

## 144. Zur Kenntnis der Triterpene.

139. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Konstitution des $\alpha$ -Amyrins und seine Beziehungen zu $\beta$ -Amyrin

von A. Meisels, O. Jeger und L. Ruzicka.

(19. III. 49.)

Das gemeinsame Vorkommen und zahlreiche analog verlaufende Umsetzungen des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Amyrins machten nahe gegenseitige Beziehungen dieser Triterpenalkohole wahrscheinlich. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir Abbaureaktionen des  $\alpha$ -Amyrins, welche zur Feststellung der Identität in der Anordnung von 29 Kohlenstoffatomen bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin führten. Ferner konnte gezeigt werden, dass das  $\alpha$ -Amyrin (I) mit dem  $\beta$ -Amyrin (XX) in der Konfiguration der Verknüpfungsstellen der Ringe A und B übereinstimmt.

Die Abbaureaktionen des  $\alpha$ -Amyrins haben wir mit der oxydativen Öffnung des Ringes C begonnen. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Eisessig lieferte das bekannte 2-Acetoxy-12-oxo- $\alpha$ -amyran (III)<sup>2)</sup> die amorphe, tetracyclische Acetoxy-dicarbonssäure  $C_{32}H_{52}O_6$  (IV), die über ihr gut krystallisierendes Anhydrid  $C_{32}H_{50}O_5$  (VII) gereinigt wurde. Bei der alkalischen Verseifung von VII entstand die Oxy-dicarbonssäure V, welche mit Diazomethan in ätherischer Lösung in den Oxy-dicarbonssäure-dimethylester VI übergeführt wurde, der schliesslich durch vorsichtige Einwirkung von Chromsäure zum Keto-dimethylester  $C_{32}H_{52}O_5$  (VIII) oxydiert werden konnte. Die Verbindungen V, VI und VIII konnten nicht in krystallisierter Form erhalten werden; es gelang aber durch sorgfältige chromatographische Reinigung analysenreine Präparate von VI und VIII zu gewinnen.

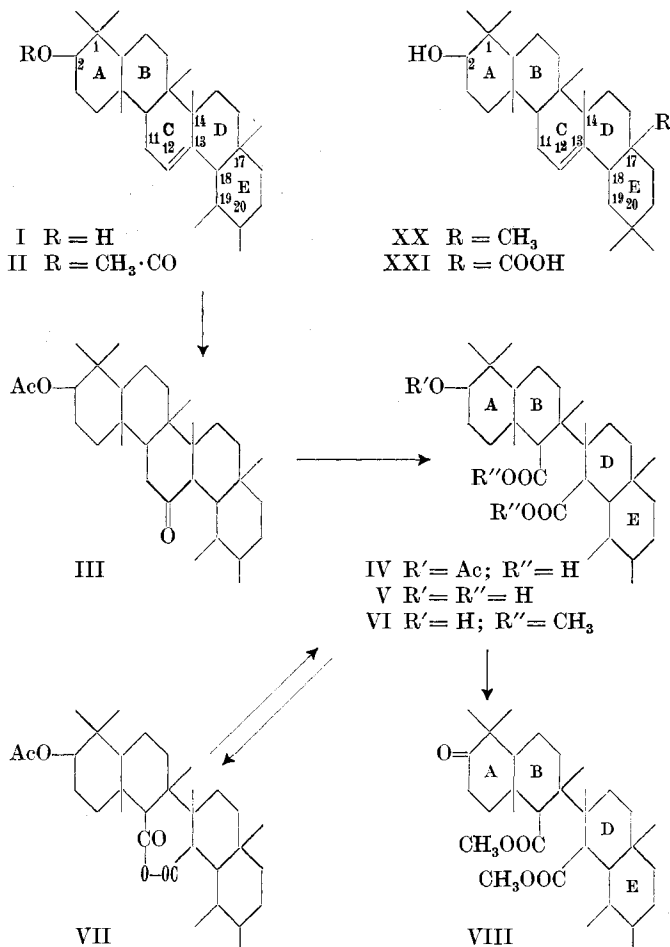
In Anlehnung an unsere früheren Versuche<sup>3)4)</sup> haben wir den tetracyclischen Keto-dimethylester VIII thermisch gespalten und die im Hochvakuum bis 170<sup>0</sup> (Ölbad) destillierenden Pyrolyseprodukte durch Behandlung mit Girard-Reagens T in ketonische und nichtketonische Anteile getrennt.

