

253. Zur Kenntnis der Triterpene.

181. Mitteilung¹⁾.

Über Umlagerungen im Ring C der Ursolsäure

von D. Arigoni²⁾, H. Bosshard, J. Dreiding und O. Jeger.

(13. X. 54.)

In der 154. Mitteilung dieser Reihe haben *J. Dreiding, O. Jeger & L. Ruzicka*³⁾ die Überführung der Ursolsäure (I)⁴⁾ in den Δ^9 -3 β -Acetoxy-12-oxo-ursen-28-säure-methylester (II)⁵⁾ beschrieben. In der erwähnten Arbeit wurde auch über die Oxydation von II mit Selen-dioxyd berichtet, die zu einem Gemisch von zwei isomeren, α , β -ungesättigten Acetoxy-keto-lactonen $C_{32}H_{46}O_5$ führte. Für diese sind die Konstitutionsformeln III und V zur Diskussion gestellt worden, wobei angenommen wurde, dass das Isomere III, welches das Hauptprodukt dieser Oxydation darstellt, unter Wanderung des Methyls 27 von der Stellung 14 an die Ringverknüpfungsstelle 13 entsteht. Dass diese Annahme richtig ist, beweist zunächst das IR.-Absorptionsspektrum⁶⁾ des α , β -ungesättigten Oxy-keto-lactons IV (Fig. A, Kurve 2), welches bei der milden, alkalischen Hydrolyse von III entsteht. Darin tritt neben den Banden bei 1672 und 1618 cm^{-1} , die der α , β -ungesättigten Keto-Gruppe entsprechen, eine starke Bande bei 1736 cm^{-1} auf, die auf die δ -Lacton-Gruppierung zurückgeführt werden muss⁷⁾. In Übereinstimmung damit und mit unserer Annahme über die Konstitution der beiden Isomeren III und V findet man dagegen im IR.-Absorptionsspektrum der letzteren Verbindung (Fig. A, Kurve 3), neben Banden bei 1724 (Acetat) und 1672/1605 (Dublett der α , β -ungesättigten Carbonyl-Gruppierung) erwartungsgemäss ein neues, sehr starkes Maximum bei 1767 cm^{-1} , welches der γ -Lacton-Gruppe zuzuordnen ist.

¹⁾ 180. Mitt., *Helv.* **37**, 2145 (1954).

²⁾ Die Beteiligung dieses Autors war ermöglicht durch die Gewährung eines Stipendiums des *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

³⁾ *Helv.* **33**, 1325 (1950).

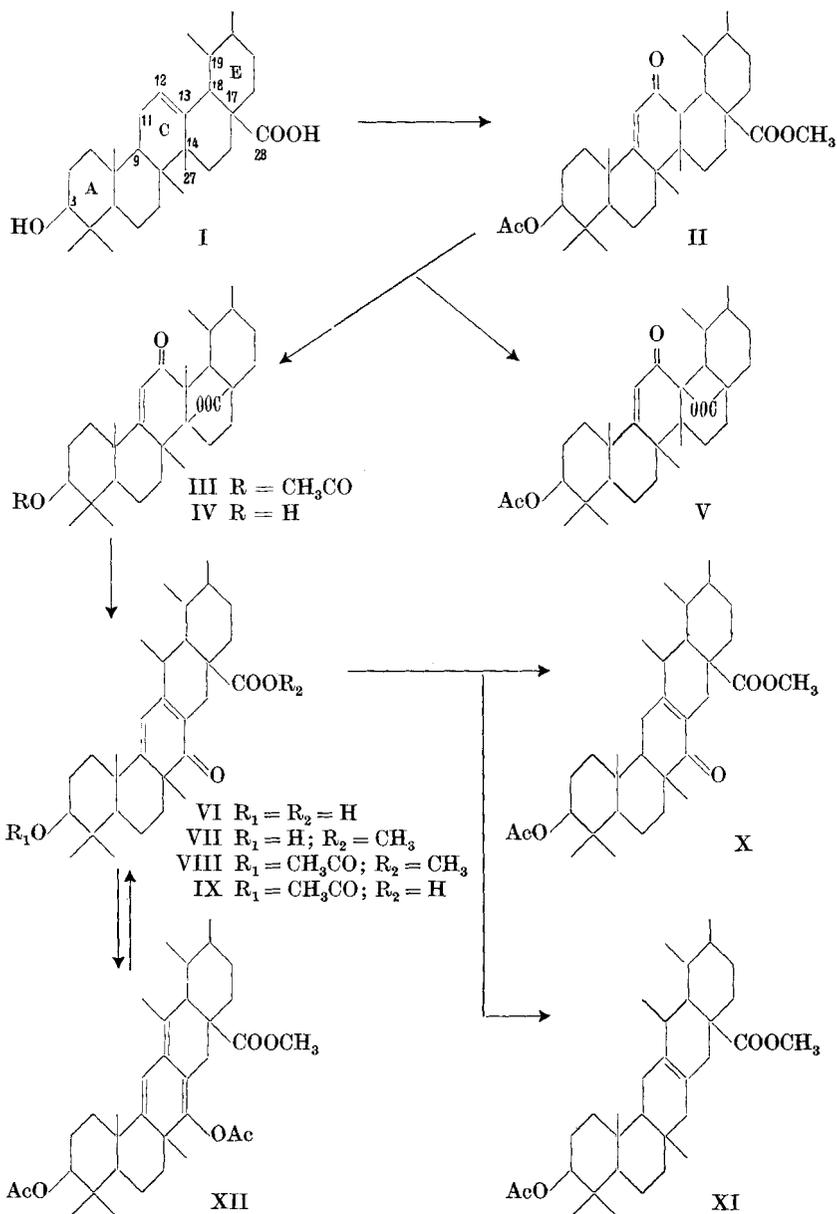
⁴⁾ Zur Konstitution I der Ursolsäure vgl. *A. Zürcher, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **37**, 000 (1954).

