

SIEGFRIED HUNECK

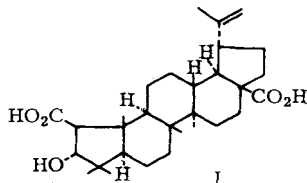
Photochemische Umsetzungen, II¹⁾; Triterpene, X²⁾**Die Darstellung von 19 β .28-Epoxy-3-oxo-2-diazo-18 α H-oleanan und dessen photochemische Umwandlung in A-Nor-Verbindungen**

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden in Tharandt bei Dresden

(Eingegangen am 15. Dezember 1964)

Ausgehend von 3-Oxo-*allo*-betulan (III) wird über das Oximinoketon IX 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan (XVI) dargestellt und dieses photochemisch in A-Nor-Verbindungen umgewandelt.

Im Zusammenhang mit der geplanten Partialsynthese von Ceanothsäure (I), einem Triterpen aus der Lupan-Reihe³⁾, war es notwendig, eine Methode zur Kontraktion des sechsgliedrigen Ringes A eines normalen Triterpens in eine A-Nor-carbonsäure zu finden.



Im folgenden soll über Modellversuche für diese Kontraktion berichtet werden.

Eine auch technisch als Diazotypie bekannte Reaktion⁴⁾ ist die Umlagerung eines Diazoketons in eine Carbonsäure oder deren Derivat unter der Einwirkung von Licht⁵⁻⁸⁾. Das intermediäre Ketocarben lagert sich im Falle einer cyclischen Verbindung unter Ringverengung in ein Keten um, das dann in einer Sekundärreaktion zu einer Carbonsäure (oder einem Derivat davon) weiterreagieren kann.

1) Teil der Habilitationsschrift S. HUNECK, Techn. Univ. Dresden 1964. Teilweise als I. Mitteil. in den Tetrahedron Letters [London] **6**, 375 [1963], veröffentlicht und auszugsweise auf der Chemiedozententagung in Berlin am 5. IX. 1964 vorgetragen.

2) IX. Mitteil.: S. HUNECK und G. SNATZKE, Chem. Ber. **98**, 120 [1965].

3) Zur Struktur der Ceanothsäure vergleiche R. A. EADE, G. KORNIS und J. J. H. SIMES, Austral. J. Chem. **17**, 141 [1964]; P. DE MAYO und A. N. STARRAT, Canad. J. Chem. **40**, 788 [1962]; R. MECHOULAM, J. org. Chemistry **27**, 4070 [1962].

4) O. SÜS, J. MÜNDER und H. STEPPAN, Angew. Chem. **74**, 985 [1962].

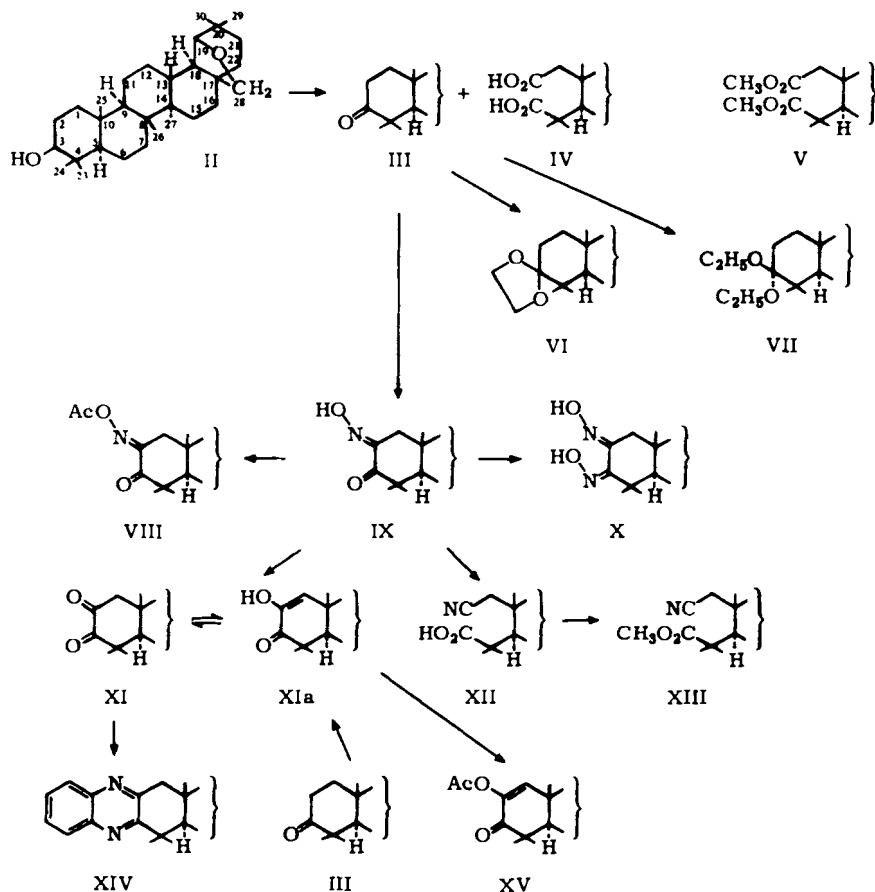
5) O. SÜS, Liebigs Ann. Chem. **556**, 65, 85 [1944].

6) L. HORNER, E. SPIETSCHKA und A. GROSS, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 [1951]; L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **85**, 225 [1952].

7) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Angew. Chem. **72**, 535 [1960]; W. KIRMSE, Angew. Chem. **73**, 161 [1961]; P. MIGINIAC, Bull. Soc. chim. France **1962**, 2000.

8) S. F. MASON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **1963**, 20.

Als Modellschubstanz für die Umlagerung nach Süs⁵⁾ wurde zunächst das 19 β ,28-Epoxy-3-oxo-2-diazo-18 α H-oleanan⁹⁾ gewählt. Ausgangsprodukt hierfür ist 3-Oxo-*allo*-betulan (III), das aus Betulin auf bekanntem Wege¹⁰⁾ zugänglich ist: Betulin \rightarrow 3 β -Formyloxy-*allo*-betulan \rightarrow 3 β -Hydroxy-*allo*-betulan (II) \rightarrow 3-Oxo-*allo*-betulan (III). Bei der Oxydation von II mit Chromtrioxyd fällt als Nebenprodukt die 2,3-Seco-disäure-(2,3) (IV) an, die sich mit Diazomethan in den Dimethylester (V) umwandeln läßt.



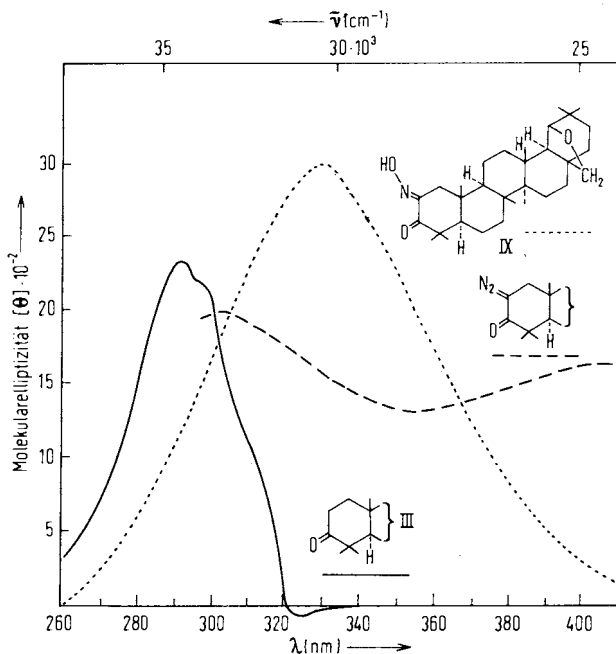
3-Oxo-*allo*-betulan, zu dessen weiterer Charakterisierung die bisher unbekannten Äthylenspiro- und Diäthyl-ketale VI und VII hergestellt wurden, läßt sich mit Isoamylnitrit in tert.-Butylalkohol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat zum 19 β ,28-Epoxy-3-oxo-2-*anti*-oximino-18 α H-oleanan (IX) oximieren¹¹⁾. Die *anti*-Konfiguration

⁹⁾ Um die Anwendung der umständlichen systematischen Nomenklatur einzuschränken, wird das 19 β ,28-Epoxy-18 α H-oleanan als *allo*-Betulan bezeichnet.