<sup>1)</sup> 138. Mitt. Helv. **32**, 323 (1949).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, O. Jeger, J. Redel und E. Volli, Helv. **28**, 199 (1945); dort als 2-Acetoxy-7-oxo- $\alpha$ -amyran (III) bezeichnet.

<sup>3)</sup> L. Ruzicka, F. Ch. van der Sluys-Veer und S. L. Cohen, Helv. **22**, 350 (1939); L. Ruzicka, F. Ch. van der Sluys-Veer und O. Jeger, Helv. **26**, 280 (1943); O. Jeger, R. Rüegg und L. Ruzicka, Helv. **30**, 1294 (1947).

<sup>4)</sup> L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger und E. Lederer, Helv. **31**, 1746 (1948).



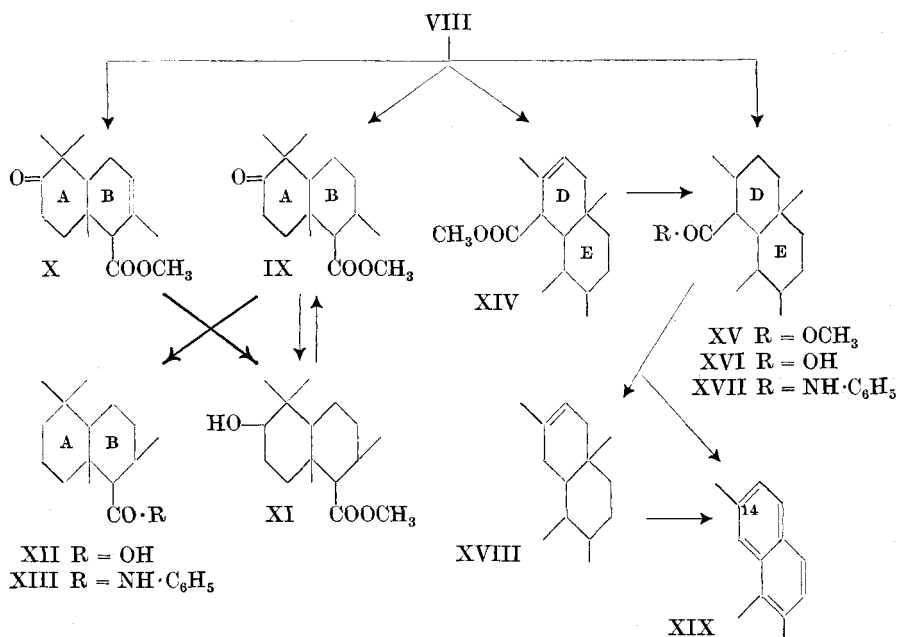
Die ketonischen Anteile der Pyrolyse bestanden aus einem gesättigten (IX) und einem ungesättigten Ester (X oder Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung), zeigten im Ultraviolett zwischen 220 und 240  $m\mu$  keine charakteristische Absorption<sup>1)</sup>, gaben aber mit Tetranitromethan eine zitronengelbe Farbreaktion. Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessiglösung mit Platindioxyd-Katalysator lieferten die ketonischen Anteile nach Verbrauch von 1,6 Mol. Wasserstoff einen bei 147° scharf schmelzenden, gesättigten Oxy-ester C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (XI). Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung ist die Verbindung XI mit einem früher gewonnenen<sup>2)</sup> Abbauprodukt der Ringe A und B der Oleanolsäure (XXI) identisch. Zur weiteren

<sup>1)</sup> Die in dieser Arbeit mitgeteilten U.V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger und E. Lederer, Helv. **31**, 1746 (1948).

Stützung des Identitätsbeweises wurden, ausgehend von dem aus  $\alpha$ -Amyrin gewonnenen Oxy-ester XI, die Verbindungen IX, XII und XIII hergestellt, die in allen Eigenschaften mit den früher beschriebenen Abbauprodukten der Oleanolsäure übereinstimmten. Da die Oleanolsäure in das  $\beta$ -Amyrin übergeführt wurde<sup>1)</sup>, besitzen die isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrine die gleiche Konstitution und Konfiguration der Ringe A und B.

