

unter Wasserstoff geschüttelt. Nachdem 1,65 l Wasserstoff (ber. für 6 Atome) aufgenommen waren, filtrierte man vom Katalysator ab und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Nach Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Wasser entfernte man mittels Äther ölige Verunreinigungen und stellte die wässrige Lösung alkalisch. Die weitere Aufarbeitung ergab 5,3 g Öl, welches in Isopropyläther gelöst 4,2 g Plättchen vom Smp. 74–76° lieferte.

C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N	Ber. C 86,01	H 8,42	N 5,57%
	Gef. „ 85,90	„ 8,51	„ 5,29%

Die Mikroanalysen wurden in unseren Mikroanalytischen Laboratorien unter der Leitung von Dr. H. Gysel durchgeführt.

#### SUMMARY.

A series of new piperidine derivatives substituted in the 2-position has been prepared and tested pharmacologically. Most of these compounds have central stimulating effects, above all the 2-diphenylmethyl-piperidine hydrochloride.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung.

### 249. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

#### Überführung der Chinovasäure in Phyllanthol und Uvaol.

#### Über die Konstitution der Ursolsäure und des Uvaols

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

(12. X. 54.)

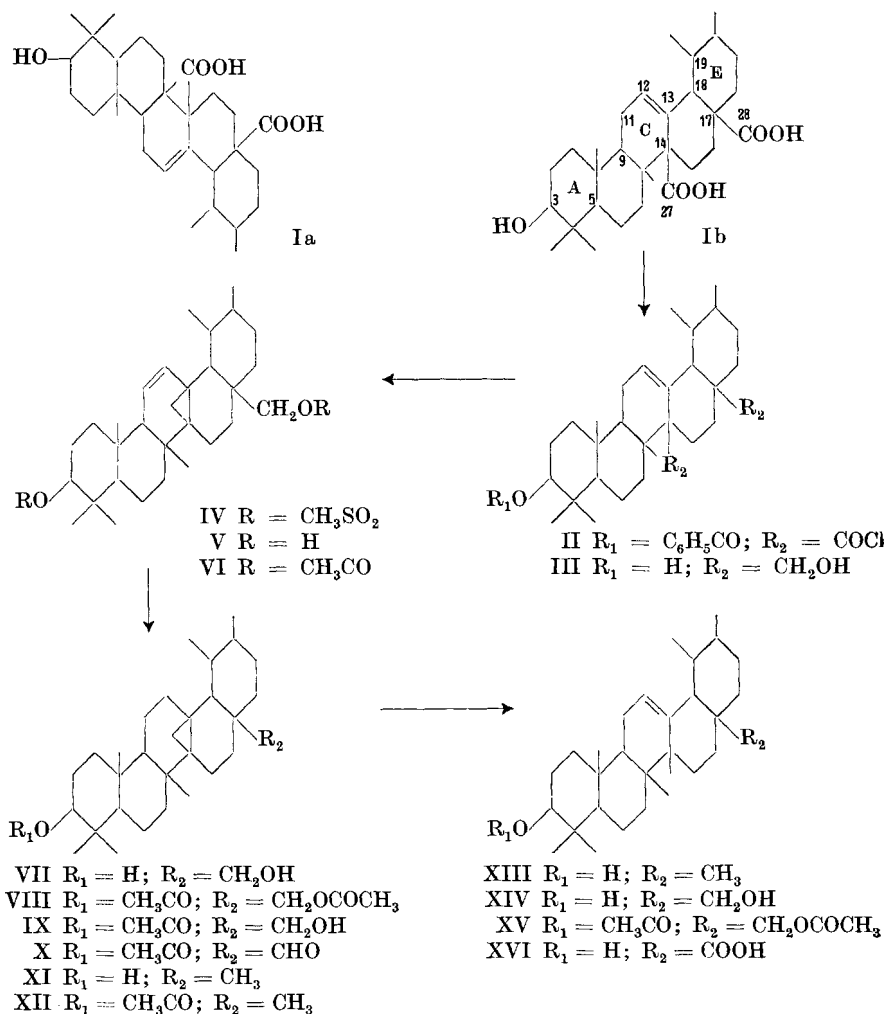
Trotz zahlreicher Versuche war es bisher nicht gelungen, die Chinovasäure (Ia≡Ib)<sup>2)</sup> mit anderen Triterpen-Verbindungen experimentell zu verknüpfen<sup>3)</sup>. Es konnte aber auf Grund von Abbaureaktionen für die Chinovasäure der gleiche Bau des Kohlenstoffgerüsts wie für die Vertreter der  $\alpha$ -Amyrin-Ursolsäure-Gruppe abgeleitet werden<sup>2a)</sup> (vgl. Formel XIII des  $\alpha$ -Amyrins). Die früheren Versuche zur konfigurativen Verknüpfung der Chinovasäure mit dieser Untergruppe der Triterpene blieben erfolglos infolge der überraschend

<sup>1)</sup> 179. Mitt. Helv. **37**, 1553 (1954).