¹⁰⁾ J. SIMONSEN und W. C. J. ROSS, *The Terpenes*, Vol. IV, S. 287, University Press, Cambridge 1957.

¹¹⁾ Vergleiche hierzu auch die inzwischen erschienene Arbeit von M. P. CAVA und P. M. WEINTRAUB, *Steroids* 4, 41 [1964].

der Oximino-OH-Gruppe in bezug auf die 3-CO-Gruppe folgt aus der Verschiebung des UV-Maximums von 240 nach 291 nm auf Zugabe von wäßriger Kalilauge und aus der hypsochromen Verschiebung im UV beim Übergang vom Oximinoketon zum 2-*anti*-Acetoximino-3-oxo-*allo*-betulan (VIII) mit $\lambda_{\max} = 213 \text{ nm}^{12}$). Der Zirkulardichroismus (CD) des Oximinoketons IX zeigt nicht mehr das negative Maximum des 3-Oxo-*allo*-betulans (III) bei 326 nm (Abbild. 1).

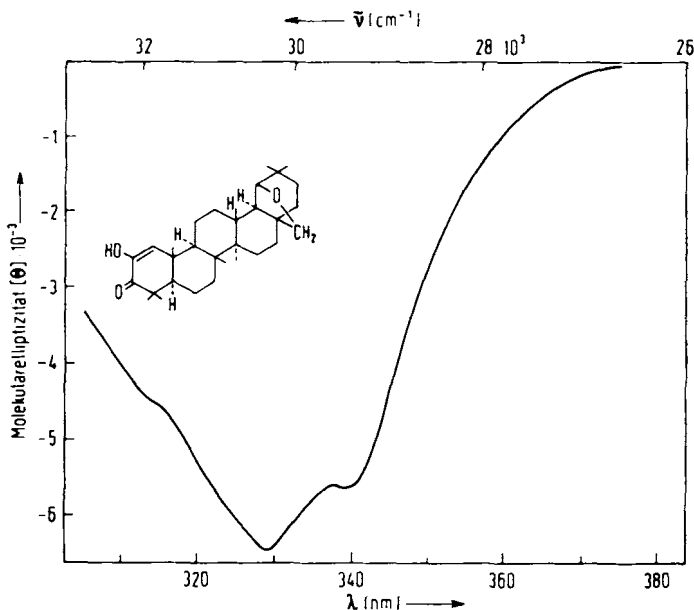


Abbild. 1. Zirkulardichroismogramme des Ketons III (—), des Oximinoketons IX (-----) und des Diazoketons XVI (- - - -)

Das Oximinoketon IX reagiert mit Hydroxylamin in Pyridin zum 2.3-Dioximino-*allo*-betulan (X), das auf Grund des UV-Spektrums und des Unvermögens, mit Nickel(II)-acetat einen farbigen Komplex zu bilden, in der angegebenen *amphi*-Konfiguration vorliegen dürfte. Mit Brenztraubensäure in Essigsäure/Wasser wird IX zum 2.3-Dioxo-*allo*-betulan (XI) hydrolysiert, das einfacher durch Oxygenierung von 3-Oxo-*allo*-betulan mit Sauerstoff in tert.-Butylalkohol/Kalium-tert.-butylat zugänglich ist. Das 2.3-Diketon steht mit der Diosphenol-Form XIa im Gleichgewicht. Im IR-Spektrum in Pyridin ist die einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppe zuzuordnende Bande bei 1665/cm stärker als die der nicht enolisierten Diketogruppe entsprechende Bande bei 1700/cm; außerdem tritt eine breite Wasserstoffbrückenbande bei 3400/cm auf. Das UV-Spektrum zeigt die für Diosphenole charakteristische Verschiebung des

¹²⁾ Vergleiche hierzu D. H. R. BARTON und J. M. BEATON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4083 [1961]; A. HASSNER und I. H. POMERANTZ, J. org. Chemistry **27**, 1760 [1962]; M. AKHTAR, D. H. R. BARTON, J. M. BEATON und A. G. HORTMANN, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1512 [1963]; J. L. MATEOS, O. CHAO und H. FLORES R, Tetrahedron [London] **19**, 1051 [1963] und l. c.¹¹⁾.

Maximums zu höheren Wellenlängen bei Zusatz von Natronlauge. Ferner ist der CD gegenüber dem 3-Oxo-*allo*-betulan zu negativen Werten invertiert, typisch für 1.2-ungesättigte Triterpen-3-ketone¹³⁾ (Abbild. 2).



Abbild. 2. Zirkulardichrograph von 2,3-Dioxo-*allo*-betulan (XI)

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Oximinoketon IX resultiert unter Ringsprengung 2,3-Seco-19 β ,28-epoxy-18 α H-oleanan-säure-(3)-nitril-(2) (XII), das sich mit Diazomethan zum entsprechenden Methylester (XIII) verestern läßt.

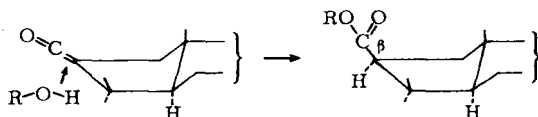
Das 2,3-Dioxo-*allo*-betulan läßt sich durch Acetylierung als 2-Acetoxy-3-oxo-*allo*-betulen-(1) (XV) und durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin als Chinoxalin (XIV) charakterisieren.

Das Oximinoketon IX wird nach M. O. FORSTER¹⁴⁾ durch Chloramin, das in situ aus Ammoniak und Natriumhypochlorit erzeugt wird, in 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan (XVI) umgewandelt. Die gelben Prismen absorbieren im UV bei 291 nm, zeigen einen positiven Zirkulardichroismus (Abbild. 1) und im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 1632/cm neben einer noch intensiveren Bande bei 2082/cm, entsprechend der Diazogruppe.

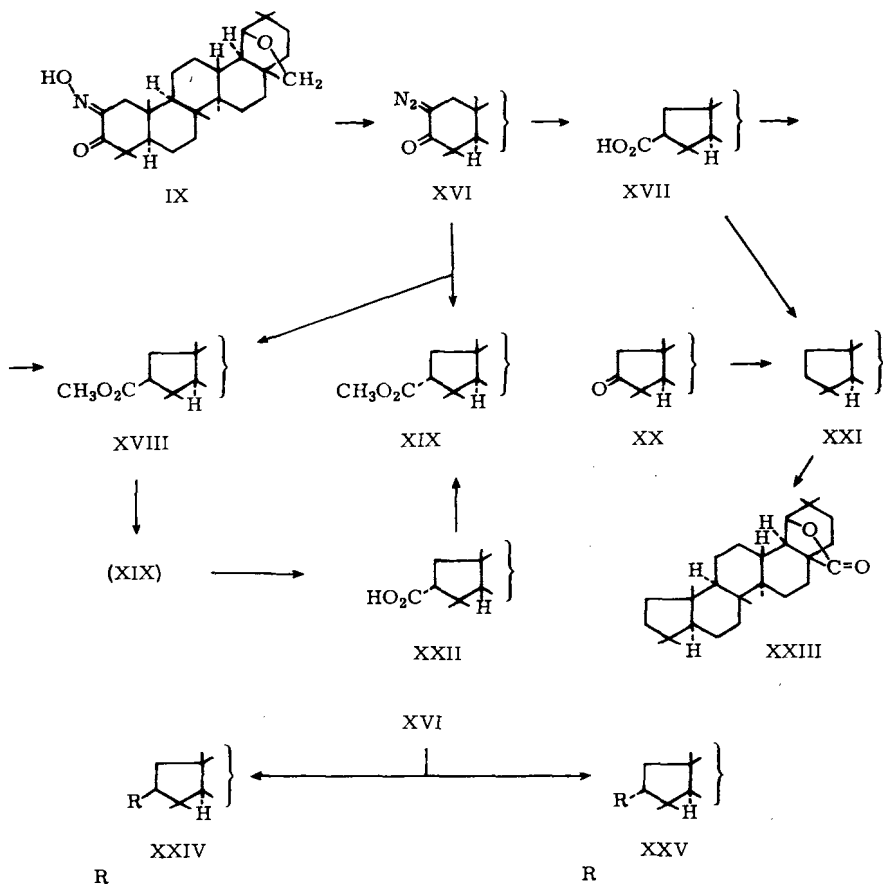
Die Belichtung des 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulans sollte über das Ketocarbon als Primärprodukt zum A-Nor-2-keten führen, das mit einem geeigneten Reaktionspartner zu einer Carbonsäure oder einem Derivat davon weiterreagiert. Je nach Angriff des Reaktionspartners sind zwei einander epimere Carbonsäuren bzw. Derivate möglich. Jedoch sollte infolge der sterischen Hinderung durch die axialen Methylgruppen an den C-Atomen 4 und 10 der Angriff bevorzugt von der α -Seite aus erfolgen und zu einer β -Carbonsäure bzw. zu einem β -Derivat führen.