Die nichtketonischen Pyrolyseprodukte wiesen im UV. ebenfalls keine charakteristische Absorption auf. Mit Tetranitromethan gaben sie eine starke Farbreaktion und bestanden gleich wie die Ketone aus einem Gemisch eines ungesättigten (XIV oder Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung) und eines gesättigten Esters (XV). Durch katalytische Hydrierung mit Platindioxyd-Katalysator erhielten wir daraus ein gesättigtes Produkt, dessen Analysen auf die Bruttoformel  $C_{16}H_{28}O_2$  gut stimmten und in dem sehr wahrscheinlich ein Gemisch Stereoisomerer der Struktur XV vorliegt, das sich erst bei energischen Bedingungen zur amorphen, in reiner Form nicht isolierten Säure XVI verseifen liess, welche durch ein bei  $165^{\circ}$  konstant schmelzendes Anilid  $C_{21}H_{31}ON$  (XVII) charakterisiert wurde.



Die Konstitution der bicyclischen Säure XVI, die den Ringen D und E des  $\alpha$ -Amyrins entspricht, wurde durch Dehydrierung mit Selen aufgeklärt. Bei der vorsichtigen Dehydrierung bei  $330^{\circ}$  ent-

<sup>1)</sup> L. Ruzicka und H. Schellenberg, *Helv.* **20**, 1553 (1937).

stand aus XVI in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das chromatographisch getrennt wurde. Die mit Pentan eluierbaren, flüssigen Anteile zeigten eine zitronengelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan und gaben auf die Formel  $C_{14}H_{24}$  gut stimmende Analysenwerte. Darnach liegt hier ein einfach ungesättigter, durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser gebildeter Kohlenwasserstoff (XVIII oder Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung) vor. Die gegen Tetranitromethan stark ungesättigten Petroläther-Benzol-(9:1)-Eluate lieferten reines 1,2,7-Trimethylnaphthalin  $C_{13}H_{14}$  (XIX, Sapotalin), das durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Trinitrobenzolates und Styphnates identifiziert wurde.

Schliesslich haben wir den Kohlenwasserstoff XVIII (oben erwähntes Pentan-Eluat) nochmals mit Selen bei  $330^{\circ}$  im geschlossenen Rohr umgesetzt und dabei neben unverändertem Ausgangsmaterial wieder reines Sapotalin (XIX) gewonnen. Das letztere Ergebnis ist deshalb wichtig, weil dadurch der Beweis geliefert wurde, dass die Entstehung des Sapotalins aus XVI nicht der Reduktion des Carboxyls zu Methyl zu verdanken ist.

Die Entstehung des Sapotalins bei der Dehydrierung der Säure XVI beweist, dass im  $\alpha$ -Amyrin am Kohlenstoffatom 14 an der Verknüpfungsstelle der Ringe C und D eine Methylgruppe sitzt. Eine weitere Methylgruppe, die aber bei der Dehydrierung abgespalten wird, ist am Ringglied 17 gebunden, wie auf Grund der früher beschriebenen<sup>1)</sup> Isolierung der  $\beta$ -Methyl-tricarballylsäure, als Abbauprodukt der Ringe D und E, folgt.

Aus allen bisherigen Ergebnissen<sup>2)</sup> lässt sich die Strukturformel I für das  $\alpha$ -Amyrin ableiten, die sich nur durch verschiedene Lagerung einer Methylgruppe im Ringe E von der Formel des  $\beta$ -Amyrins (XX) unterscheidet. Beide Verbindungen besitzen auf Grund zahlreicher Umsetzungen sehr wahrscheinlich gleiche Konfiguration der Hydroxylgruppe im Ringe A, was noch genauer zu prüfen sein wird. Vollständig unbekannt bleibt die Konfiguration der Verknüpfungsstellen der Ringe B, C, D und E.

In einer früheren Abhandlung haben wir Abbaureaktionen in den Ringen C, D und E des  $\alpha$ -Amyrins beschrieben, aus welchen wir schlossen, dass am Kohlenstoffatom 14 keine Methylgruppe sitze<sup>1)</sup>. Es muss jedoch nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung bei den früheren Umsetzungen eine Wanderung des betreffenden Methyls stattgefunden haben. Wir sind mit der Überprüfung dieser Reaktionen beschäftigt und werden darüber in einer späteren Abhandlung berichten.

<sup>1)</sup> O. Jeger, R. Rüegg und L. Ruzicka, *Helv.* **30**, 1294 (1947).

<sup>2)</sup> F. S. Spring und T. Vickestaff, *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; 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); L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli und O. Jeger, *Helv.* **30**, 140 (1947); O. Jeger, R. Rüegg und L. Ruzicka, *Helv.* **30**, 1294 (1947).