<sup>2)</sup> Zur Konstitution I der Chinovasäure vgl.: a) O. Jeger, Über die Konstitution der Triterpene, in L. Zechmeisters „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“, Bd. VII, S. 69–74, Springer-Verlag, Wien 1950; b) A. Brossi, B. Bischof, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 244 (1951); c) D. H. R. Barton & P. de Mayo, Soc. **1953**, 3111.

<sup>3)</sup> L. Ruzicka & A. Marzer, Helv. **25**, 1561 (1942); L. Ruzicka, S. Szpilfogel & O. Jeger, Helv. **29**, 1520 (1946).

leichten Abspaltbarkeit der in  $\beta, \gamma$ -Stellung zur Doppelbindung stehenden Carboxyl-Gruppe. Diese Verknüpfung ist uns nungelungen unter Benützung des früher beschriebenen<sup>1)</sup>, durch Reduktion des Benzoyl-chinovasäure-dichlorids (II)<sup>2)</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid bereiteten Chinoventriols (III).



Der Bau des Ringes C im Chinoventriol (III) liess vermuten, dass man dieses pentacyclische Triol unter geeigneten Bedingungen zu einem ungesättigten hexacyclischen Diol der Formel V wird

<sup>1)</sup> H. Diener, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **33**, 896 (1950).

<sup>2)</sup> H. Wieland & H. Schlenk, *A.* **539**, 242 (1939).

cyclisieren können<sup>1)</sup>. Ein solcher Ringschluss schien uns wahrscheinlich zu sein, insbesondere nachdem *D. H. R. Barton* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> vor kurzem im hexacyclischen Alkohol Phyllanthol (XI) eine Triterpenverbindung vom  $\alpha$ -Amyrin-Typus gefunden hatten, in der die Kohlenstoffatome 13, 14 und 27 einen Dreiring bilden.

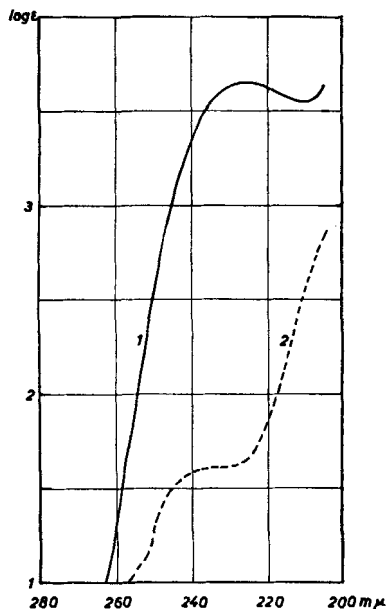


Fig. A<sup>3)</sup>.

Kurve 1: 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursen (VI)

Kurve 2: 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursan (VIII)

*I. M. Klotz*<sup>6)</sup> eine Andeutung eines solchen Maximums bei 210 m $\mu$  fand. Im IR.-Absorptionsspektrum des Diacetats VI (Fig. B, Kurve 1) findet man bei 1742 und 1242 cm<sup>-1</sup> die Banden der Acetat-Reste und bei 1632 sowie 678 (752 ?) cm<sup>-1</sup> die Banden der cis-Äthylenbindung. Auf den Dreiring könnte man schliesslich die bei 996 cm<sup>-1</sup> auftretende,