¹³⁾ P. WITZ, H. HERRMANN, J. M. LEHN und G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France 1963, 1101.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 107, 260 [1915].



Die nachstehend beschriebenen Experimente bestätigen die Richtigkeit dieser Überlegung.



a: $CONH_2$

b: $COCl$

c: $CON(CH_3)_2$

d: $CH_2N(CH_3)_2$

e: $CO_2C(CH_3)_3$

f: $COCH_3$

g: $C(CH_3)_2OH$

h: OH

i: OAc

a: $CONH_2$

c: $CON(CH_3)_2$

d: $CH_2N(CH_3)_2$

e: $CO_2C(CH_3)_3$

f: $COCH_3$

h: CH_2OH

i: CH_2OAc

k: CH_2Cl

l: OH

m: OAc

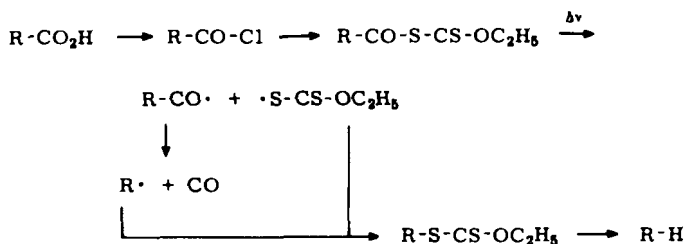
Wird 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan (XVI) entweder mit Sonnenlicht oder dem Licht einer Quecksilberdampflampe¹⁵⁾ in mit Wasser gesättigtem Äther bestrahlt, so verschwindet die gelbe Farbe des Diazoketons und es bildet sich ausschließlich das

¹⁵⁾ Es wurde die Tauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau verwendet.

19 β .28-Epoxy-2 β -carboxy-A-nor-18 α H-oleanan (XVII). Die sterisch ungünstige β -Stellung der Carboxylgruppe (1: 3-Wechselwirkung zur 25-Methylgruppe) folgt aus der Tatsache, daß der Methylester XVIII, erhalten aus XVII mit Diazomethan, im Alkalischen über das sterisch begünstigte 2 α -Methoxycarbonyl-A-nor-*allo*-betulan (XIX) zur 2 α -Carbonsäure XXII isomerisiert werden kann. Die 2 β -Säure XVII bleibt selbst bei tagelangem Erhitzen mit 30-proz. äthanolischer Kalilauge unverändert: während der Methylester enolisierbar ist, kann das Anion der Säure kein Enolat bilden.

Der Strukturbeweis für die 2 β -Säure XVII wurde einmal durch den photochemischen Abbau und zum anderen durch die Decarboxylierung mit Kupferpulver zum 19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXI) geführt. XXI wird mit Chromtrioxyd zu A-Nor-18 α H-olean-28.19 β -olid (XXIII) oxydiert.

Nach D. H. R. BARTON, M. V. GEORGE und M. TOMOEDA¹⁶⁾ lassen sich Carbonsäuren nach folgendem Schema zum entsprechenden Nor-Kohlenwasserstoff abbauen:



Beim Übertragen dieser Reaktion auf die 2 β -Säure wird durch Bestrahlen des nicht isolierten Acylxanthogenates, Chromatographie und Reduktion der schwefelhaltigen Fraktionen mit Raney-Nickel die bereits erwähnte A-Nor-Verbindung XXI erhalten. Die Decarboxylierung der 2 β -Säure verläuft jedoch mit höherer Ausbeute. Die auf beiden Wegen gewonnenen Epoxy-Kohlenwasserstoffe waren im Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt sowie im IR-Spektrum identisch mit dem durch WOLFF-KISHNER-Reduktion aus 2-Oxo-A-nor-*allo*-betulan (XX) erhaltenen Produkt.

Wird 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan (XVI) in methanolischer Lösung belichtet, so entsteht ein Gemisch aus etwa 95% 2 β -Methylester XVIII und 5% 2 α -Methylester XIX, identisch mit den aus den entsprechenden Säuren durch Umsetzung mit Diazomethan gewonnenen Estern. Die Epimeren lassen sich an Al₂O₃ trennen: der 2 α -Methylester wandert schneller als der 2 β -Methylester.

Die Bestrahlung von XVI in ammoniakalischem Äther führt zu einem Gemisch aus etwa 90% 2 β -Säureamid XXIVa und 10% 2 α -Säureamid XXVa. Das 2 β -Säureamid wird auch aus der Säure über das Säurechlorid XXIVb mit Ammoniak erhalten.

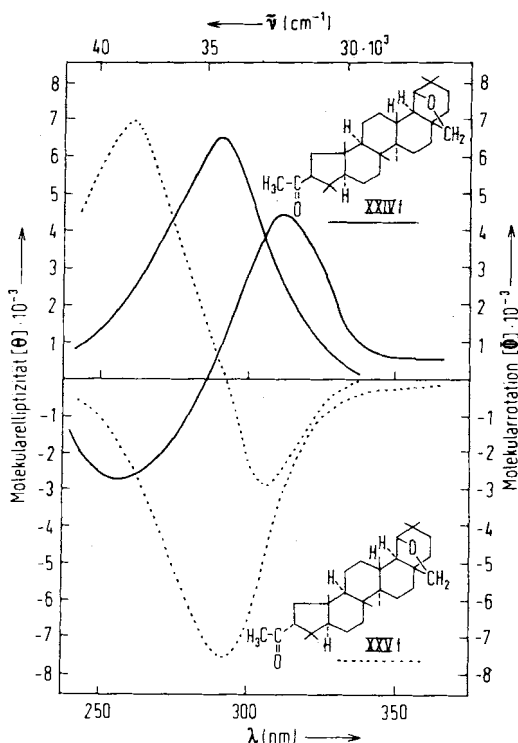
Die photochemische Reaktion von XVI mit Dimethylamin in Äther liefert ein Gemisch aus etwa 70% 2 β -Dimethylamid XXIVc und 30% 2 α -Dimethylamid XXVc. Die Reduktion von XXIVc mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum 2 β -Dimethylaminomethyl-A-nor-*allo*-betulan (XXIVd), die Reduktion von XXVc entsprechend

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1962, 1967.

zu XXV d. Weder XXIV d noch XXV d lassen sich im Sinne einer Cope-Reaktion in die 2-Methylen-Verbindung umwandeln.

Für die steigende Ausbeute des jeweiligen 2 α -Isomeren in der Reihe Carbonsäure < Methylester < Säureamid kann ein sterischer Effekt ausgeschlossen werden, da sonst mit steigender Raumerfüllung des mit dem Keten reagierenden Moleküls erst recht die Bildung des 2 β -Isomeren hätte begünstigt werden müssen. Ein besonders sperriger Rest ist die tert.-Butylgruppe; trotzdem entstehen bei der photochemischen Umsetzung des Diazoketons XVI mit tert.-Butylalkohol das 2 β - und das 2 α -Epimere XXIV e und XXV e nebeneinander (ca. 90 bzw. 6%).

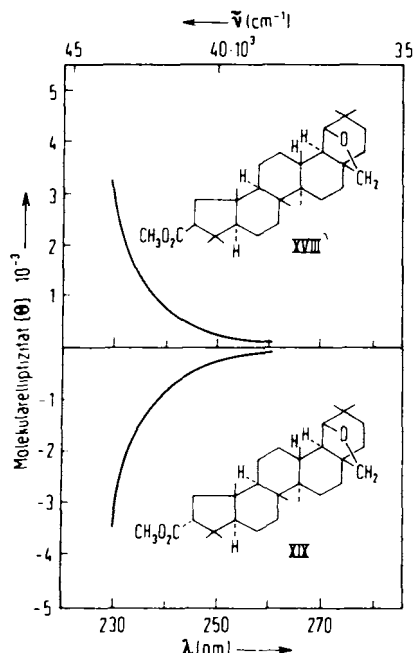
Die Säuren XVII und XXII reagieren mit Methyllithium zum 2 β - bzw. 2 α -Acetyl-A-nor-*allo*-betulan (XXIV f bzw. XXV f). Das 2 β -Keton hat einen positiven, das 2 α -Keton einen negativen CD (Abbild. 3).