Die Formel I liefert auch eine plausible Erklärung für die ausserordentliche Reaktionsträgheit der Doppelbindung des  $\alpha$ -Amyrins. Die Methylgruppe in Stellung 19 des  $\alpha$ -Amyrins scheint eine zusätzliche sterische Hinderung zu entfalten, die sich auf die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, sowie des Wasserstoffatoms in Stellung 18 auswirkt. Um den Grad dieser Reaktionsträgheit deutlich zu machen, sei beispielsweise erwähnt, dass  $\alpha$ -Amyrin — zum Unterschied von  $\beta$ -Amyrin — mit Persäuren nicht reagiert. Bei  $\beta$ -Amyrin reagiert sowohl die Stellung 18 wie auch 11 mit N-Brom-succinimid, während bei  $\alpha$ -Amyrin diese Reaktion sich auf die Stellung 11 beschränkt.

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

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

Oxydation von 2-Acetoxy-12-keto- $\alpha$ -amyran (III)<sup>2)</sup> mit rauchender Salpetersäure<sup>3)</sup>.

64 g Substanz wurden in Ansätzen zu je 1 g langsam unter Eiskühlung in 35 cm<sup>3</sup> einer Mischung von gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und Eisessig eingetragen und 16 Stunden bei 0° stehen gelassen. Die braune Lösung wurde dann 1 Stunde auf 50° erwärmt, wobei sie sich stark braunrot färbte, und anschliessend in viel Wasser gegossen. Den Niederschlag saugte man ab, wusch mit Wasser neutral und nahm in Äther auf. Nach Ausschütteln mit 2-n. Sodalösung erhielt man 48,82 g saure Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, und 19,71 g Neutralprodukte, die aus Methanol kristallisierten, vorläufig aber nicht untersucht wurden.

Die amorphen Säuren wurden warm in 200 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gelöst und die Lösung 3 Stunden bei 100° stehen gelassen, wobei nach ½ Stunde das Anhydrid der Dicarbonsäure auszukristallisieren begann. Man entfernte das Acetanhydrid am Vakuum und kristallisierte das Produkt aus Methylenchlorid-Äther um, wobei 27,13 g farbloser Blättchen erhalten wurden, die bei 271—272° unter Zersetzung schmolzen. Das Analysenpräparat wurde noch dreimal bis zum konstanten Schmelzpunkt von 275—276° umkristallisiert und 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,507 mg Subst. gaben 9,553 mg CO<sub>2</sub> und 3,049 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,67 H 9,79% Gef. C 74,34 H 9,73%

Ein weiteres Präparat sublimierte man zur Analyse im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur.

3,656 mg Subst. gaben 10,003 mg CO<sub>2</sub> und 3,210 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,67 H 9,79% Gef. C 74,67 H 9,82%

$[\alpha]_D^{20} = +15^{\circ}$  (c = 0,909)

Es liegt die Verbindung VII vor.

### Überführung des Anhydrids VII zum Oxy-dimethylester VI.

27 g Substanz vom Smp. 271—272° wurden drei Stunden mit 600 cm<sup>3</sup> 0,5-n. methanolischer Kalilauge verseift und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden so 25,3 g saure Produkte erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten und deshalb

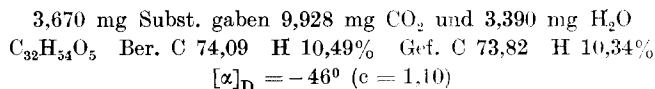
<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, O. Jeger, J. Redel und E. Volli, *Helv.* **28**, 199 (1945).

<sup>3)</sup> Die Vorversuche wurden von Hrn. Dr. G. Büchi durchgeführt.

weiterverarbeitet wurden. Die Säure löste man in 250 cm<sup>3</sup> Äther auf, sättigte die Lösung mit Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung und liess  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 25,70 g neutrale Produkte erhalten, die nicht kristallisiert werden konnten.

Einen kleinen Teil des Produktes chromatographierte man durch die 25fache Menge Aluminiumoxyd (Akt. III) und sublimierte das amorphe Äthereluat bei 170° Blocktemperatur im Hochvakuum zur Analyse.

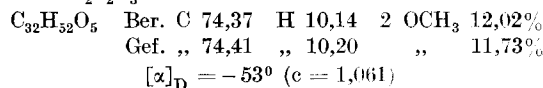


Es liegt die Verbindung VI vor.