Zur Prüfung der geäusserten Vermutung wurde das Chinoventriol bei milden Bedingungen mit Methansulfchlorid und Pyridin behandelt. Unter Wasserabspaltung und Cyclisierung im Ringe C entstand dabei in über 80-proz. Ausbeute ein kristallines Dimesylyat C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, für welches auf Grund der nachfolgend beschriebenen Umwandlung in Phyllanthol die Konstitutionsformel IV eines 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Dimesyloxy-ursens<sup>4)</sup> folgt. Die Reduktion dieses Dimesylyats mit Lithiumaluminiumhydrid führte in einer einheitlich verlaufenden Umsetzung zum 3 $\beta$ ,28-Diol V, das sich schliesslich mit Acetanhydrid-Pyridin zum 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursen (VI) acetylieren liess. Dieses Derivat zeigte im UV. (Fig. A, Kurve 1) ein scharfes und gut ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 224 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,64, dessen Lage um ca. 15 m $\mu$  längerwelliger erscheint als diejenige von 3,5-cyclo- $\Delta^6$ -Cholesten<sup>5)</sup>, für welches

<sup>1)</sup> In dieser Richtung wurden Vorarbeiten von Dr. *H. Diener* ausgeführt, der sie jedoch aus äusseren Gründen abbrechen musste.

<sup>2)</sup> *D. H. R. Barton & P. de Mayo*, Soc. **1953**, 2178; *D. H. R. Barton, J. E. Page & E. W. Warnhoff*, Soc. **1954**, 2715. Vgl. ferner *K. B. Alberman & F. B. Kipping*, Soc. **1951**, 2296.

<sup>3)</sup> Die UV.-Absorptionsspektren wurden von Herrn Dr. *P. Zoller*, Organ.-Chem. Anstalt der Universität Basel, mit einem *Unicam*-Spectrometer in Alkohol aufgenommen. Prof. *C. A. Grob* und Dr. *P. Zoller* sei hier für die freundliche Hilfe bestens gedankt.

<sup>4)</sup> Zur Bezeichnung 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Dimesyloxy-ursen (IV) vgl. die Vorschläge der „CIBA-Konferenz zur Nomenklatur der Steroide“, Helv. **34**, 1680 (1951).

<sup>5)</sup> *B. Riegel, G. P. Hager & B. L. Zenitz*, Am. Soc. **68**, 2562 (1946).

<sup>6)</sup> Am. Soc. **66**, 88 (1944).

mittelstarke, jedoch scharf ausgeprägte Bande zurückführen<sup>1)</sup>; eine solche Zuteilung ist jedoch nur mit Vorbehalt möglich.

Bei der katalytischen Hydrierung des ungesättigten, hexacyclischen Diols V wurde sehr schnell 1 Mol Wasserstoff verbraucht,

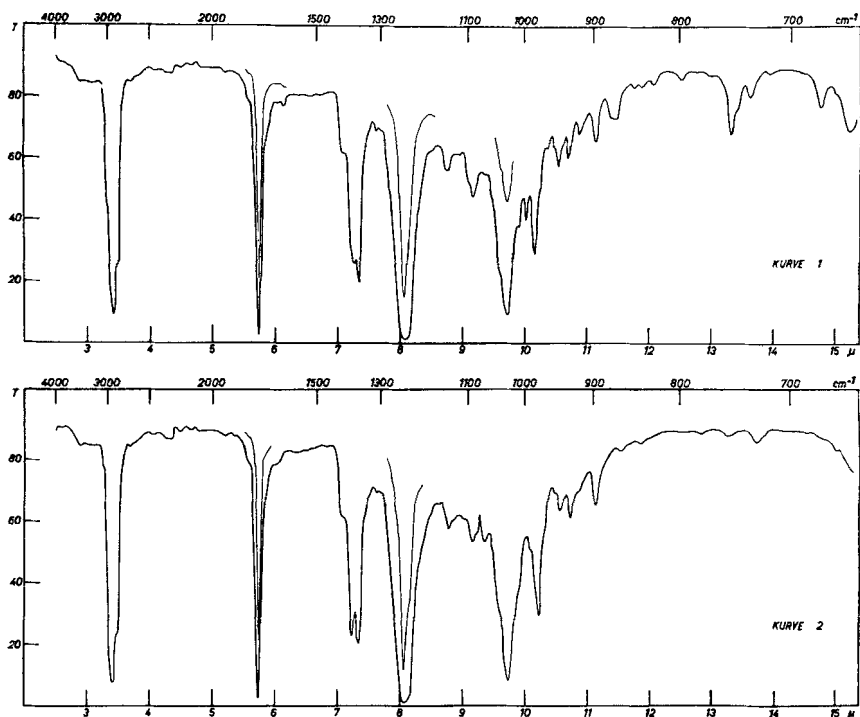


Fig. B<sup>2)</sup>.