Abbild. 3. Zirkulardichroismogramme und optische Rotationsdispersionskurven von 2 β - und 2 α -Acetyl-A-nor-*allo*-betulan (XXIVf und XXVf)

Nach der eben beschriebenen Korrelation zwischen CD und Konfiguration lag der Gedanke nahe, auch die Methylester XVIII und XIX auf Grund ihres CD konfigurationsmäßig zuzuordnen. Allerdings kann hier kein Maximum vermessen werden, weil die Absorption der Estergruppe zu weit im kurzwelligen UV liegt und mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen nicht mehr erfaßt werden kann; nur der Anstieg der CD-Kurve kann herangezogen werden. Tatsächlich stimmt in beiden Fällen die mittels

CD festgestellte Konfiguration mit der auf chemischem Wege ermittelten überein: der CD des 2β -Methylesters steigt in Analogie zum CD von XXIVf nach einem positiven, der des 2α -Methylesters in Analogie zum CD von XXVf nach einem negativen Maximum an (Abbild. 4).



Abbild. 4
Zirkulardichrogramme von 2β - und
 2α -Methoxycarbonyl-A-nor-allo-betulan
(XVIII und XIX)

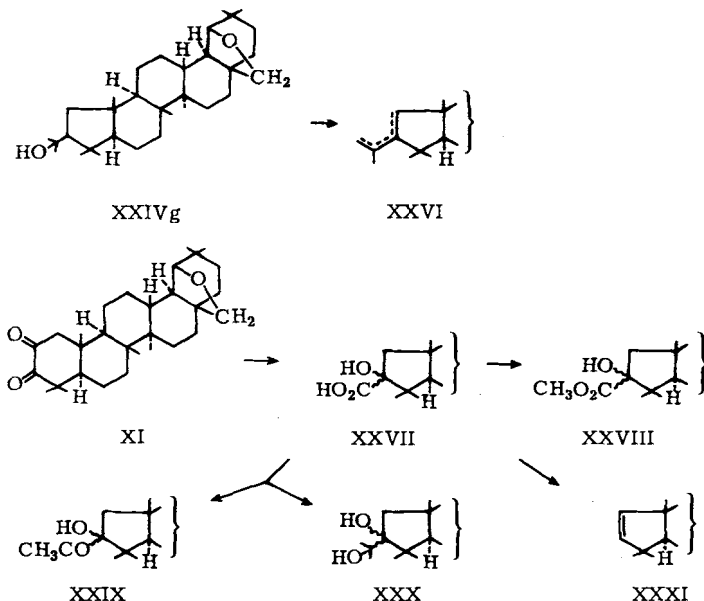
Das 2β -Keton XXIVf wird im Alkalischen glatt zum 2α -Keton XXVf isomerisiert. Beide Methylketone lassen sich nicht mit Perphthalsäure zu den entsprechenden Alkoholen abbauen.

Bei der Reaktion der 2β -Säure XVII mit Methylolithium entsteht als Nebenprodukt durch Einwirkung von überschüssigem Reagens auf das zunächst gebildete Methylketon XXIVf die 2β -[1-Hydroxy-1-methyl-äthyl]-Verbindung XXIVg, die mit Eisessig/Schwefelsäure zu einer ungesättigten Verbindung (XXVI) dehydratisiert wird. Die Lage der Doppelbindung in XXVI konnte aus Substanzmangel nicht bestimmt werden.

Sowohl der 2β - als auch der 2α -Methylester XVIII bzw. XIX werden mit Lithiumaluminiumhydrid zum gleichen 2α -Hydroxymethyl-A-nor-allo-betulan (XXVh) reduziert; offenbar tritt unter den Reduktionsbedingungen Epimerisierung der 2β -Verbindung ein. XXVh läßt sich zur Acetylverbindung XXVi acetylieren und gibt mit Phosphoroxychlorid die Chlorverbindung XXVk.

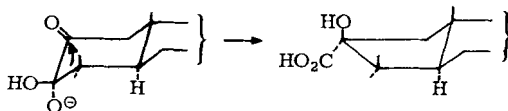
Die Reduktion des 2-Oxo-A-nor-allo-betulans (XX) mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu einem Gemisch aus etwa 60% 2β -Hydroxy-A-nor-allo-betulan (XXIVl) und 40% 2α -Alkohol (XXVI). Beide Alkohole lassen sich zu den entsprechenden Acetylverbindungen (XXIVm und XXVm) acetylieren und mit JONES-Reagens zum Ausgangsketon rückoxydieren.

Nach dem Vorliegen des CD der beiden Acetylverbindungen XXIVf und XXVf war es naheliegend, auch das bisher in seiner Konfiguration nicht festgelegte 2 ξ -Hydroxy-2 ξ -carboxy-A-nor-*allo*-betulan (XXVII) in das 2 ξ -Hydroxy-2 ξ -acetyl-A-nor-*allo*-betulan (XXIX) überzuführen und den CD dieser Verbindung zu messen. Die Hydroxysäure XXVII entsteht im Sinne einer Benzilsäureumlagerung aus dem 2.3-Diketon XI¹⁷⁾ und geht bei starkem Erhitzen unter Decarboxylierung und Wasserabspaltung in A-Nor-*allo*-betulen-(1) (XXXI) über. Nachdem sich der aus XXVII mittels Diazomethan hergestellte Methylester XXVIII als einheitlich im Dünnschichtchromatogramm erwiesen hatte, wurde die Hydroxysäure mit überschüssigem Methyl-lithium umgesetzt. Chromatographie des Reaktionsgemisches liefert das gewünschte Methylketon XXIX neben einer geringen Menge Dihydroxy-Verbindung XXX.



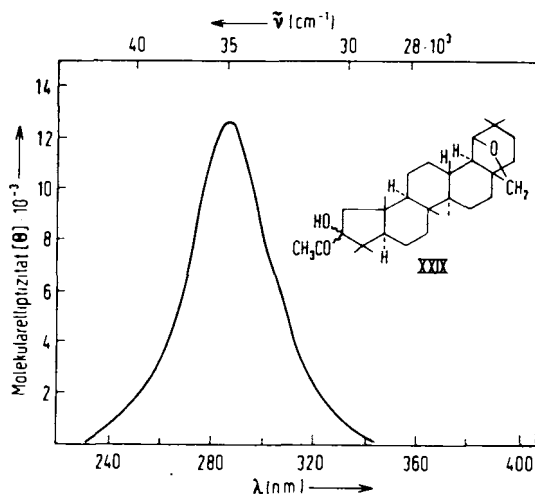
XXIX hat einen positiven CD und sollte daher in Analogie zur 2 β -Acetylverbindung XXIVf die Konfiguration eines 2 α -Hydroxy-2 β -acetyl-A-nor-*allo*-betulans besitzen (Abbild. 5).

Diese Folgerung steht jedoch im Widerspruch zu reaktionsmechanistischen Überlegungen, die eine 2 β -Hydroxy-2 α -acetyl-Konfiguration wahrscheinlich machen, da



¹⁷⁾ R. HANNA und G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France **1961**, 1945; J. KLINOT und A. VYSTRČIL, Collect. Czechoslov. chem. Commun. **27**, 377 [1962].

das Diketon XI im alkalischen Reaktionsmedium als Diosphenol vorliegt und der Angriff des Hydroxyl-Ions auf die 3-ständige Oxo-Gruppe erfolgen sollte¹⁸⁾.



Abbild. 5. Zirkulardichrogramm von 2ξ-Hydroxy-2ξ-acetyl-A-nor-*allo*-betulan (XXIX)

Wahrscheinlich steht die 2-Acetylgruppe in α -Stellung und nimmt infolge der 2 β -Hydroxylgruppe eine im Vergleich zum 2 β -Acetyl-A-nor-*allo*-betulan andere Konformation ein, die einen positiven CD bedingt.