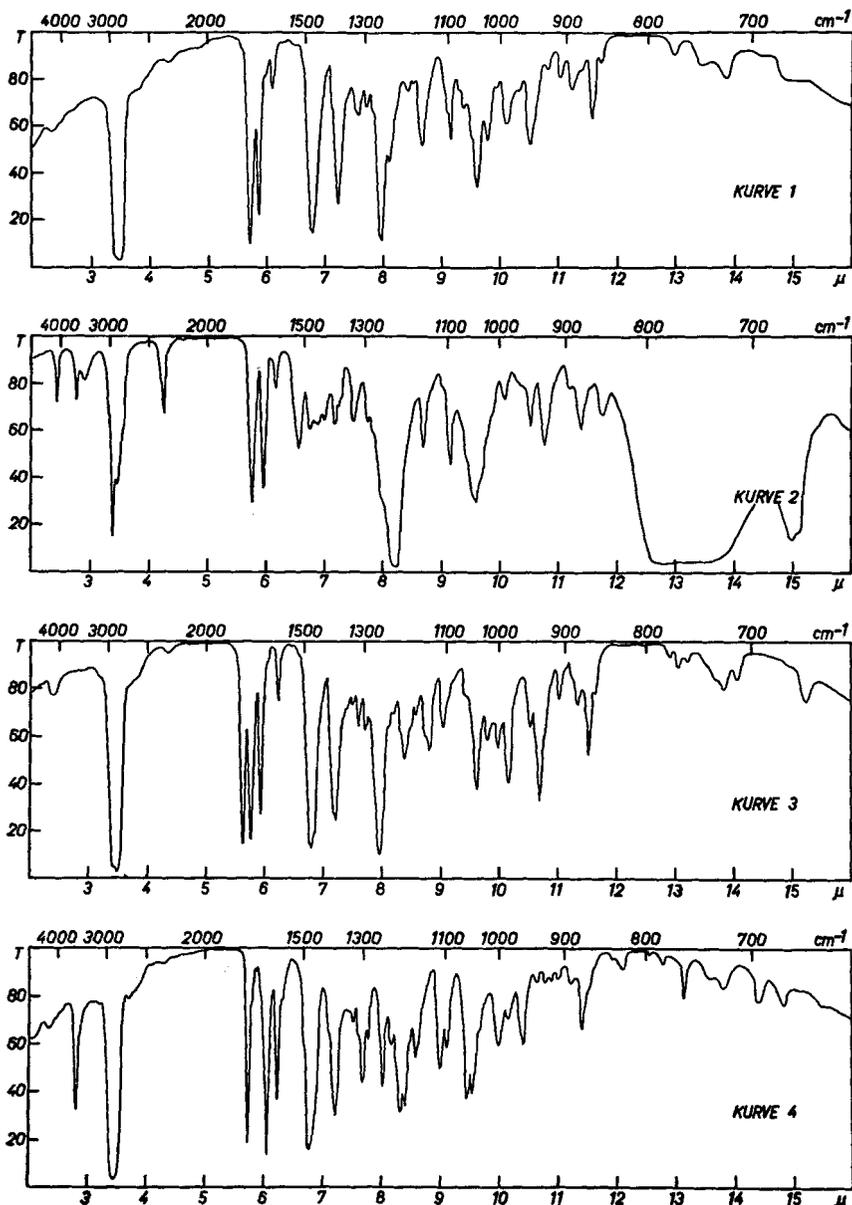
⁵⁾ In *Helv.* **33**, 1325 (1950), wurde die Verbindung II als $\Delta^{10,11}$ -2-Acetoxy-12-oxo-ursen-28-säure-methylester bezeichnet. Die Bezeichnung von II wurde jetzt gemäss der neuen, für pentacyclische Triterpene verwendeten Nomenklatur (vgl. *Soc.* **1953**, 3024) geändert.

⁶⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn *A. Hübscher* mit einem *Baird*-, „double-beam“-Spektrographen aufgenommen.

⁷⁾ Im IR.-Spektrum des Acetoxy-keto-lactons III (Fig. A, Kurve 1) deckt sich die Bande der δ -Lacton-Gruppierung mit jener des Acetat-Restes (1736 cm^{-1}).

Die Lacton-Gruppe des α, β -ungesättigten Keto-lactons III haftet nach diesen Befunden am Kohlenstoffatom 14, welches zum Carbonyl C-12 β -ständig ist. Es konnte daher erwartet werden, dass diese Verbindung einer Spaltung unterzogen werden kann, die als Umkehrung einer Aldolkondensation anzusehen ist. Tatsächlich führte eine unter energischen Bedingungen ausgeführte Hydrolyse von III



Fig. A¹).

