 cm <sup>3</sup> Äther	Spuren
12—13	360 cm <sup>3</sup> Äther	180 mg Krystalle Smp. 247—257°
14—20	1300 cm <sup>3</sup> Äther	780 mg Krystalle Smp. 270—280°
21—27	1300 cm <sup>3</sup> Äther-Methanol (1:1)	2030 mg Krystalle Smp. 260—270°
28—29	360 cm <sup>3</sup> Methanol	20 mg Öl

Die Fraktionen 14—20 geben mit den Fraktionen 21—27 bei der Mischprobe eine Schmelzpunktniedrigung. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methylchlorid-Äther erhält man aus den Fraktionen 14—20 feine Nadeln vom Smp. 288—289°. Das Analysenpräparat wurde 30 Stunden bei 120° am Hochvakuum getrocknet.

3,110 mg Subst. gaben 8,675 mg CO<sub>2</sub> und 2,837 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,22 H 10,24%

Gef. „ 76,12 „ 10,21%

[α]<sub>D</sub> = -51° (c = 0,709)

Es liegt das iso-α-Amyrenon-triol A (IV) vor.

Die Fraktionen 21—27 ergeben nach viermaligem Umkrystallisieren aus Äthanol kleine Prismen vom Smp. 272°. Zur Analyse wurde 30 Stunden am Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,762 mg Subst. gaben 10,505 mg CO<sub>2</sub> und 3,426 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,22 H 10,24%

Gef. „ 76,20 „ 10,19%

[α]<sub>D</sub> = -16° (c = 0,578 in Feinsprit)

Es liegt das iso-α-Amyrenon-triol B (V) vor.

Oxydation des iso-α-Amyrenon-triols A (IV) mit Blei(IV)-acetat.

100 mg Substanz werden in 30 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und mit 103 mg Blei(IV)-acetat (= 1,1 Mol), gelöst in 1 cm<sup>3</sup> Chloroform und 5 cm<sup>3</sup> Eisessig, versetzt und 7 Stunden auf 45—50° erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wird die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Man erhält 80 mg neutrales und 20 mg saures Produkt.

Das neutrale Produkt wird in 70 cm<sup>3</sup> Benzol-Petroläther (1:1) gelöst und durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II/II—III) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—4	280 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	Spuren, ölig
5—19	1050 cm <sup>3</sup> Benzol	70 mg Krystalle Smp. 190—198°
20—21	140 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	Spuren, ölig

Die Fraktionen 5—19 geben aus Äther-Petroläther viermal umkrystallisiert kleine Prismen vom Smp. 199—201°. Die Verbindung ist gegen Tetrannitromethan gesättigt und gibt mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farbreaktion. Zur Analyse wurde 30 Stunden am Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,728 mg Subst. gaben 10,445 mg CO<sub>2</sub> und 3,301 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,55 H 9,85%

Gef. „ 76,46 „ 9,91%

[α]<sub>D</sub> = -6° (c = 0,641)

Es liegt die Verbindung VI vor.

Das saure Produkt wird viermal aus Methanol umkrystallisiert und bildet feine Nadeln vom Smp. 264—265° (unter Gasentwicklung). Das Analysenpräparat wurde 30 Stunden bei 110° am Hochvakuum getrocknet.

3,664 mg Subst. gaben 9,915 mg CO<sub>2</sub> und 3,120 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,03 H 9,53%

Gef. „ 73,85 „ 9,53%

[α]<sub>D</sub> = -100° (c = 0,629 in Feinsprit)

Es liegt die Verbindung VII vor.

Die Oxydation des iso-α-Amyrenon-triols B (V) mit Blei(IV)-acetat ergibt das gleiche Neutralprodukt VI und die gleiche Säure VII, die nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit den bei der Oxydation des iso-α-Amyrenon-triols A (IV) gewonnenen Verbindungen identisch sind.

Oxydation der Verbindung VI mit Kaliumpermanganat.

20 mg Substanz werden in 1 cm<sup>3</sup> Chloroform und 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben. Nach 5 Minuten wird in Wasser gegossen und ein wenig Natriumhydrogensulfid zugegeben. Der Niederschlag wird in Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Man erhält so 20 mg eines sauren



Produktes, das aus Methanol viermal umkrystallisiert wird. Es bildet feine Nadeln, die bei 263—264° unter Gasentwicklung schmelzen. Eine Mischprobe mit der Säure VII gibt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 110° am Hochvakuum getrocknet.

3,608 mg Subst. gaben 9,778 mg CO<sub>2</sub> und 3,081 mg H<sub>2</sub>O  
4,038 mg Subst. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und kalt mit 0,01-n. KOH titriert.

Verbraucht wurden 0,840 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,03 H 9,53% Mol.-Gew. 486,67  
Gef. „ 73,96 „ 9,56% „ 480

$[\alpha]_D = -103^\circ$  (c = 0,712 in Feinsprit)

Es liegt die Säure VII vor.

Mit Diazomethan in Aceton entsteht ein nicht krystalliner Ester, der durch zwei-stündiges Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge zur Ausgangssäure VII verseift wird.

#### Oxydation des iso- $\alpha$ -Amyrenon-triols mit Chromsäure.

200 mg iso- $\alpha$ -Amyrenon-triol<sup>1)</sup> werden in 50 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und mit 120 mg Chromtrioxyd (4 Atome O) in Eisessig versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und Zerstören des Überschusses des Oxydationsmittels durch Methanol wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Äther aufgenommen und die neutralen und sauren Oxydationsprodukte wie üblich getrennt. Der mit 2-n. Natronlauge gewonnene Auszug enthält 120 mg eines sauren Produktes, das aus Methanol in Blättchen krystallisiert und nach viermaligem Umkrystallisieren bei 252—253° schmilzt. Zur Analyse wurde 40 Stunden am Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,754 mg Subst. gaben 10,243 mg CO<sub>2</sub> und 3,150 mg H<sub>2</sub>O  
7,805 mg Subst. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 0,01-n. KOH kalt titriert.

Verbraucht wurden 1,634 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,34 H 9,15% Mol.-Gew. 484,65  
Gef. „ 74,46 „ 9,39% „ 477

$[\alpha]_D = -99^\circ$  (c = 1,262 in Feinsprit)

Es liegt die Säure VIII vor.

#### Oxydation der Säure C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> (VII) mit Chromsäure.

35 mg Substanz werden in 30 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst, mit 30 mg Chromtrioxyd in Eisessig versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von Methanol wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Nach Ausschütteln mit verd. Natronlauge erhält man 30 g eines krystallinen, sauren Produktes, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 251—252° schmilzt und mit der durch Oxydation des Triols IV bzw. V mit Chromsäure gewonnenen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

$[\alpha]_D = -96^\circ$  (c = 0,743 in Feinsprit)

Es liegt die Verbindung VIII vor.

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

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

<sup>1)</sup> Zur Oxydation wurde das Gemisch der stereoisomeren Triole IV und V verwendet.