Herrn Prof. Dr. C. DJERASSI (Department of Chemistry, Stanford Univ.) danke ich für die Aufnahme der beiden Rotationsdispersionskurven, Herrn Dr. G. SNATZKE (Organisch-Chemisches Institut der Univ. Bonn) und Herrn Dr. J.-M. LEHN (Institut de Chimie, Univ. Strasbourg) für die Aufnahme von IR-Spektren und Zirkulardichrogrammen. Fräulein G. MILDE danke ich für ihre Hilfe bei der Betulin-Gewinnung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden zum Teil mit dem Zeiss UR 10 und zum Teil mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221 aufgenommen. Die Zirkulardichrogramme wurden mit dem Dichrographen von Roussel-Jouan und die Rotationsdispersionskurven mit dem Rudolph-Spektropolarimeter aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss Spektralphotometer VSU 1 gemessen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in einem Aluminiumblock mit einem stickstoffgefüllten Thermometer vom Meßbereich 90–500° bestimmt.

Die meisten der nachfolgend beschriebenen Substanzen wurden dünnstschichtchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Hierzu wurde anfangs mit Fasertonerde¹⁹⁾ gearbeitet. Später wurde folgende einfache Technik mit Aluminiumoxyd verschiedener Aktivität entwickelt: Als Adsorbensträger dient eine V 2 A-Stahlplatte der Abmessung 1.5 × 50 × 150

¹⁸⁾ Vergleiche zu ähnlichen Reaktionen bei Steroiden: N. L. WENDLER, D. TAUB und R. P. GRABER, *Tetrahedron* [London] **7**, 173 [1959]; H. R. NACE und M. INABA, *J. org. Chemistry* **27**, 4024 [1962]; V. GEORGIAN und N. KUNDU, *Tetrahedron* [London] **19**, 1037 [1963].

¹⁹⁾ S. HUNECK, *J. Chromatogr.* [Amsterdam] **7**, 561 [1962].

mm; nach Aufschütten des Adsorbens wird überschüssiges Material mit einem Abstandsstab abgestreift. Der Abstandsstab von 8 mm Durchmesser und 100 mm Länge ist in der Mitte auf einer Breite von 40 mm auf 7 mm Durchmesser abgedreht, so daß eine Schichtdicke von 0.5 mm entsteht; an der einen Seite ist ein Anschlag zur sicheren Führung des Stabes an der Plattenkante angebracht. Nach Auftragen der Substanz in Chloroformlösung (etwa 0.02 mg) wird mit einem geeigneten Lösungsmittel entwickelt. Nach einer Laufstrecke von etwa 10 cm wird die Platte aus dem Entwicklergefäß herausgenommen und so weit geneigt, bis das nicht benetzte Adsorbens abrutscht und so die Lösungsmittelfront markiert wird. Anschließend wird die Platte auf einer geschlossenen Heizplatte stark erhitzt, wobei durch die thermische Zersetzung der Substanzen braune Flecken entstehen.

Betulin: Trockene Birkenrinde wird erschöpfend mit Benzol extrahiert. Das beim Abkühlen im Extraktionskolben auskristallisierende *Betulin* wird abgesaugt und getrocknet. 40 g von diesem Rohprodukt werden in 1000 ccm Chloroform unter Rückflußerhitzen gelöst; nach dem Abkühlen wird zweimal mit je 100 ccm 10-proz. Natronlauge geschüttelt, wobei sich die Triterpensäuren als Natriumsalze an der Phasengrenze ausscheiden und die phenolischen Produkte mit braunroter Farbe in die Lauge gehen. Die Chloroformphase wird abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird in 1500 ccm siedendem Äthanol mit A-Kohle behandelt und die Lösung bis zur Kristallisation eingengt: prismatische Nadeln vom Schmp. 254–256°. R_F 0.75 (Fasertonerde, Äther/Äthanol 98:2).

3 β -Formyloxy-allo-betulan: 100 g *Betulin* werden mit 600 ccm konz. Ameisensäure 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt abgesaugt, mit Ameisensäure farblos gewaschen und noch feucht aus 1500 ccm Chloroform/Äthanol (1:1) umkristallisiert: 60 g Ausb., Schmp. 311–313°.

3 β -Hydroxy-allo-betulan (II): Zu 60 g 3 β -Formyloxy-allo-betulan, 400 ccm Äthanol und 40 g Kaliumhydroxyd gibt man unter Rückflußerhitzen so viel Benzol, bis Lösung eingetreten ist. Dann wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht, anschließend das Lösungsmittel bis zur Kristallabscheidung abdestilliert, nach Aufbewahren über Nacht abgesaugt, mit Äthanol, Wasser und Äthanol gewaschen und bei 110° getrocknet. Erneute Kristallisation aus Äthanol/Methylenchlorid liefert 51 g Produkt vom Schmp. 265–267°. R_F 0.27 (Al₂O₃, Akt.-St. II, Chlf.).

3-Oxo-allo-betulan (III): In eine Lösung von 40 g II in einem 6-l-Dreihalskolben in 1500 ccm Eisessig wird bei 60° innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 13.2 g Chromtrioxyd in 7 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig unter starkem Rühren getropft; anschließend wird noch 1 Stde. bei 60° gerührt. Dann wird langsam mit 3000 ccm Wasser verdünnt, der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das blaßgelbe Rohprodukt wird in 200 ccm Chloroform aufgenommen. Nach Absaugen des unlöslichen Materials (A) wird an 100 g Al₂O₃ chromatographiert. 3000 ccm Chloroform eluieren das Keton; aus Chloroform/Äthanol Schmp. 235–238°, Ausb. 25 g. R_F 0.58 (Al₂O₃, Akt.-St. II, Chlf.).

2.3-Seco-19 β ,28-epoxy-18 α H-oleanan-disäure-(2.3) (IV): Das in Chloroform unlösliche Produkt A der *allo*-Betulin-Oxydation wird zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert, wobei 0.1 g Disäure IV in Nadelchen vom Schmp. 305–306° unter lebhafter Gasentwicklung resultieren. $[\alpha]_D^{20}$: +105° (c = 1.14 in Pyridin). IR: 1792 (CO₂H), 3400/cm (OH).

C₃₀H₄₈O₅ (488.7) Ber. C 73.73 H 9.90 Gef. C 73.70 H 9.41

2.3-Seco-19 β ,28-epoxy-18 α H-oleanan-disäure-(2.3)-dimethylester (V): 100 mg IV werden in 30 ccm Methanol und 30 ccm Äther suspendiert, mit einer äther. Diazomethan-Lösung im Überschuß versetzt und 3 Stdn. unter öfterem Umschwenken bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei die Säure in Lösung geht. Das überschüss. Diazomethan wird mit Essigsäure zerstört

und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus Chloroform/Äthanol 80 mg *Diester* in glitzernden Prismen vom Schmp. 238–240°, $[\alpha]_D^{20}$: +30° ($c = 1.10$ in Chlf.).

$C_{32}H_{52}O_5$ (516.7) Ber. C 74.37 H 10.14 Gef. C 73.69 H 10.10

Äthylenspiroketal VI von 19β.28-Epoxy-3-oxo-18aH-oleanan: 1.0 g *19β.28-Epoxy-3-oxo-18aH-oleanan* (II) wird in 125 ccm Benzol mit 0.5 ccm *Äthandiol-(1.2)* und 0.2 g *p-Toluolsulfonsäure* 6 Stdn. unter Rückfluß und kontinuierlichem Abdestillieren von 60 ccm Lösungsmittel erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Äther verdünnt, mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen und die organische Phase nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert: 0.9 g *Ketal* in glitzernen Blättchen vom Schmp. 280–281°, $[\alpha]_D^{20}$: +12° ($c = 1.24$ in Chlf.).

$C_{32}H_{52}O_3$ (484.7) Ber. C 79.28 H 10.81 Gef. C 79.19 H 10.68

3.3-Diäthoxy-19β.28-epoxy-18aH-oleanan (VII): 4.4 g *III* werden in 20 ccm Benzol mit 2 g *Orthoameisensäure-triäthylester*, 3 ccm absol. Äthanol und 8 Tropfen einer 30-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Äthanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zu Beginn der Reaktion löst sich das Keton auf; nach wenigen Min. scheidet sich das Ketal aus. Nach dem Abkühlen wird mit Äthanol. Kalilauge alkalisch gemacht, der Kristallbrei abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Nach dreimaliger Kristallisation aus Chloroform/Äthanol/Pyridin resultieren 4.1 g *Ketal VII* in Nadelchen vom Schmp. 270–271°, $[\alpha]_D^{20}$: +84° ($c = 1.47$ in Chlf.).