Kurve 1: α,β -ungesättigtes Acetoxy-keto-lacton III

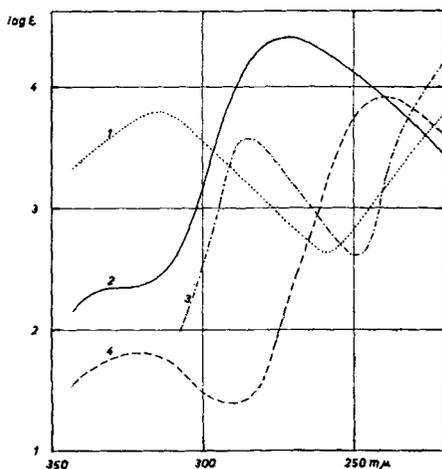
Kurve 2: α,β -ungesättigtes Oxy-keto-lacton IV

Kurve 3: α,β -ungesättigtes Acetoxy-keto-lacton V

Kurve 4: Oxy-methylester $C_{31}H_{46}O_4$ (VII)

¹) Die Kurven 1, 3 und 4 wurden in Nujol-Paste, die Kurve 2 in Chloroform-Lösung aufgenommen.

nicht nur zur Verseifung der Lacton- und der Acetat-Gruppierung, sondern auch zu einer tiefgreifenden Änderung des pentacyclischen Ringsystems. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich in guter Ausbeute eine Oxysäure $C_{30}H_{44}O_4$ (VI) isolieren, welche gleich wie ihre Derivate VII, VIII und IX eine gelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan zeigt. Im UV.-Absorptionsspektrum weisen diese Verbindungen ein breites Maximum bei $315 m\mu$, $\log \epsilon = 3,80$ auf (Fig. B, Kurve 1). Im IR.-Absorptionsspektrum des Oxy-methylesters VII findet man sehr starke Banden bei $3550 cm^{-1}$ (Hydroxyl), $1718 cm^{-1}$ (Carbomethoxy-Gruppe) und ein Dublett bei $1634/1600 cm^{-1}$, dessen Auftreten auf das Vorliegen einer Carbonyl-Gruppe und mindestens einer mit dieser konjugierten Doppelbindung hinweist (Fig. A, Kurve 4).

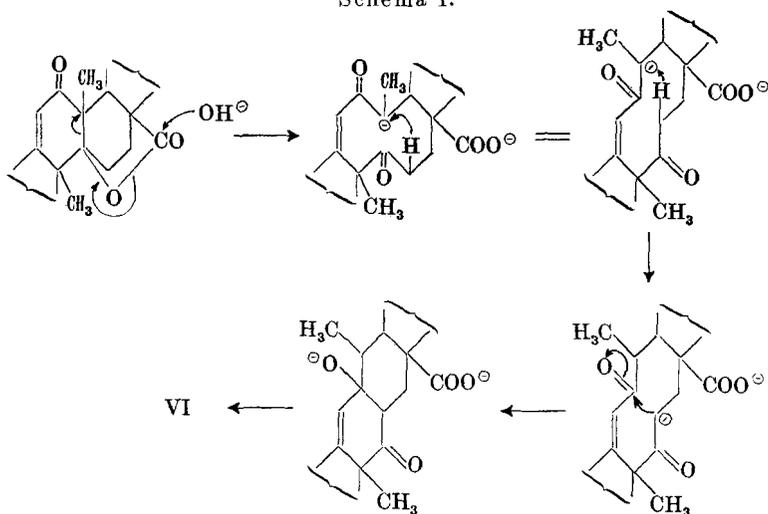
Fig. B¹).Kurve 1: Oxysäure $C_{30}H_{44}O_4$ (VI)Kurve 2: Enolacetat $C_{35}H_{50}O_6$ (XII)Kurve 3: Phenolischer Methylester $C_{31}H_{46}O_4$ (XIII—XVI)Kurve 4: α -Glykol $C_{33}H_{50}O_7$ (XVIII)

Eine erste Auskunft über die Zahl der im Gerüst der Verbindungen VI—IX vorhandenen Doppelbindungen gab die Hydrierung des Acetyl-methylesters VIII. Mit Platinoxid in Eisessiglösung erhält man als Hauptprodukt eine gegen Tetranitromethan gesättigte Verbindung $C_{33}H_{50}O_5$, welche im UV.-Absorptionsspektrum ein für stark substituierte α, β -ungesättigte Ketone charakteristisches Absorptionsmaximum bei $250 m\mu$, $\log \epsilon = 4,08$ aufweist. Als Nebenprodukt der Hydrierung entsteht unter reduktiver Entfernung des Keton-Sauerstoffs eine einfach ungesättigte Verbindung $C_{33}H_{52}O_4$. Aus diesen Ergebnissen folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Oxysäure VI ein pentacyclisches Skelett besitzt, und dass ihre unge-

¹) Sämtliche Kurven wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

sättigte Gruppierung, die zu dem erwähnten UV.-Absorptionsmaximum bei $315\text{ m}\mu$ Anlass gibt, lediglich aus dem Keton-Carbonyl und zwei Doppelbindungen zusammengesetzt ist. Die Lage dieses Maximums spricht dafür, dass sich die Keto-Gruppe und die beiden Doppelbindungen im gleichen Ringe befinden¹⁾. Die Entstehung dieser Gruppierung bei der Hydrolyse des Lactons III dürfte nach dem im Schema 1 zur Diskussion gestellten Mechanismus vor sich gehen:

Schema 1.