Kurve 1: 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursen (VI)

Kurve 2: 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursan (VIII)

wonach die Hydrierung zum Stillstand kam. Das erhaltene 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Dioxy-ursan (VII) und sein Diacetat VIII zeigten mit Tetranitromethan eine schwache, zitronengelbe Färbung, die durch den Dreiring verursacht wird<sup>3)</sup>. Die milde alkalische Hydrolyse des Diacetats VIII führte zum 3 $\beta$ -Monoacetat IX, welches mit Chrom(VI)-oxyd bei Zimmertemperatur zum 13,27-cyclo-3 $\beta$ -Acetoxy-28-oxo-ursan (X) oxydiert wurde. Die Reduktion der letzteren Verbindung nach *Wolff-Kishner* ergab endlich den bekannten hexacyclischen

<sup>1)</sup> Vgl. *M. L. Josien, N. Fuson & A. S. Cary, Am. Soc.* **73**, 4445 (1951); vgl. auch *D. H. R. Barton, Soc.* **1951**, 1444.

<sup>2)</sup> Die beiden IR.-Absorptionsspektren wurden in Schwefelkohlenstofflösung mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel sowie Herrn Dr. *E. Ganz* danken wir für die Aufnahme dieser Spektren.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu *D. H. R. Barton, Soc.* **1951**, 1444.

Alkohol Phyllanthol (XI)<sup>1)</sup>. Das auf diese Weise aus der Chinovasäure (I) gewonnene Präparat war nach Smp., Mischprobe, spezifischer Drehung und auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums mit einer aus der Wurzelrinde von *Phyllanthus Engleri Pax* isolierten, von Prof. *D. H. R. Barton*, Birkbeck College, London, freundlicherweise zur Verfügung gestellten Vergleichsprobe identisch.

Da das Phyllanthol (XI) bei der Aufspaltung des Dreiringes  $\alpha$ -Amyrin (XIII) lieferte<sup>2)</sup>, ist nun durch die Umwandlung der Chinovasäure in Phyllanthol der eindeutige Beweis erbracht worden, dass in dieser zweibasischen Triterpensäure tatsächlich ein weiterer Vertreter der  $\alpha$ -Amyrin-Ursolsäure-Gruppe vorliegt. Die Konstitutionsaufklärung dieses von *Pelletier & Caventou*<sup>3)</sup> im Jahre 1821 aus der Chinarinde isolierten Naturstoffes gelangte somit zu einem erfolgreichen Abschluss. Lediglich die Konfiguration der Ringe D/E der Chinovasäure ist ebenso wie die des  $\alpha$ -Amyrins noch nicht völlig geklärt; auf dieses Problem werden wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen<sup>4)</sup>.

Es ist uns ferner gelungen, die Chinovasäure mit zwei weiteren Vertretern der  $\alpha$ -Amyrin-Ursolsäure-Gruppe in Beziehung zu bringen. Bei der Behandlung des 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Dioxy-ursans (VII) mit Salzsäure konnten wir das Diol Uvaol (XIV) erhalten, welches von *Huzii & Osumi*<sup>5)</sup> zuerst aus Blättern von *Arctostaphylos uva ursi Sprengel* isoliert und dann auch durch Reduktion<sup>6)</sup> der Ursolsäure (XVI) bereitet werden konnte. Schon vorher war die Ursolsäure in  $\alpha$ -Amyrin umgewandelt worden<sup>7)</sup>. Die Lage der Oxymethyl-Gruppe beim Uvaol und der Carboxyl-Gruppe bei der Ursolsäure war aber noch nicht völlig geklärt; es standen dafür die Kohlenstoffatome 17 bzw. 19 zur Diskussion<sup>8)</sup>. Da für die Carboxyl-Gruppen der Chinovasäure die Haftstellen 14 und 17 feststehen<sup>9)</sup>, so folgt eindeutig die Stellung 17 für die Oxymethyl-Gruppe beim Uvaol (XIV) bzw. für die Carboxyl-Gruppe der Ursolsäure (XVI).

Abschliessend sei noch hervorgehoben, dass der Cyclisierung des Chinoventriols (III) zur Verbindung IV eine erhebliche theoretische Bedeutung zukommen dürfte. Die Doppelbindung des Chinoventriols spielt dabei die Rolle einer reaktivierenden Nachbargruppe (neighbouring group), indem sie die glatte Abspaltung des  $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$  bedingt.