$C_{34}H_{58}O_3$ (514.8) Ber. C 79.32 H 11.36 Gef. C 79.67 H 10.43

Spaltung von VII: Die Lösung von 0.5 g *VII* in 10 ccm Benzol und 90 ccm Äthanol wird mit 5 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. eingengt. Die sich dabei ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.45 g prismatische Nadeln vom Schmp. 238–239°, nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit *19β.28-Epoxy-3-oxo-18aH-oleanan* (II).

19β.28-Epoxy-3-oxo-2-anti-oximino-18aH-oleanan (IX): In 600 ccm absol. *tert.-Butylalkohol* werden unter Stickstoff innerhalb von 3 Stdn. 5 g *Kalium* gelöst. Dann werden 20 g *19β.28-Epoxy-3-oxo-18aH-oleanan* zugefügt und unter Erwärmen wird so lange gerührt, bis sich der größte Teil des Ketons gelöst hat. Man läßt innerhalb von einer Stde. bei Raumtemperatur eine Lösung von 6 g *Isoamylnitrit* in 25 ccm *tert.-Butylalkohol* zutropfen, wobei sich die Lösung rotbraun färbt, und bewahrt nach weiteren 2 Stdn. Rühren über Nacht unter Stickstoff auf. Die festgewordene Masse wird durch Zugabe von 200 ccm Wasser verflüssigt und langsam in ein Gemisch aus 2000 ccm Eiswasser und 30 ccm konz. Salzsäure eingerührt. Nach 2 Stdn. wird der zusammengeballte Niederschlag abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid und Kaliumhydroxyd getrocknet. Aus 800 ccm Methanol große glasglänzende Prismen vom Schmp. 274–275° (*Zers.*), $[\alpha]_D^{20}$: +153° ($c = 1.96$ in Chlf.). Ausb. 10.9 g. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich weitere 6 g Produkt vom Schmp. 273–274° gewinnen. Die Verbindung gibt mit Eisen(II)-sulfat und Natriumacetat in Äthanol. Lösung eine tiefblaue Farbe. IR: 1620 (CN), 1720 (CO), 3265/cm (Oxim-OH). UV: λ_{\max} 240 nm ($\log \epsilon$ 4.0); mit NaOH λ_{\max} 291 nm ($\log \epsilon$ 4.2).

$C_{30}H_{47}NO_3$ (469.7) Ber. C 76.71 H 10.09 N 2.98 Gef. C 77.07 H 10.05 N 3.46

19β.28-Epoxy-3-oxo-2-anti-acetoximino-18aH-oleanan (VIII): 0.5 g *Oximinoketon IX* werden in 5 ccm Pyridin mit 5.5 ccm *Acetanhydrid* 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Dann wird auf Eiswasser gegossen, mit konz. Oxalsäurelösung angesäuert, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Nach zwei-

maliger Kristallisation aus Methanol 0.31 g glänzende Prismen vom Schmp. 139–145° (Zers.). IR: 1590 (CN), 1698 (CO), 1765/cm ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{ON}=\text{}$). UV: λ_{max} 213 nm ($\log \epsilon$ 3.8).

$\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_4$ (511.7) Ber. C 75.10 H 9.65 N 2.73 Gef. C 74.92 H 9.69 N 2.72

19 β .28-Epoxy-2.3-amphi-dioximino-18aH-oleanan (X): 0.2 g Oximinoketon IX werden in 5 ccm Pyridin mit 0.2 g Hydroxylaminhydrochlorid über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und zweimal aus Äthanol umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 263–264° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +36° (c = 1.30 in Chlf.). Ausb. 0.08 g. UV: λ_{max} 225 nm ($\log \epsilon$ 3.7); mit NaOH λ_{max} 278 nm ($\log \epsilon$ 4.0).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$ (484.7) Ber. C 74.49 H 10.01 N 5.58 Gef. C 74.28 H 10.24 N 5.73

19 β .28-Epoxy-2.3-dioxo-18aH-oleanan (XI)

a) 2.0 g 19 β .28-Epoxy-3-oxo-18aH-oleanan (III) werden in einer Lösung von 0.5 g Kalium in 100 ccm absol. *tert*.-Butylalkohol bei Raumtemperatur mit Sauerstoff geschüttelt. Nach 5 Stdn. ist die ber. Menge Sauerstoff aufgenommen; das Reaktionsgemisch wird mit konz. Salzsäure unter Kühlung angesäuert und langsam mit Wasser verdünnt, wobei feine Nadelchen vom Schmp. 218–219° ausfallen. Aus Methanol 1.4 g Nadeln vom Schmp. 223–225°, $[\alpha]_D^{20}$: +97° (c = 1.29 in Chlf.). IR: 1665 (α,β -ungesätt. CO), 1700 (CO), 3400/cm (OH). UV: λ_{max} 270 nm ($\log \epsilon$ 3.8); mit NaOH λ_{max} 305 nm ($\log \epsilon$ 3.5).

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (454.7) Ber. C 79.24 H 10.20 Gef. C 80.04 H 10.63

b) Durch Hydrolyse von 19 β .28-Epoxy-3-oxo-2-anti-oximino-18aH-oleanan (IX): 0.9 g IX werden in 25 ccm Eisessig mit 3 ccm Brenztraubensäure und 5 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 100 ccm Äther aufgenommen und die äther. Lösung zweimal mit 10-proz. Natronlauge geschüttelt. Das an der Phasengrenze ausgeschiedene Produkt wird mit Äther gewaschen, mit 10-proz. Schwefelsäure behandelt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird dreimal aus Methanol umkristallisiert: 0.05 g wetzsteinförmige Kristalle vom Schmp. 221–223°, nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit XI.

2.3-Seco-19 β .28-epoxy-18aH-oleanan-nitril-(2)-säure-(3) (XII): 2.0 g Oximinoketon IX werden in 20 ccm Pyridin mit 2 ccm Phosphoroxychlorid 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt; bereits nach 30 Min. scheiden sich Kristalle aus. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 800 ccm Äther extrahiert. Der Extrakt wird mit Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert aus Methanol/Wasser und dann aus Methylenchlorid/Methanol 1.2 g Nitril XII in quadratischen Prismen vom Schmp. 180–182°, $[\alpha]_D^{20}$: +15° (c = 1.50 in Chlf.). IR: 1740 (CO_2H), 2240 (CN), 3440/cm (OH).

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NO}_3$ (469.7) Ber. C 76.71 H 10.09 N 2.98 Gef. C 77.30 H 10.04 N 2.87

2.3-Seco-19 β .28-epoxy-18aH-oleanan-nitril-(2)-säure-(3)-methylester (XIII): 0.20 g XII in 10 ccm Äther und 10 ccm Methanol werden mit einer äther. Diazomethan-Lösung im Überschuß versetzt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und über 6 g Al_2O_3 filtriert. 100 ccm Chloroform eluieren ein Produkt, das aus Methylenchlorid/Methanol in Prismen vom Schmp. 187–188° und mit $[\alpha]_D^{20}$: +32° (c = 1.80 in Chlf.) resultiert. Ausb. 0.12 g. IR: 1730 (CO_2CH_3), 2240/cm (CN).

$\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{NO}_3$ (483.7) Ber. C 76.97 H 10.21 N 2.90 Gef. C 77.46 H 10.02 N 3.12

2-Acetoxy-19 β .28-epoxy-3-oxo-18aH-oleanan-(1) (XV): 0.10 g 2.3-Diketon XI werden in 5 ccm Pyridin mit 5 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird

unter Kühlung mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert: 0.05 g lange Prismen vom Schmp. 241°. Mit Eisentrichlorid in Äthanol keine Färbung.

$C_{32}H_{48}O_4$ (496.7) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.60 H 9.73

Chinoxalin XIV aus 19 β .28-Epoxy-2,3-dioxo-18aH-oleanan (XI): 0.25 g XI werden mit 0.25 g *o*-Phenylendiamin unter Stickstoff 30 Min. auf 145–150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kristallkuchen zunächst aus Essigsäure-äthylester und dann aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: wetzsteinförmige farblose Blättchen vom Schmp. 276–277°. Ausb. 0.15 g.

