

tenen Ester quantitativ verseift und das Drehungsvermögen der dabei entstandenen Atrolactinsäure gemessen. Anhand der Überlegungen über den sterischen Verlauf solcher asymmetrischer Synthesen¹⁾ wurden für die angeführten Triterpene und Steroide die Konfigurationen I–III und XII–XV abgeleitet. Daraus folgt, dass die erwähnten Triterpene und Steroide mit 30 Kohlenstoffatomen die gleiche Konfiguration und Konstellation im Ringe A besitzen, wie die Abkömmlinge des Cholestanols-(3 β), dessen absolute Konfiguration mit Hilfe der asymmetrischen Synthese indirekt bestimmt wurde.

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

42. Zur Kenntnis der Triterpene.

177. Mitteilung²⁾.

Zur Gliederzahl des Ringes C der pentacyclischen Triterpene

von H. Ménard und O. Jeger.

(17. XII. 52.)

In einer die Gliederzahl des Ringes C der pentacyclischen Triterpene behandelnden Abhandlung haben A. Meyer, O. Jeger, V. Prelog & L. Ruzicka³⁾ über die Bereitung der isomeren Acetoxy-ketone I⁴⁾ (aus α -Amyrin) und II (aus β -Amyrin) und ihre IR.-Absorptionsspektren berichtet. In diesen in Schwefelkohlenstoff-Lösung aufgenommenen Spektren tritt bei 1736 cm⁻¹ die Valenzschwingung der Keto-Gruppe auf. Ganz ähnliche $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Ketogruppe zeigen viele Ring-D-Ketone der Steroidreihe (vgl. die allgemeine Formel III). Es wurde daraus geschlossen, dass auch in den Verbindungen I und II die Ketogruppe in einem Fünfring enthalten ist.

Diese Interpretation war mit der Annahme verbunden, dass die Valenzschwingung einer Fünfring-Ketogruppe von der Lage des Rin-

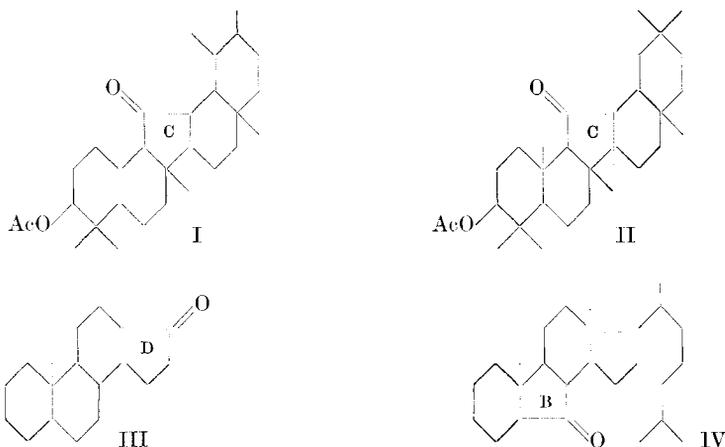
¹⁾ Helv. **36**, 308, 320 (1953).

²⁾ 176. Mitt. Helv. **35**, 2073 (1952).

³⁾ Helv. **34**, 747 (1951).

⁴⁾ Nachdem in einer vorangehenden Arbeit (W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog, Helv. **36**, 325 (1953)) gezeigt werden konnte, dass die Triterpene die gleiche absolute Konfiguration besitzen wie die Steroide, sind wir dazu übergegangen, die Projektionsformeln der Triterpene auf gleiche Art wie diejenigen der Steroide zu schreiben.

ges im Gerüst weitgehend unabhängig ist, d. h. dass aus der Übereinstimmung der Absorptionsbanden der Ketogruppe der Verbindungen I und II mit denjenigen der Ring-D-Ketone der Steroidreihe (III) mit Sicherheit auf die Anwesenheit des 5-Ringes auch bei I und II geschlossen werden darf. Zur Stützung dieser Annahme haben wir die Frequenz der 5-Ring-Keton-Bande im IR.-Spektrum bei einer bekannten Verbindung mit nicht endständigem 5-Ring bestimmt, und zwar bei dem schon von *O. Stange*¹⁾ aus Cholesterin bereiteten Keton IV.



Auch hier liegt die $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1736 cm^{-1} ²⁾, also genau gleich wie bei den früher untersuchten Ketonen I und II. Dadurch erfährt die Beweisführung für die Konstitution dieser Verbindungen eine weitere kräftige Stütze.

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

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

¹⁾ *Z. physiol. Ch.* **218**, 74 (1933).

²⁾ Dieses Spektrum wurde von Hrn. *A. Hübscher* in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen aufgenommen. Der Einfluss der Raumtemperatur wurde an Hand des Wasserspektrums eliminiert.