#### Oxydation des Oxy-dimethylesters VI mit Chromsäure.

25,6 g Substanz wurden in Ansätzen zu je 5 g in 140 cm<sup>3</sup> stabilisiertem Eisessig gelöst und mit 1,28 g Chromtrioxyd (2 Atome O) in Eisessig versetzt. Nach 5stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Überschuss an Oxydationsmittel mit Methanol zerstört, in Wasser gegossen, der Niederschlag in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Es wurden 23,6 g Neutralprodukte erhalten, die nicht kristallisierten und deshalb in Petroläther gelöst durch eine Säule, hergestellt aus der 25fachen Menge Aluminiumoxyd (Akt. II), chromatographiert wurden. 5 Liter Petroläther-Benzol-Gemisch (3:1) und 10 Liter Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) eluierten total 17,4 g amorphen Keto-dimethylester VIII. Ein Teil davon wurde zur Analyse 20 $\frac{1}{2}$  Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,488 mg Subst. gaben 9,510 mg CO<sub>2</sub> und 3,179 mg H<sub>2</sub>O  
3,500 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxybestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*  
3,969 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Es liegt die Verbindung VIII vor.

#### Thermische Zersetzung des Keto-dimethylesters VIII.

17 g amorphe Substanz wurden pulverisiert und 20 Stunden im Hochvakuum bei 95° getrocknet. Nun füllte man sie in Portionen von 300 mg in Glasröhrchen ab, schmolz diese im Hochvakuum zu und erhitzte durch Eintauchen in ein Metallbad während 20 Minuten auf 350°. Im Verlauf der Reaktion verwandelte sich die Substanz in ein ziemlich leichtflüssiges, braunes Öl. Die Röhrchen wurden nach dem Abkühlen geöffnet, wobei ein leichter Überdruck festzustellen war, und die Pyrolyseprodukte (14,29 g) im Hochvakuum destilliert. Es wurde eine zwischen 70—120° (0,06 mm) siedende Fraktion (10,92 g) abgetrennt, wobei man das Ölbad bis auf 170° erhitzte.

Zur Abtrennung der ketonischen Pyrolyseprodukte wurde das Destillat in 120 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol gelöst und nach Zugabe von 9 g absolutem Eisessig 1 Stunde mit 9 g *Girard*-Reagens T gekocht. Nach der Entfernung der mit dem Reagens nicht reagierenden Anteile (7,36 g) erhielt man 3,59 g ketonische Pyrolyseprodukte. Durch Wiederholung der Operation konnten weitere 0,44 g Ketone abgetrennt werden.

#### Aufarbeitung der ketonischen Pyrolyseprodukte.

Die so erhaltenen 4,03 g Ketone wurden im Hochvakuum bei 0,05 mm destilliert, wobei man 2 Fraktionen erhielt: Fraktion 1: Sdp. 76—90° 0,73 g; Fraktion 2: Sdp. 95—105° 2,66 g; Rückstand: 0,60 g.

Von der Fraktion 2 wurde ein kleiner Teil zur Analyse destilliert. Das Präparat zeigte mit Tetranitromethan eine zitronengelbe Färbung.

3,792 mg Subst. gaben 10,150 mg CO <sub>2</sub> und 3,292 mg H <sub>2</sub> O			
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> (IX)	Ber. C	72,14	H 9,84% Gef. C 73,05 H 9,71%
C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (X)	Ber. „	72,69	„ 9,15%
[α] <sub>D</sub> = +33° (c = 0,850)			

Es liegt ein Gemisch der Verbindungen IX und X vor.

Katalytische Hydrierung der ketonischen Pyrolyseprodukte (IX und X) zum Oxy-ester XI.

2,33 g Gemisch der Keto-ester [Fraktion 2 vom Sdp. 95—105° (0,05 mm)] wurden mit 300 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator 48 Stunden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Wasserstoff geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Die Gasaufnahme betrug etwa 1,6 Mol., was einem Gehalt von etwa 0,6 Mol. an ungesättigtem Keto-ester im Gemisch entsprechen würde. Man filtrierte vom Platin ab, nahm in Äther auf, entfernte die Essigsäure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und erhielt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 2,31 g hydriertes Produkt, das beim Stehenlassen in wenig Petroläther über Nacht in feinen Nadeln kristallisierte und gegen Tetranitromethan gesättigt war. Das Hydrierungsprodukt wurde fünfmal aus Äther-Petroläther umkristallisiert, wonach der Schmelzpunkt bei 146—147° konstant blieb. Das Analysenpräparat sublimierte man im Hochvakuum bei 130° Blocktemperatur.