$C_{36}H_{50}N_2O$ (526.8) Ber. C 82.08 H 9.57 N 5.32 Gef. C 82.71 H 9.58 N 6.18

19 β .28-Epoxy-3-oxo-2-diazo-18aH-oleanan (XVI): 10 g IX werden in 400 ccm Methanol unter Zusatz von 1 g feinpulverisiertem Natriumhydroxyd gelöst. Nach Versetzen mit 50 ccm konz. wäbr. Ammoniak werden bei 0° (Eisbad) innerhalb von 15 Min. unter Rühren 50 ccm 20-proz. wäbr. Natriumhypochlorit-Lösung zugetropft, dann wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das ausgeschiedene gelbe Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 20° i. Vak. getrocknet und unter Lichtausschluß möglichst schnell aus wasserfreiem Aceton (etwa 600 ccm) umkristallisiert: 6.8 g zitronengelbe Prismen vom Schmp. 136–137° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +126° (c = 1.68 in Chlf.). R_F 0.33 (Fasertonerde, Benzol/Äther 90:10). IR: 1632 (CO), 2028/cm (N_2). UV: λ_{max} 291 nm ($\log \epsilon$ 4.0).

$C_{30}H_{46}N_2O_2$ (466.7) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00 Gef. C 77.26 H 9.99 N 6.36

19 β .28-Epoxy-2 β -carboxy-A-nor-18aH-oleanan (XVII)

a) 2.5 g Diazoketon XVI werden in 400 ccm wassergesätt. Äther unter Stickstoff in einen 1000-ccm-Kolben eingeschmolzen und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 14 Tagen wechselnder Lichtverhältnisse ist die gelbe Farbe des Diazoketons verschwunden. Bei starker Sonneneinstrahlung im Sommer ist die Reaktion in wenigen Tagen beendet. Der unter Druck stehende Kolben wird vorsichtig geöffnet und die äther. Lösung mit konz. Natronlauge geschüttelt, wobei sich das Natriumsalz der Säure ausscheidet, das dreimal mit Äther gewaschen, mit 1000 ccm Äther überschichtet und mit 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure zersetzt wird. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der farblose Rückstand liefert aus Methanol/Methylenchlorid 1.57 g Säure (63%) in glitzernen Prismen vom Schmp. 300–302° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +41° (c = 1.31 in Chlf.). IR: 1735 (CO_2H), 2500, 2580 und 2725/cm (OH-Valenz).

$C_{30}H_{48}O_3$ (456.7) Ber. C 78.90 H 10.60 Gef. C 78.55 H 10.67

b) 0.5 g XVI in 100 ccm wassergesätt. Äther werden unter Stickstoff und Wasserkühlung mit einer Labortauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau bestrahlt. Bereits nach 5 Min. ist die Reaktion beendet. Nach vorstehend beschriebener Aufarbeitung 0.25 g Säure vom Schmp. 296–300° (Zers.).

19 β .28-Epoxy-2 β -methoxycarbonyl-A-nor-18aH-oleanan (XVIII): 50 mg 2 β -Säure XVII werden in 20 ccm Äther mit einer äther. Diazomethan-Lösung im Überschuß 3 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: prismatische Nadeln vom Schmp. 255–256°, $[\alpha]_D^{20}$: +66° (c = 1.22 in Chlf.). IR: 1735/cm (CO_2CH_3). R_F 0.31 (Fasertonerde, Benzol).

$C_{31}H_{50}O_3$ (470.7) Ber. C 79.11 H 10.71 Gef. C 79.17 H 10.02

19 β .28-Epoxy-2a-carboxy-A-nor-18aH-oleanan (XXII): 0.50 g 2 β -Methylester XVIII werden in 100 ccm Methanol und 20 ccm Benzol mit 15 g Kaliumhydroxyd 24 Stdn. unter Rück-

fluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther geschüttelt. Das unlösliche Kaliumsalz der 2 α -Säure wird abzentrifugiert, unter Äther mit 10-proz. Schwefelsäure zerlegt, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand dreimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.30 g XXII (60%) in glitzernden Blättchen vom Schmp. 320–322°, $[\alpha]_D^{20}$: +48° ($c = 1.63$ in Chlf./Methanol 9:1). IR: 1730 (CO_2H), 2500, 2580, 2650 und 2720/cm (OH-Valenz).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ (456.7) Ber. C 78.90 H 10.60 Gef. C 78.67 H 10.62

Decarboxylierung von XVII zu 19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXI): 0.25 g XVII werden mit 1.5 g Kupferpulver fein zerrieben und in einem Reagenzglas im Stickstoffstrom 2 Stdn. auf 350–360° erhitzt (Metallbad). Die austretenden Gase fallen in einem nachgeschalteten Röhrchen mit Bariumhydroxydlösung Bariumcarbonat aus. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand im Reagenzglas wiederholt mit Äther ausgekocht, die bräunliche äther. Lösung mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende dunkelbraune Öl wird in 10 ccm Hexan über 15 g Al_2O_3 chromatographiert. 500 ccm Hexan eluieren ein farbloses Produkt, das nach Umlösen aus Pentan und Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid den Schmp. 205–206° hat und mit dem folgenden Präparat von XXI identisch ist.

19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXI): 0.40 g 19 β .28-Epoxy-2-oxo-A-nor-18 α H-oleanan (XX)¹⁷ werden in 50 ccm wasserfreiem Diäthylenglykol unter Rückfluß mit 7 ccm wasserfreiem Hydrazin versetzt. Nach einer Stde. bei 150° werden 3 g Kaliumhydroxyd zugegeben, wobei unter Gasentwicklung eine heftige Reaktion eintritt. Anschließend wird 1 Stde. auf 165° (Innentemp.) gehalten, dann so viel Hydrazin/Wasser-Gemisch abdestilliert, bis die Temperatur auf 210° gestiegen ist, die noch 3 Stdn. gehalten wird. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in 50 ccm Hexan über 15 g Al_2O_3 chromatographiert. 500 ccm Hexan eluieren ein farbloses Produkt, aus Methanol/Methylenchlorid große prismatische Blättchen vom Schmp. 216 bis 217°, $[\alpha]_D^{20}$: +51° ($c = 1.26$ in Chlf.), Ausb. 0.25 g. R_F 0.54 (Fasertonerde, Benzol/Hexan 1:1).

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ (412.7) Ber. C 84.40 H 11.72 Gef. C 84.63 H 11.24

A-Nor-18 α H-olean-28.19 β -olid (XXIII): 0.10 g XXI werden in 10 ccm siedendem Eisessig mit 0.2 g Chromtrioxyd 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser bis zur Kristallabscheidung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Äthanol/Chloroform prismatische Nadeln vom Schmp. 344°, $[\alpha]_D^{20}$: +48° ($c = 0.84$ in Chlf.). Ausb. 40 mg.

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (426.7) Ber. C 81.63 H 10.87 Gef. C 80.66 H 9.87

Abbau von 19 β .28-Epoxy-2 β -carboxy-A-nor-18 α H-oleanan (XVII) nach Barton zu 19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXI): Die Lösung von 1.2 g 19 β .28-Epoxy-2 β -chlorformyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVb) (Darstellung nachfolgend) in 20 ccm Methylenchlorid und 20 ccm wasserfreiem Aceton wird bei –30° (Methanol/Trockeneis) unter magnetischem Rühren portionsweise mit 0.6 g Natrium-O-äthyl-xanthogenat versetzt. Es wird bei –30, –10, 0 und 20° jeweils 30 Min. gerührt, dann vom Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat i. Vak. bei Raumtemperatur eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 20° eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Öl wird in 100 ccm absol. Benzol 30 Min. unter Wasserkühlung mit einer Tauchlampe S 81 bestrahlt, dann das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm Hexan über 50 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Hexan und Hexan/Benzol (9:1)

eluierten schwefelhaltigen Fraktionen (0.06 g) werden in 25 ccm Methanol mit 1 g frisch bereitetem *Raney-Nickel* W 2 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft und mit 100 ccm Hexan ausgekocht. Die Hexan-Lösung wird über 3 g Al_2O_3 chromatographiert. 200 ccm Hexan eluieren ein farbloses Produkt (0.01 g), das dreimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert wird: große Blättchen vom Schmp. $212-214^\circ$, nach Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum sowie dem dünnschichtchromatographischen Verhalten identisch mit *19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanan* (XXI).