Für das Hydrierungsprodukt $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5$ folgt danach Formel X und für die Verbindung $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$ Formel XI (oder Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung).

Beim Erhitzen des Acetyl-methylesters VIII mit Acetanhydrid-Eisessig entsteht ein Enolacetat $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_6$ (XII), das bei der milden alkalischen Hydrolyse unter Verlust der beiden Acetat-Reste und Rückbildung der ursprünglichen Dienon-Gruppierung in den Oxy-methylester VII übergeht. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung XII (Fig. C, Kurve 1) findet man neben den bei 1733 cm^{-1} auftretenden, zusammenfallenden $\nu(\text{CO})$ -Banden der Carbomethoxy-Gruppe und des 3β -Acetats erwartungsgemäss die charakteristischen Absorptionen einer Enolacetat-Gruppierung bei 1761 und $1222/1215\text{ cm}^{-1}$. Die Verbindung XII weist im UV. ein Absorptionsmaximum bei $270\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,4$, auf (Fig. B, Kurve 2). Dieses Maximum ist typisch für das System gekreuzter Doppelbindungen, das in der Formel XII enthalten ist, während einer analogen Ver-

¹⁾ Für das Vorliegen einer homoanularen Dienon-Gruppierung liefern übrigens die auf Seite 2178—2179 besprochenen Abbaureaktionen des Acetyl-methylesters VIII zusätzliche Beweise.

bindung mit 3 linear angeordneten konjugierten Doppelbindungen ein Maximum bei ca. $300\text{ m}\mu$ zukommen müsste.

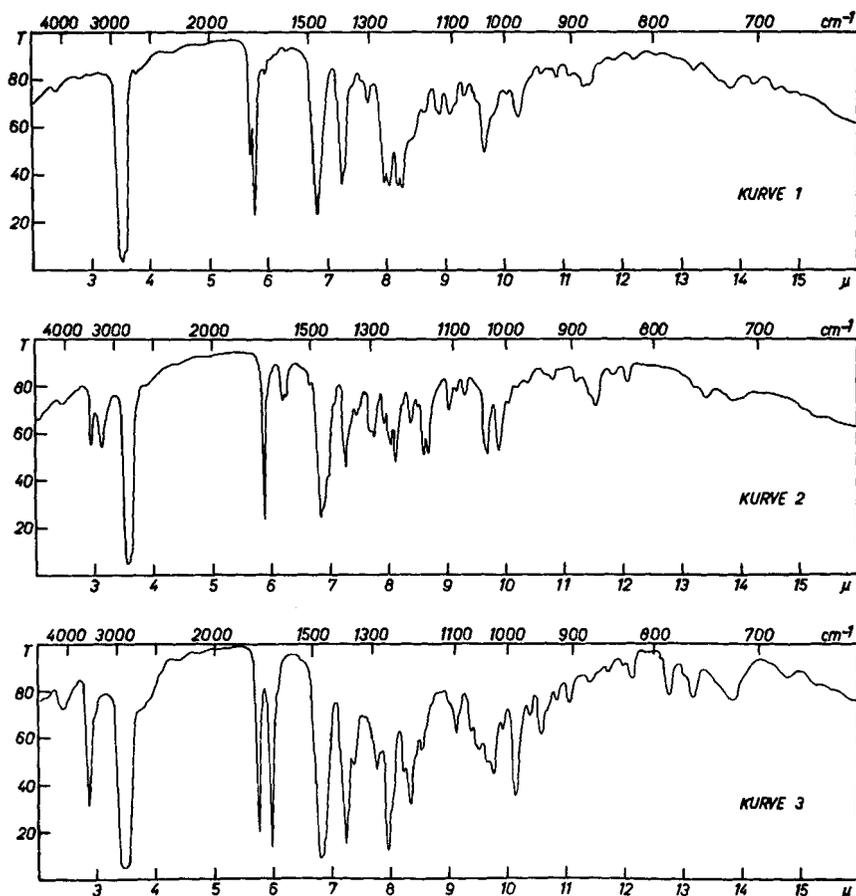


Fig. C¹).

Kurve 1: Enolacetat $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_8$ (XII)

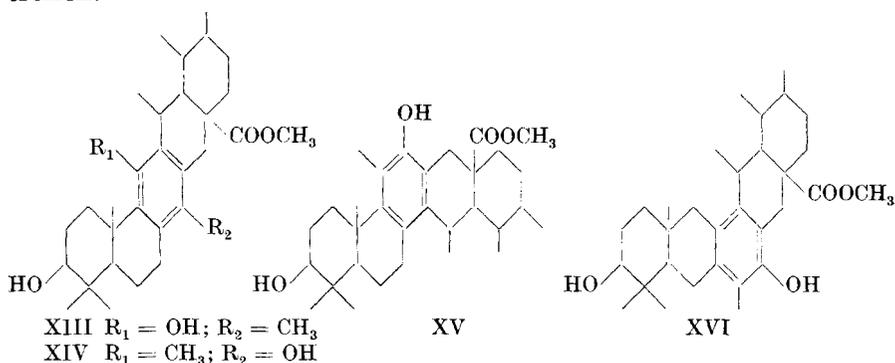
Kurve 2: Phenolischer Methylester $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (XIII—XVI)