3,706 mg Subst. gaben 9,713 mg CO<sub>2</sub> und 3,472 mg H<sub>2</sub>O

4,352 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 4,805 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	71,60	H 10,52	OCH <sub>3</sub> 11,56%
	Gef. „	71,53	„ 10,48	„ 11,42%
[α] <sub>D</sub> = +14° (c = 0,767)				

Es liegt die Verbindung XI vor, welche nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung mit einem früher beim Abbau der Oleanolsäure gewonnenen<sup>1)</sup> Präparat identisch ist.

Oxydation des Oxy-esters XI mit Chromsäure zum Keto-ester IX.

Im Verlaufe von 15 Minuten liess man unter heftigem Rühren zu einer Lösung von 146 mg Oxy-ester in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig eine Lösung von 55 mg Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig zutropfen, was einem Überschuss von 40% an Chromsäure entspricht. Nachdem man das Reaktionsgemisch 5 1/2 Stunden bei 20° stehen gelassen hatte, zerstörte man das überschüssige Oxydationsmittel mit wenigen Tropfen Methanol und arbeitete wie üblich auf. Das rohe Oxydationsprodukt löste man in Petroläther und reinigte es durch Filtrieren durch eine Säule aus 3 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II). Mit 1600 cm<sup>3</sup> Petroläther konnten 121 mg Krystalle vom Smp. 47—48° eluiert werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhielt man feine Nadeln, die bei 49° schmolzen und mit dem entsprechenden, beim Abbau der Oleanolsäure gewonnenen<sup>1)</sup> Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Zur Analyse sublimierte man bei 45° im Hochvakuum.

2,963 mg Subst. gaben 7,830 mg CO <sub>2</sub> und 2,588 mg H <sub>2</sub> O			
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	72,14	H 9,84% Gef. C 72,12 H 9,76%
[α] <sub>D</sub> = +16° (c = 0,647)			

Es liegt IX vor.

Reduktion des Keto-esters IX nach *Wolff-Kishner*.

108 mg Substanz wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und 1 Stunde mit 0,5 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat am Rückfluss gekocht. Dann erhitzte man die Lösung mit Natriumäthylat, das man aus 500 mg Natrium und 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol erhalten hatte, 14 Stunden im Einschlussrohr auf 200°. Das Reaktionsprodukt verdünnte man mit Wasser, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an und nahm die ausfallende Säure in Äther auf.

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger und E. Lederer, Helv. 31, 1750 (1948).*

Mit 2-n. Sodalösung konnten der Ätherlösung 69 mg saure Anteile entzogen werden, die gut aus Äther krystallisierten (Rohschmelzpunkt 121—125°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Pentan erhielt man Nadeln vom Smp. 135—136°, die nach der Mischprobe mit dem entsprechenden, beim Abbau der Oleanolsäure gewonnenen<sup>1)</sup> Präparat identisch sind. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 90° Blocktemperatur sublimiert.

3,654 mg Subst. gaben 10,114 mg CO<sub>2</sub> und 3,601 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,56 H 11,00% Gef. C 75,54 H 11,03%  
 $[\alpha]_D = +12^\circ$  (c = 0,746)

Es liegt die Säure XII vor.

Anilid. 32 mg der Säure XII wurden durch Kochen mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und in absolutem Benzol mit einem Überschuss an Anilin versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung löste man das Produkt in Petroläther-Benzol-Gemisch (3:1) und filtrierte durch die 75fache Menge Aluminiumoxyd (Akt. II). 50 cm<sup>3</sup> des Lösungsmittelgemisches eluierten 32 mg Krystalle. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther erhielt man feine Nadeln vom Smp. 197—197,5°, die nach der Mischprobe mit dem aus Oleanolsäure gewonnenen<sup>1)</sup> Präparat (aus XIII) identisch sind. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,754 mg Subst. gaben 11,078 mg CO<sub>2</sub> und 3,330 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>ON Ber. C 80,46 H 9,97% Gef. C 80,54 H 9,93%

#### Aufarbeitung der nichtketonischen Pyrolyseprodukte.

Nach Abtrennung der ketonischen Produkte mit Hilfe von *Girard*-Reagens T verblieben noch 6,85 g Nichtketone, die man im Hochvakuum in einem *Hickman*-Kolben bei 0,06 mm destillierte und in die folgenden 3 Fraktionen abtrennte: Fraktion 1: Sdp. 50—65° 1,02 g; Fraktion 2: Sdp. 65—75° 3,56 g; Fraktion 3: Sdp. 75—95° 1,61 g; Rückstand 0,60 g.