<sup>1)</sup> *K. B. Alberman & F. B. Kipping*, Soc. **1951**, 2296.

<sup>2)</sup> *D. H. R. Barton & P. de Mayo*, Soc. **1953**, 2178.

<sup>3)</sup> *J. Pharm.* (2) **7**, 112 (1821).

<sup>4)</sup> Es ist in Betracht zu ziehen, dass die beiden Carboxyl-Gruppen  $\alpha$ -Konfiguration und die Ringe D/E cis-Verknüpfung aufweisen.

<sup>5)</sup> *K. Huzii & S. Osumi*, *J. pharm. Soc. Japan*, **59**, 176 (1939); **60**, 178 (1940).

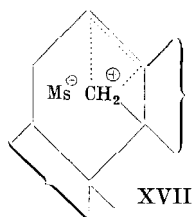
<sup>6)</sup> Vgl. auch *J. E. Orr*, *L. M. Parks*, *M. F. W. Dunker & A. H. Ubl*, *J. Amer. Pharm. Assoc.* **34**, 39 (1945).

<sup>7)</sup> *J. A. Goodson*, Soc. **1938**, 999.

<sup>8)</sup> Vgl. *J. Dreiding*, *O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **33**, 1325 (1950).

<sup>9)</sup> Siehe Anm. 2, Seite 2145.

Der Reaktionsmechanismus dieser Cyclisierung lässt sich noch nicht genau angeben, dürfte aber analog demjenigen sein, der für die Umwandlungen des Cholesterin-tosylats abgeleitet wurde<sup>1)</sup>. Man kann jedoch heute schon die Meinung vertreten, dass die Stabilisierung des Übergangszustandes XVII zum Dreiring – nicht aber zum formell gleichfalls in Betracht kommenden Vierring – durch die günstigere Konstellation des Sechsrings C im Endprodukt (IV) bedingt wird. Ähnliche auf der Konstellationsanalyse beruhende Überlegungen wurden kürzlich für die Öffnung und Schliessung der Äthylenoxyd-Ringe bei Cyclohexanderivaten angestellt<sup>2)</sup>.

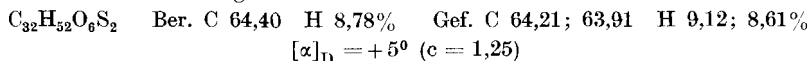


Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

13,27-cyclo- $\Delta^{11-3\beta}$ ,28-Dimesyloxy-ursen (IV). Eine Lösung von 10 g Chinoventriol (III)<sup>4)</sup> in 50 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin wurde bei 0° mit 15 cm<sup>3</sup> Methansulfochlorid versetzt und hierauf 5 Min. unter Eiskühlung und 2½ Std. bei 20° stengelassen. Dann wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Benzol verdünnt und 150 g fein zerhacktes Eis auf einmal zugefügt. Nach einigem Stehen wurde das Gemisch zur völligen Zersetzung des überschüssigen Säurechlorids 30 Min. bei Zimmertemperatur kräftig umgerührt, worauf durch Extrahieren mit Benzol und Waschen mit verd. Salzsäure und Natriumcarbonatlösung aufgearbeitet wurde. Das Benzol wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand (13 g) aus Äther unter Zusatz von Hexan kristallisiert. Es wurden 9,9 g Kristalle vom Smp. 135–136° (Zers.) erhalten, welche mit Tetranitromethan eine orangegelbe Färbung aufwiesen. Die Mutterlauge schied beim Eindünsten weitere Kristallmengen aus.

Zur Analyse wurde eine Probe der Substanz an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) adsorbiert und die Petroläther-Benzol-(1:1)-Eluate fünfmal aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert. Die zwei Tage im Hochvakuum bei 65° getrockneten feinen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 136°.



13,27-cyclo- $\Delta^{11-3\beta}$ ,28-Dioxy-ursen (V). 2,2 g des obigen Dimesylats IV wurden in 110 cm<sup>3</sup> abs. Dioxan gelöst und mit 1,1 g Lithiumaluminiumhydrid 3 Std. am Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 1,7 g farbloses Produkt erhalten, welches aus Methanol in feinen Nadeln (1,5 g) vom Smp. 200–205° kristallisierte.