Kurve 3: α -Glykol $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_7$ (XVIII)

Im Schlussteil dieser Abhandlung werden zusätzliche Stützen dafür besprochen, dass sämtliche fünf Kohlenstoffatome der Dienon-Gruppierung in den Verbindungen VI—IX Glieder eines Ringes sind. Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Eisessig in Anwesenheit von konz. Schwefelsäure oder von *p*-Toluolsulfosäure auf den Acetyl-methylester VIII findet bei Zimmertemperatur eine Dienon-Phenol-Umlagerung statt. Es entsteht dabei ein in reiner Form nicht isoliertes Phenolacetat, das durch eine im IR.-Spektrum bei 1760 cm^{-1}

¹) Sämtliche Kurven wurden in Nujol-Paste aufgenommen.

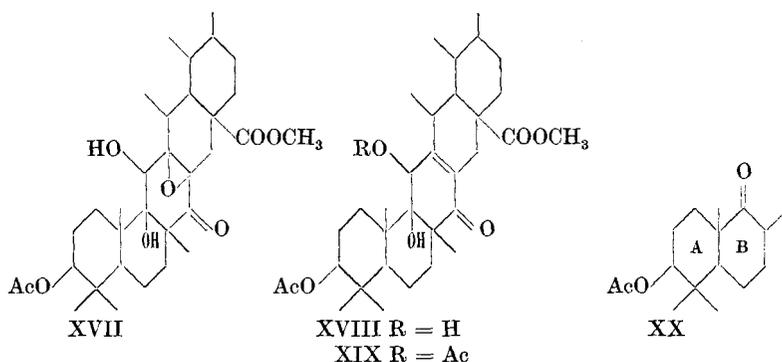
auftretende kräftige, für Phenolacetate typische Absorptionsbande charakterisiert wurde. Durch milde alkalische Hydrolyse lassen sich die beiden Acetat-Gruppen dieses Phenolacetats verseifen, und es resultiert ein phenolischer Methylester $C_{31}H_{46}O_4$, welcher eine schwache, jedoch deutliche Farbreaktion mit Eisen-(III)-chlorid zeigt. Die neue Verbindung weist ein UV.-Absorptionsmaximum bei $288\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,52$, auf (Fig. B, Kurve 3), das sich in 0,01-n. alkoholischer Kalilauge nicht verschiebt. Im IR.-Absorptionsspektrum (Fig. C, Kurve 2) treten zwei Hydroxyl-Banden bei ca. 3450 und 3200 cm^{-1} auf; bei 1706 cm^{-1} findet man die kräftige Bande der Carbomethoxy-Gruppe. Ausserdem sind zwei schwache Banden bei 1615 und 1603 cm^{-1} zu beobachten, die man auf den aromatischen Kern von $C_{31}H_{46}O_4$ zurückführen kann. Für dieses Phenol stehen vier Strukturformeln XIII–XVI zur Diskussion. Es ist jedoch nicht möglich, lediglich anhand der physikalischen Daten eine Auswahl zwischen diesen zu treffen.



In der Folge haben wir noch versucht, den Acetyl-methylester VIII systematisch abzubauen. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur liefert in sehr guter Ausbeute eine gegen Tetranitromethan gesättigte Verbindung $C_{33}H_{50}O_8$, die noch die Methoxy-Gruppe des Ausgangsmaterials besitzt und im UV. keine Absorption aufweist. Da im IR.-Absorptionsspektrum des Oxydationsproduktes $C_{33}H_{50}O_8$ eine deutliche Hydroxylbande, aber keine für ein α, β -ungesättigtes Keton-Carbonyl typische Banden auftreten, könnte man die Konstitutionsformel XVII in Betracht ziehen.

Zu wichtigeren Ergebnissen gelangt man beim stufenweisen Abbau von VIII mit Osmiumtetroxyd und Blei(IV)-acetat. Von Osmiumtetroxyd wird die zum Keton-Carbonyl γ, δ -ständige Doppelbindung selektiv und stereospezifisch angegriffen. Nach der reduktiven Spaltung des Osmiumkomplexes mit Natriumsulfit erhält man ein einheitliches α -Glykol $C_{33}H_{50}O_7$ (XVIII), dessen UV.-Absorptionsmaximum bei $240\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,90$ liegt, (Fig. B, Kurve 4), also um ca. $10\text{ m}\mu$ kurzwelliger als dasjenige des bei der Hydrierung

von VIII entstehenden α, β -ungesättigten Ketons X. Von den beiden Hydroxyl-Gruppen des α -Glykols XVIII lässt sich die sekundäre am C-11 acetylieren, wobei das Diacetat XIX gebildet wird.



Das α -Glykol XVIII wird bei Zimmertemperatur von Blei(IV)-acetat nicht angegriffen, wohl aber nach längerer Behandlung bei 100°. Es werden dabei 2–3 Mol Oxydationsmittel verbraucht, wonach sich aus dem Reaktionsprodukt saure und neutrale Abbauprodukte in ungefähr gleichen Anteilen isolieren lassen. Aus den letzteren konnte das bekannte Acetoxy-keton XX isoliert werden, das bereits früher beim Abbau des α -Amyrins erhalten worden war¹⁾. Zu demselben Acetoxy-keton XX gelangt man auch durch Ozonisation des Acetyl-methylesters VIII.