Ein kleiner Teil der Fraktion 2 wurde zur Analyse nochmals destilliert. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine braungelbe Färbung.

3,938 mg Subst. gaben 11,022 mg CO<sub>2</sub> und 3,908 mg H<sub>2</sub>O

4,624 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*  
 5,432 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (XV) Ber. C 76,14 H 11,18 OCH<sub>3</sub> 12,30%  
 C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (XIV) Ber. C 76,75 „ 10,47 „ 12,39%  
 Gef. „ 76,38 „ 11,10 „ 12,15%  
 $[\alpha]_D = +15^\circ$  (c = 1,380)

Es liegt ein Gemisch der Verbindungen XIV und XV vor.

#### Katalytische Hydrierung der nichtketonischen Pyrolyseprodukte (Gemisch von XIV und XV).

1,366 g der Fraktion 2 [Sdp. 65—75° (0,06 mm)] wurden mit 100 mg vorhydriertem Platinoxid in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 24 Stunden kam die Hydrierung nach Aufnahme von 0,6 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Nach weiteren 12 Stunden filtrierte man vom Platin ab, nahm in Äther auf und arbeitete wie üblich auf. Es wurden so 1,36 g Hydrierungsprodukt erhalten, das gegen Tetranitromethan gesättigt war. Einen kleinen Teil davon destillierte man bei 80—90° Badtemperatur (0,06 mm) zur Analyse.

3,608 mg Subst. gaben 10,073 mg CO<sub>2</sub> und 3,617 mg H<sub>2</sub>O

3,922 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*  
 4,564 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,14 H 11,18 OCH<sub>3</sub> 12,30%  
 Gef. „ 76,18 „ 11,22 „ 12,01%  
 $[\alpha]_D = +11^\circ$  (c = 1,030)

Es liegt der gesättigte Ester XV vor.

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger und E. Lederer, Helv. 31, 1750 (1948).*



Alkalische Verseifung. 1,21 g Substanz XV erhitzte man im Einschlußrohr 6 Stunden mit 60 cm<sup>3</sup> 12,5-proz. alkoholischer Kalilauge auf 130°<sup>1</sup>). Es wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Äther der unverseifte Neutralteil abgetrennt. Nach der Aufarbeitung konnten 880 mg der amorphen Säure XVI gewonnen werden, die weiterverarbeitet wurden.

Anilid XVII. 150 mg der gesättigten Säure kochte man 1½ Stunden lang mit 3 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid unter Rückfluss, entfernte das Thionylchlorid am Vakuum, löste den Rückstand in wenig absolutem Benzol und versetzte mit 1,5 cm<sup>3</sup> Anilin. Nach 6 Stunden arbeitete man wie üblich auf und chromatographierte das erhaltene, rote Öl durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II). 200 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-Mischung (3:2) eluierten 100 mg Krystalle vom Smp. 156–160°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther-Äther erhielt man bei 165° schmelzende Prismen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,700 mg Subst. gaben 10,886 mg CO<sub>2</sub> und 3,240 mg H<sub>2</sub>O

4,466 mg Subst. gaben 0,183 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 734 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>ON Ber. C 80,46 H 9,97 N 4,47%

Gef. „ 80,29 „ 9,80 „ 4,59%

[α]<sub>D</sub> = +14° (c = 0,603)

Dehydrierung der gesättigten Säure XVI mit Selen.

490 mg Substanz wurden während 27 Stunden mit 900 mg Selen in einer kleinen Glaskugel von 2 cm Durchmesser, an die ein etwa 60 cm langes, aufsteigendes Glasrohr angeschmolzen war, auf 330° erhitzt. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, filtrierte die Lösung vom Selen ab und wusch gut mit verdünnter Natronlauge, wobei keine Säuren mehr gefunden wurden. Durch Destillation aus einem Kugelrohr wurden 286 mg grünlichgelbes, leichtflüssiges Destillat erhalten, das unscharf zwischen 105–135° (10 mm) siedete und mit Tetranitromethan eine orangebraune Färbung gab. Das Destillat löste man in Pentan und chromatographierte durch eine Säule aus 28 g Aluminiumoxyd (Akt. I).