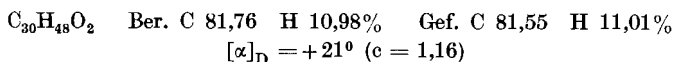
<sup>1)</sup> *S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg & G. C. Robinson*, Chem. u. Ind. **1954**, 664.

<sup>2)</sup> *R. C. Cookson*, Chem. u. Ind. **1954**, 223; *S. J. Angyal*, Chem. u. Ind. **1954**, 1230.

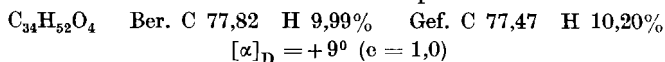
<sup>3)</sup> Sämtliche Smp. sind korrigiert und wurden in einer evakuierten Kapillare bestimmt. Die spezifischen Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge in Chloroformlösung bestimmt.

<sup>4)</sup> *Helv.* **33**, 896 (1950).

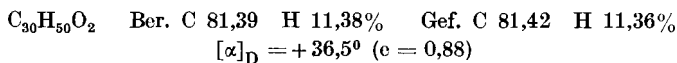
Das an 45 g neutralem Aluminiumoxyd der Akt. II gereinigte, mit Benzol-Äther (1:1) und Äther eluierte Produkt schmolz bei 230°. Eine Probe wurde ein zweites Mal chromatographiert und dreimal aus Methanol umkristallisiert. Nach 3tägiger Trocknung im Hochvakuum bei 100° schmolz das Präparat bei 237–239° und wies eine beige-gelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan auf.



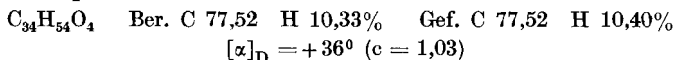
Das Diacetat VI wurde in üblicher Weise durch Acetylieren des Diols V mit Pyridin-Acetanhydrid erhalten. Es kristallisierte aus Hexan langsam in grossen Tafeln und wurde zur Analyse dreimal aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Nach 50 Std. Trocknen im Hochvakuum bei 70° schmolz das Präparat bei 167–169°.



13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Dioxy-ursan (VII). 500 mg 13,27-cyclo- $\Delta^{11}$ -3 $\beta$ ,28-Dioxyursan (V) wurden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit Platinkatalysator (aus 250 mg Platindioxyd) hydriert. Nach einer Std. war die theoretische Wasserstoffmenge verbraucht (90% schon nach 20 Min.) und die Aufnahme kam zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Zur Analyse wurde ein Teil des kristallinen Rückstandes (Smp. 230°) viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und 50 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Das Produkt schmolz bei 233–234° und wies lediglich eine schwache Farbreaktion mit Tetranitromethan auf.

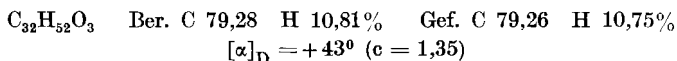


Das auf übliche Weise bereitete Diacetat VIII zeigte nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol und 50stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° den Smp. 183–184°. Farbreaktion mit Tetranitromethan schwach gelblich.



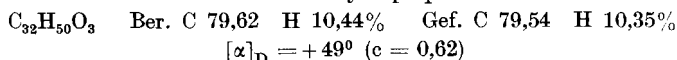
13,27-cyclo-3 $\beta$ -Acetoxy-28-oxy-ursan (IX). 2,95 g 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Diacetoxy-ursan (VIII) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid und 10 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol gelöst und mit 13,5 cm<sup>3</sup> 0,5-n. äthanolischer Kalilauge versetzt. Die Lösung liess man 36 Std. bei 20° stehen, wonach in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Das kristalline Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 90 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) aufgetrennt. Petroläther-Benzol-Gemische (4:1 und 1:1) eluierten 220 mg unverändertes Ausgangsmaterial. Mit Benzol konnten 750 mg eines einheitlichen, spontan kristallisierenden Produktes eluiert werden. Benzol-Äther-Gemische (9:1) lieferten Mischfraktionen (590 mg), während der Rest (1,1 g) mit Benzol-Äther (1:1) und Äther eluiert wurde und aus vollständig verseiftem Ausgangsmaterial (Smp. um 230°) bestand.

Eine Probe des Benzol-Eluates wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Aceton gereinigt und zur Analyse im Hochvakuum bei 200° sublimiert. Smp. 283°.