Über die Zwischenstufen der beiden Abbaureaktionen hat man vorläufig keine Anhaltspunkte. Darüber könnten vielleicht die sauren Oxydationsprodukte, die noch nicht näher untersucht wurden, Auskunft geben.

Experimenteller Teil²⁾.

α, β -ungesättigtes Oxy-keto-lacton IV. 0,2 g α, β -ungesättigtes Acetoxy-keto-lacton III³⁾ wurden in 30 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Das in üblicher Weise isolierte Verseifungsprodukt schmolz nach mehrmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol bei 344–346°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 280° sublimiertes Präparat.

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 77,17 H 9,59%

Bei der Reactylierung der Verbindung IV mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wurde das Acetat III vom Smp. 329–330° erhalten.

Oxysäure VI. 4 g α, β -ungesättigtes Acetoxy-keto-lacton III wurden in 20 cm³ Benzol und 180 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge gelöst und in einem Bombenrohr 48 Std. auf 150° erhitzt. Das Hydrolyseprodukt wurde dann wie üblich in neutrale und saure Anteile aufgetrennt. Die letzteren — 3,95 g — kristallisierten aus Äther in schwach

¹⁾ R. Rüegg, J. Dreiding, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **33**, 889 (1950).

²⁾ Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

³⁾ Helv. **33**, 1325 (1950).

gelblichen Prismen vom Smp. 287–288°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 250° sublimiertes Präparat, welches mit Tetrannitromethan eine gelbe Farbreaktion gab. $[\alpha]_D = +134^\circ$ ($c = 0,93$ in Alkohol).

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,88 H 9,64% Gef. C 76,71; 76,62 H 9,32; 9,39%

Oxy-methylester VII. 4 g Oxsäure VI wurden in 50 cm³ Aceton-Äther-(1:1)-Gemisch gelöst und bei 0° mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Aus Methylenchlorid-Methanol kristallisierte der Oxy-methylester in Prismen vom Smp. 254–255°. Zur Analyse gelangte ein am Hochvakuum 2 Tage bei 100° getrocknetes Präparat vom gleichen Smp., welches mit Tetrannitromethan eine intensive gelbe Färbung gab. $[\alpha]_D = +149^\circ$ ($c = 0,63$).

$C_{31}H_{46}O_4$ Ber. C 77,13 H 9,61 OCH₃ 6,43%
Gef. „ 77,06; 77,01 „ 9,64; 9,80 „ 6,39%

Acetyl-methylester VIII. 4 g Oxy-methylester VII wurden in 20 cm³ Benzol, 20 cm³ Pyridin und 40 cm³ Acetanhydrid gelöst und die Lösung über Nacht stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 4 g Kristalle erhalten. Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiertes und am Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat vom Smp. 252–253°. $[\alpha]_D = +148^\circ$ ($c = 0,89$).

$C_{33}H_{48}O_5$ Ber. C 75,53 H 9,22% Gef. C 75,54 H 9,28%

Acetyl-säure IX. 1 g Oxsäure VI wurde in einem Gemisch von 5 cm³ Benzol, 5 cm³ Pyridin und 15 cm³ Acetanhydrid gelöst und die Lösung 12 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde 1 g saurer Produkte erhalten. Zur Analyse gelangte ein viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 250° sublimiertes Präparat vom Smp. 289–290°.

$C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 75,25 H 9,08% Gef. C 75,23 H 9,11%

Katalytische Hydrierung des Acetyl-methylesters VIII. 1 g Substanz wurde in 30 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 250 mg vorhydriertem Platindioxyd-Katalysator 96 Std. bei Zimmertemperatur hydriert. Dabei wurden ungefähr 1½ Mol Wasserstoff aufgenommen; während der Hydrierung kristallisierte die Substanz teilweise aus. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt der Hydrierung in 250 cm³ Eisessig gelöst und zwecks Oxydation der eventuell vorhandenen Allyl-Alkohole mit 1,5 cm³ einer Chrom(VI)-oxyd-Lösung in Eisessig (93 mg CrO₃/cm³) bei Zimmertemperatur 4 Std. vorsichtig behandelt. Nach der Aufarbeitung wurde 1 g Rohprodukt vom Smp. 265–267° erhalten. 200 mg davon wurden in 300 cm³ Petroläther-Benzol-(11:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert. 700 cm³ des obigen Lösungsmittel-Gemisches eluierten 40 mg Kristalle, die bei 224° schmolzen und eine intensive gelbe Färbung mit Tetrannitromethan zeigten. Zur Analyse gelangte ein aus Methylenchlorid-Methanol mehrmals umkristallisiertes und im Hochvakuum sublimiertes Präparat vom Smp. 224°.

$C_{33}H_{52}O_4$ Ber. C 77,29 H 10,22% Gef. C 76,65 H 9,94%

Es liegt die Verbindung XI (oder ein Isomeres mit verschiedener Lage der Doppelbindung) vor.

Mit 300 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch liessen sich aus der Säule 60 mg Kristalle vom Smp. 269–273° eluieren. Diese wurden mehrmals aus Methylenchlorid-Methanol bis zum konstanten Smp. 275–276° umkristallisiert. Zur Analyse gelangte ein am Hochvakuum bei 240° sublimiertes Präparat, das mit Tetrannitromethan keine Färbung gab. $[\alpha]_D = +15^\circ$ ($c = 1,00$).