Fractionen	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz	Farbreaktion mit TNM
1–2	100 cm <sup>3</sup> Pentan	166 mg Öl	kanariengelb
3–6	400 cm <sup>3</sup> „	7 mg „	braunorange
7–9	125 cm <sup>3</sup> „	3 mg „	„
10–12	150 cm <sup>3</sup> Pae-Bz. (9:1)	64 mg „	dunkelrotbraun
13–16	200 cm <sup>3</sup> „ (3:1)	2 mg „	„
17–18	100 cm <sup>3</sup> Benzol	1 mg „	„
19–21	150 cm <sup>3</sup> Äther	1 mg „	„

Die Fraktionen 1–2 wurden nochmals durch eine Säule von 20 g Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert und ein kleiner Teil der wasserhellen, leichtflüssigen Substanz im Vakuum (11 mm) bei 110–115° Ölbadtemperatur zur Analyse destilliert. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine zitronengelbe Färbung.

3,614 mg Subst. gaben 11,541 mg CO<sub>2</sub> und 4,108 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub> Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,15 H 12,72%

[α]<sub>D</sub> = +29° (c = 2,798) n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4812

Es liegt der ungesättigte Kohlenwasserstoff XVIII (oder Isomere) vor, der mit Trinitrobenzol keine Additionsverbindung bildet.

<sup>1</sup>) Die Verseifung musste unter Druck vorgenommen werden, da nach 14stündigem Kochen am Rückfluss nur 50% des Ausgangsmaterials verseift waren.

Fractionen 10—12. Ein kleiner Teil wurde zur Analyse im Vakuum (11 mm) bei 130—135° Badtemperatur destilliert. Das Präparat gab mit Tetranitromethan die gleiche dunkelrotbraune Färbung wie ein Vergleichspräparat von Sapotalin.

3,509 mg Subst. gaben 11,806 mg CO<sub>2</sub> und 2,609 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> Ber. C 91,71 H 8,29% Gef. C 91,82 H 8,32%

Mit berechneter Menge 1,3,5-Trinitro-benzol versetzt, lieferte der Kohlenwasserstoff aus Feinsprit lange, orange Nadeln, die nach viermaligem Umkrystallisieren bei 145—146° schmolzen und mit Sapotalin-trinitrobenzolat keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben. Das Analysenpräparat wurde 4 Tage im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,796 mg Subst. gaben 8,277 mg CO<sub>2</sub> und 1,518 mg H<sub>2</sub>O

3,178 mg Subst. gaben 0,310 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 730 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 59,53 H 4,47 N 10,96%

Gef. „ 59,50 „ 4,48 „ 10,99%

Mit Styphninsäure lieferte der Kohlenwasserstoff aus Feinsprit gelbe Nadeln, die nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 156—157° schmolzen und mit Sapotalin-styphnat keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (XVIII) mit Selen.

69 mg Substanz wurden mit 150 mg Selen 8 Stunden im Einschlussrohr auf 330° erhitzt, das Produkt in Pentan aufgenommen, vom Selen abfiltriert und durch eine Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert.

Fraktionen	Lösungsmittel	Menge elvierter Substanz	Farbreaktion mit TNM
1—2	100 cm <sup>3</sup> Pentan	44 mg Öl	kanariengelb
3—4	100 cm <sup>3</sup> Pae-Bz. (9:1)	14 mg Öl	dunkelrotbraun

Die Fraktionen 1—2 wurden nach der Farbreaktion mit Tetranitromethan, der spezifischen Drehung und Brechung als Ausgangsmaterial identifiziert.

Fraktionen 3—4. Es liegt das 1,2,7-Trimethyl-naphthalin vor, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe des 1,3,5-Trinitrobenzolats und des Styphnats mit den entsprechenden Additionsverbindungen des Sapotalins identisch gefunden wurde.

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

### Zusammenfassung.

Es wurde die Übereinstimmung der Anordnung von 29 Kohlenstoffatomen, sowie der Konfiguration der Ringe A und B bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin bewiesen. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in der Anordnung einer Methylgruppe im Ringe E, welcher im  $\alpha$ -Amyrin an den Kohlenstoffatomen 19 und 20 je eine Methylgruppe trägt, während sich im  $\beta$ -Amyrin am Kohlenstoffatom 20 bekanntlich zwei Methylgruppen befinden.

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