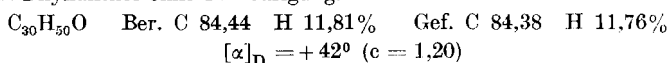


13,27-cyclo-3 $\beta$ -Acetoxy-28-oxo-ursan (X). 104 mg 13,27-cyclo-3 $\beta$ -Acetoxy-28-oxy-ursan (IX) wurden in 40 cm<sup>3</sup> chromsäurebeständigem Eisessig und 4 cm<sup>3</sup> reinem (über Phosphorpentoxyd destilliertem) Chloroform gelöst und nach Zugabe von 6 cm<sup>3</sup> Wasser mit 1,15 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Chrom(VI)-oxyd in Eisessig versetzt, welche 27 mg aktiven Sauerstoff/cm<sup>3</sup> enthielt. Nach 2½ Std. Stehen bei 20° wurde der Chromsäureüberschuss durch Zugabe von Methanol zerstört und der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Neutralteil (100%) aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Die so erhaltenen Nadeln schmolzen bei 238–240°. Eine Probe der Verbindung wurde chromato-

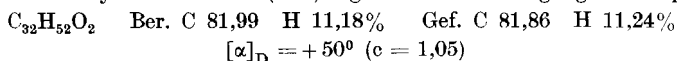
graphisch gereinigt und dreimal wie oben umkristallisiert. Nach 48stündiger Trocknung im Hochvakuum bei 100° schmolz das Analysenpräparat scharf bei 242°.



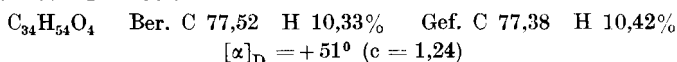
Phyllanthol (13,27-cyclo-3 $\beta$ -Oxy-ursan) (XI). 72 mg 13,27-cyclo-3 $\beta$ -Acetoxy-28-oxo-ursan (X) wurden mit 7 cm<sup>3</sup> Äthanol, 1 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und 530 mg Natriumäthylat im geschlossenen Rohr 16 Std. auf 180° erhitzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene kristalline Rohprodukt (Smp. 217–219°) lieferte nach chromatographischer Reinigung 45 mg aus Methanol watteartig kristallisierendes Produkt vom Smp. 229–230°. Zur Analyse wurde das Präparat weitere drei Male umkristallisiert und im Hochvakuum 48 Std. bei 100° getrocknet. Smp. 229–230°. Misch-Smp. mit natürlichem Phyllanthol ohne Erniedrigung.



Das durch Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid bei Zimmertemperatur bereitete Acetat XII zeigte nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol und 50stündiger Hochvakuumtrocknung bei 100° den Smp. 266–268°. Die Mischprobe mit natürlichem Phyllanthol-acetat (XII) ergab keine Erniedrigung des Smp.

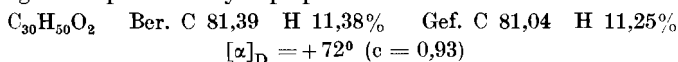


Uvaol (XIV). 120 mg 13,27-cyclo-3 $\beta$ ,28-Dioxy-ursan (VII) wurden in 24 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 3,8 cm<sup>3</sup> reiner konz. Salzsäure eine Stunde am Rückfluss gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene, nicht kristallisierende Rohprodukt wurde in Pyridin-Acetanhydrid acetyliert, das erhaltene kristalline Acetylierungsprodukt viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und 16 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Die Substanz wies eine hellgelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan auf und schmolz bei 148–150°.



Es liegt das Uvaol-diacetat (XV) vor, welches nach Smp. und Mischschmelzpunkt mit einem durch Reduktion der Ursolsäure (XVI) mit Lithiumaluminiumhydrid und Nachacetylierung erhaltenen Präparat identifiziert wurde.

Das durch Verseifung des obigen Diacetats XV mit 2-n. methanolischer Kalilauge am Rückfluss bereitete Uvaol (XIV) schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol bei 222–224° und ergab, gemischt mit einer Vergleichsprobe, keine Erniedrigung des Smp. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.



Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

#### SUMMARY.

1. By conversion of the pentacyclic triterpene quinovic acid into the hexacyclic alcohol phyllanthol it has been confirmed that quinovic acid belongs to the  $\alpha$ -amyrin-ursolic acid type of the triterpenes.

2. Quinovic acid has also been converted into uvaol. This result proves that the hydroxymethyl group in uvaol and the carboxyl group in ursolic acid are attached to C-17.

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