$C_{33}H_{50}O_5$ Ber. C 75,24 H 9,57% Gef. C 75,16 H 9,48%

Es liegt die Verbindung X vor.

Beim Versuch der Hydrierung des Acetyl-methylesters VIII (250 mg Substanz gelöst in 100 cm³ Essigester) mit Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Enolacetat XII. 200 mg des Acetyl-methylesters VIII wurden in einem Gemisch von 10 cm³ Eisessig und 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und die Lösung 6 Std. am Rückfluss gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Äther-Hexan fraktioniert umkristallisiert. Zuerst fielen 60 mg Kristalle aus, die nach Smp. und Misch-Smp. (252°) als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert wurden. Aus der Mutterlauge erhielt man durch langsames Verdunsten des Lösungsmittelgemisches 100 mg eines bei 167–175° schmelzenden Produktes. Nach viermaliger Kristallisation aus Äther-Hexan schmolzen die feinen Nadeln konstant bei 200°. Zur Analyse gelangte ein 3 Tage im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat, welches mit Tetranitromethan eine starke Braunfärbung gab. $[\alpha]_D = +47^\circ$ ($c = 0,89$).

$C_{35}H_{50}O_6$ Ber. C 74,17 H 8,89% Gef. C 74,44 H 9,06%

Alkalische Verseifung. 100 mg des Enolacetats XII (Smp. 200–201°) wurden in 15 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge eine Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 100 mg neutrale Produkte, die einmal aus Äther umkristallisiert bei 250–252° schmolzen und anhand von Smp., Misch-Smp. und des UV-Absorptionsspektrums als Oxy-methylester VII identifiziert wurden.

Phenolischer Methylester $C_{31}H_{46}O_4$ (XIII–XVI). 400 mg Acetyl-methylester VIII wurden in 10 cm³ Eisessig und 10 cm³ Acetanhydrid gelöst, die Lösung mit 15 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss 24 Std. bei 20° stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 260 mg einer Substanz, die nicht kristallisierte und daher zur Verseifung der Acetat-Gruppierungen mit 20 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 2 Tage bei 20° stehengelassen wurde. Nach der Aufarbeitung resultierten 248 mg Kristalle, die nach dreimaligem Umlösen aus Aceton-Hexan konstant bei 229–230° schmolzen. Zur Analyse gelangte ein 2 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknetes Präparat, welches mit Eisen(III)-chlorid eine schwache violette Färbung gab. $[\alpha]_D = -35^\circ$ ($c = 0,86$).

$C_{31}H_{46}O_4$ Ber. C 77,13 H 9,61 OCH_3 6,43%
Gef. „ 76,86 „ 9,61 „ 7,31%

Oxydation des Acetyl-methylesters VIII mit Kaliumpermanganat zu XVII. 200 mg Substanz wurden in 30 cm³ Eisessig gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und 20 cm³ 0,1-n. wässriger Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und 15 Min. bei 20° stehengelassen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 200 mg neutrale, kristalline Oxydationsprodukte, die zur Reinigung in 250 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II) filtriert wurden. Mit 600 cm³ Benzol und 300 cm³ Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch wurden insgesamt 170 mg Kristalle vom Smp. 230° eluiert. Nach fünfmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol schmolzen die Nadeln konstant bei 248–249°. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum 2 Tage bei 100° getrocknete Probe, welche mit Tetranitromethan keine Farbreaktion zeigte.

$C_{33}H_{50}O_8$ Ber. C 68,96 H 8,77 OCH_3 5,45 1 akt. H 0,18%
Gef. „ 68,76 „ 8,73 „ 5,66 „ „ 0,36%

Oxydation des Acetyl-methylesters VIII mit Osmiumtetroxyd zum α -Glykol XVIII. 2,06 g Substanz wurden in 50 cm³ Pyridin gelöst und mit 1 g Osmiumtetroxyd 10 Tage bei 20° stehengelassen. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 4 g wasserfreiem Natriumsulfit in 150 cm³ Äthanol-Wasser (1:1) 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde der Kolbeninhalt in 2 l Wasser eingerührt, der Niederschlag abfiltriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Den getrockneten Niederschlag löste man in Chloroform-Methanol und filtrierte die Lösung durch eine dünne Schicht Aluminiumoxyd. Das Filtrat wurde nun eingeeengt, wobei 1,75 g feine Nadeln vom Smp. 325–326° ausfielen; beim weiteren Einengen der Mutterlauge erhielt man noch 250 mg vom gleichen Smp. Zur Analyse gelangte ein fünfmal aus Chloroform-Methanol umkristallisiertes und am Hochvakuum 4 Tage bei 126° getrocknetes

Präparat vom Smp. 340°. Mit Tetranitromethan gab es keine Färbung. $[\alpha]_D = -12^\circ$ ($c = 0,97$).

$C_{33}H_{50}O_7$ Ber. C 70,93 H 9,02 OCH_3 5,55 1 akt. H 0,18%
Gef. „ 70,88 „ 9,10 „ 5,38 „ „ 0,37%

Diacetat XIX. 250 mg des α -Glykols XVIII wurden in 5 cm³ Benzol, 5 cm³ Pyridin und 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und die Lösung längere Zeit bei 20° stehengelassen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 250 mg eines amorphen Produktes, das in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 7,5 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert wurde. 300 cm³ Benzol eluierten 130 mg Kristalle vom Smp. 200–210°. Diese zeigten nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methylenechlorid-Methanol den konstanten Smp. von 230°. Zur Analyse gelangte ein am Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat. $[\alpha]_D = -21^\circ$ ($c = 0,46$).

$C_{35}H_{52}O_8$ Ber. C 69,97 H 8,72 1 akt. H 0,17%
Gef. „ 70,01 „ 8,64 „ „ 0,16%

Oxydation des α -Glykols XVIII mit Blei(IV)-acetat. 550 mg Substanz wurden in 150 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 400 mg Blei(IV)-acetat (0,9 Mol.) in 12 cm³ Eisessig 24 Std. auf 100° erwärmt. Danach wurden weitere 800 mg Blei(IV)-acetat in 24 cm³ Eisessig zugegeben und das Gemisch noch 48 Std. bei 100° belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 100 mg amorphe saure und 415 mg kristalline neutrale Spaltprodukte. Diese letzteren wurden in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 12,5 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert.

Fraktion	Lösungsmittel	Eluat
1—5	250 cm ³ Petroläther-Benzol (9:1)	232 mg Kristalle, Smp. 205—235°
6—7	100 cm ³ Petroläther-Benzol (4:1)	13 mg Kristalle, Smp. 113—115°
8—9	100 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	Kristalle
10—12	150 cm ³ Benzol	37 mg Kristalle, Smp. 178—182°
13—14	100 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	26 mg Kristalle, Smp. 186—190°

Bisher wurden lediglich die Fraktionen 6—7 untersucht. Nach dreimaliger Kristallisation aus Methylenechlorid-Methanol schmolz das Präparat scharf bei 129–130°. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum bei 100° sublimierte Probe.

$C_{16}H_{26}O_3$ Ber. C 72,14 H 9,84% Gef. C 72,03 H 9,91%

Nach Smp. und Mischprobe liegt das Acetoxy-keton XX¹⁾ vor.

Ozonisation des Acetyl-methylesters VIII. Durch eine Lösung von 2 g Substanz in 150 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° während 30 Min. ein schwacher Ozonstrom durchgelassen. Dann wurde die Lösung, die mit Tetranitromethan keine Färbung mehr aufwies, am Vakuum bei 40–50° zur Trockne eingedampft und der Rückstand 3 Std. mit 100 cm³ Wasser am Rückfluss erhitzt. Anschliessend versetzte man das Gemisch mit 100 cm³ Methanol und 5 g frisch gefälltem Silberoxyd und erhitzte es weitere 3 Std. am Rückfluss. Die kalte Lösung wurde vom abgeschiedenen Silber und vom nicht umgesetzten Silberoxyd abfiltriert, der Rückstand gut mit Äther und Methylenechlorid gewaschen und die Filtrate vereinigt. Diese wurden nun mit Salzsäure versetzt, vom gebildeten Silberchlorid abfiltriert, mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther

¹⁾ Helv. 33, 889 (1950).

erschöpfend extrahiert, wonach 1,05 g Neutralteile resultierten. Die verbleibende wässrig-methanolische Lösung wurde wieder angesäuert und nochmals mit Äther erschöpfend extrahiert. Man erhielt so 1,0 g Säuren, die noch nicht weiter bearbeitet wurden.

Die neutralen Ozonisationsprodukte wurden zunächst im Wasserstrahlvakuum bei 130° sublimiert und das Sublimat, bestehend aus dem Acetoxy-keton XX, mehrmals aus Methylenchlorid-Methanol und Äther-Petroläther umkristallisiert. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum sublimiertes Präparat vom Smp. 128–129°.

$C_{16}H_{26}O_3$ Ber. C 72,14 H 9,84% Gef. C 72,14 H 9,90%

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

SUMMARY.

A number of rearrangements in ring C of the pentacyclic triterpene ursolic acid is described. The products have been examined and the mechanism of their formation is discussed. One of these products, the hydroxy-acid VI, is of particular importance. It has been degraded by oxidation to products of low molecular weight, one of which, the acetoxy-ketone XX, has been obtained previously from rings A and B of α -amyrin.

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

254. Produits à odeur de violette.

57^e communication¹).

Détermination de la forme stérique dans la chaîne latérale de l' α -ionone

par P. de Tribolet²) et H. Schinz.

(13 X 54)

Il est assez étrange que la possibilité d'une isomérisie cis-trans dans la chaîne latérale des ionones n'ait été discutée que relativement tard. C'est grâce aux récents progrès dans la chimie des ionones que la question a été soulevée³).

Aucun auteur n'ayant jusqu'ici décrit deux α - ou deux β -ionones, il semble certain que ces deux cétones, telles qu'elles sont obtenues par synthèse, sont homogènes. Jusqu'à présent, nous ignorions cependant si elles possédaient la forme cis ou la forme trans. Les rares indications à ce sujet, trouvées dans la bibliographie, se fondent uniquement sur les propriétés physiques de ces substances. C'est ainsi qu'Y. R. Naves

¹) 56^e communication, Helv. **37**, 1798 (1954).

²) Voir Thèse E.P.F., Zurich, à paraître.

³) L. Ruzicka & H. Schinz, Helv. **23**, 959 (1940).