19 β .28-Epoxy-2 β -chlorformyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVb): 1.5 g *2 β -Säure XVII* werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 27 ccm frisch über Leinöl dest. *Thionylchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Thionylchlorid i. Vak. abgezogen, der Rückstand zweimal mit absol. Benzol abgedampft und aus Hexan umkristallisiert: 2.1 g lange prismatische Nadeln vom Schmp. $213-214^\circ$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{ClO}_2$ (475.1) Ber. C 75.84 H 9.97 Cl 7.46 Gef. C 75.37 H 9.96 Cl 8.53

2 α - und 2 β -Methoxycarbonyl-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XIX und XVIII) durch Bestrahlung des Diazoketons XVI in Methanol: 2.0 g XVI werden in 300 ccm absol. Methanol nach Einschmelzen in einen 500-ccm-Maßkolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dreitägiger kräftiger Bestrahlung ist die gelbe Farbe des Diazoketons verschwunden und lange farblose Nadeln haben sich ausgeschieden. Der unter Druck stehende Kolben wird vorsichtig geöffnet, der Inhalt auf dem Wasserbad i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 500 ccm Hexan unter Erwärmen gelöst und über 100 g Al_2O_3 chromatographiert:

Frakt.-Nr.	Eluens	Schmp. (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)
1	4000 ccm Hexan	—
2	1000 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	—
3	400 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	255—258°
4	200 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	247—251°
5	700 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	233—237°
6	2000 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	240—250°
7	3000 ccm Hexan/Benzol (9 : 1)	252—255°
8	1000 ccm Hexan/Benzol (8 : 2)	252—254°
9	1000 ccm Benzol	—

Frakt. 3 liefert aus Methanol/Methylenchlorid 25 mg (1.25 %) *19 β .28-Epoxy-2 α -methoxycarbonyl-A-nor-18 α H-oleanan* (XIX) in Blättchen vom Schmp. $258-258.5^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+54^\circ$ ($c = 0.93$ in Chlf.). IR: 1735 (CO_2CH_3). R_F 0.48 (Fasertonerde, Benzol).

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (470.7) Ber. C 79.11 H 10.71 Gef. C 78.82 H 10.46

Die Fraktt. 7 und 8 liefern aus Methanol/Methylenchlorid 1.05 g (52.5 %) *19 β .28-Epoxy-2 β -methoxycarbonyl-A-nor-18 α H-oleanan* (XVIII) in Nadeln vom Schmp. $255-256^\circ$. Misch-Schmp. mit dem aus Diazomethan und *2 β -Säure* hergestellten Ester ohne Depression. Der Misch-Schmp. des α - und β -Methylesters liegt bei $230-240^\circ$.

Der *2 α -Methylester* entsteht auch aus der *2 α -Säure* mit Diazomethan.

19 β .28-Epoxy-2 β -carbamoyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVa): 0.10 g XXIVb in 10 ccm absol. Benzol werden 10 Min. mit einem trockenen Ammoniak-Strom behandelt; dann wird die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 0.08 g (80 %) prismatische Blättchen vom Schmp. 343° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: $+61^\circ$ ($c = 1.23$ in Chlf./Methanol 8:2). IR: 1615 (NH_2 -Deformation), 1690 (CONH_2), 3190 und 3345 (NH assoziiert), 3400/cm (NH frei).

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{NO}_2$ (455.7) Ber. C 79.07 H 10.84 N 3.07 Gef. C 79.41 H 10.72 N 3.48

2 α - und 2 β -Carbamoyl-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXVa und XXIVa) durch Bestrahlung des Diazoketons XVI in ammoniakalischem Äther: 0.7 g XVI in 150 ccm mit trockenem Ammoniak gesätt. Äther werden in einer Bestrahlungsapparatur unter Stickstoff 10 Min. mit einer Tauchlampe S 81 bestrahlt. Die nunmehr farblose Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 200 ccm Benzol über 30 g Al₂O₃ chromatographiert:

Frakt.-Nr.	Eluens	Schmp.
1	400 ccm Benzol	Öl
2	200 ccm Benzol	—
3	800 ccm Benzol/Äther (8 : 2)	Öl
4	200 ccm Benzol/Äther (8 : 2)	263° (Methanol/Wasser)
5	1000 ccm Benzol/Äther (8 : 2)	335—338° (Methanol/CH ₂ Cl ₂)
6	800 ccm Benzol/Äther (1 : 1)	336—337° (Methanol/CH ₂ Cl ₂)
7	400 ccm Benzol/Äther (1 : 1)	—

Frakt. 4 liefert aus Methanol/Wasser 30 mg (4.3 %) 19 β .28-Epoxy-2 α -carbamoyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXVa) in Nadelchen vom Schmp. 263—265°. IR: 1615 (NH₂-Deformation), 1670 (CONH₂), 3190 und 3345 (NH assoziiert), 3490/cm (NH frei).

C₃₀H₄₉NO₂ (455.7) Ber. C 79.07 H 10.84 N 3.07 Gef. C 79.00 H 10.79 N 3.21

Die Fraktt. 5 und 6 liefern aus Äthanol/Methylenchlorid 0.22 g 2 β -Säureamid XXIVa vom Schmp. 343° (Zers.), identisch mit dem aus dem Säurechlorid und Ammoniak hergestellten Produkt.

2 β - und 2 α -Dimethylcarbamoyl-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVc und XXVc) durch Bestrahlung von XVI in dimethylaminhaltigem Äther: 1.8 g XVI in 275 ccm absol. Äther und 6 ccm Dimethylamin werden unter Stickstoff in einen 500-ccm-Maßkolben eingeschmolzen. Nach zweitägiger Bestrahlung mit Sonnenlicht haben sich glänzende Kristalle abgeschieden. Nach Absaugen und Waschen mit Äther und Umkristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 0.72 g XXIVc in Prismen vom Schmp. 316—317° (unter Gasentwicklung), $[\alpha]_D^{25}$: +57° (c = 1.04 in Chlf.). IR: 1650/cm (CON(CH₃)₂).

C₃₂H₅₃NO₂ (483.7) Ber. C 79.45 H 11.04 N 2.90

β : Gef. C 79.81 H 10.49 N 3.56

α : Gef. C 80.42 H 10.16 N 3.44

Aus der Mutterlauge resultieren nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 0.4 g XXVc in Nadelchen vom Schmp. 255—256°, $[\alpha]_D^{25}$: +55° (c = 1.34 in Chlf.). IR: 1660/cm (CON(CH₃)₂).

19 β .28-Epoxy-2 β -dimethylaminomethyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVd): Zu der Suspension von 0.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm Äther wird unter Rühren innerhalb von 10 Min. die Lösung von 0.40 g 2 β -Dimethylamid XXIVc in 350 ccm Äther getropft. Nach 6 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wird nacheinander mit 0.6 ccm Wasser, 0.6 ccm 15-proz. Natronlauge und 1.8 ccm Wasser zersetzt, 1 Stde. gerührt und vom anorganischen Material abgesaugt. Das äther. Filtrat wird mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol/Benzol umkristallisiert: 0.29 g Blättchen vom Schmp. 240—241°, $[\alpha]_D^{25}$: +73° (c = 1.10 in Chlf.).

C₃₂H₅₅NO (469.8) Ber. C 81.81 H 11.80 N 2.98

β : Gef. C 82.00 H 11.43 N 3.73

α : Gef. C 80.42 H 11.16 N 3.44

19 β .28-Epoxy-2 α -dimethylaminomethyl-A-nor-18aH-oleanan (XXVd): Aus 0.5 g *Lithium-aluminiumhydrid* in 100 ccm Äther und 0.30 g *2 α -Dimethylamid XXVc* in 100 ccm Äther analog der 2 β -Verbindung. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Benzol 0.20 g Blättchen vom Schmp. 230–231°, $[\alpha]_D^{20}$: +38° ($c = 1.57$ in Chlf.).

2 α - und 2 β -tert.-Butyloxycarbonyl-19 β .28-epoxy-A-nor-18aH-oleanan (XXVe und XXIVe) durch *Bestrahlung des Diazoketons XVI in Äther/tert.-Butylalkohol*: 0.5 g XVI in 50 ccm absol. *tert.-Butylalkohol* und 50 ccm absol. Äther werden 30 Min. mit einer Tauchlampe S 81 bestrahlt. Anschließend wird i. Vak. eingedampft und das hinterbleibende Harz in 20 ccm Hexan über 50 g Kieselgel chromatographiert:

Frakt.-Nr.	Eluens	Schmp.
1	100 ccm Hexan	Spur Öl
2	500 ccm Hexan/Benzol (8 : 2)	—
3	200 ccm Hexan/Benzol (1 : 1)	—
4	250 ccm Hexan/Benzol (1 : 1)	201–203° (Methanol)
5	350 ccm Benzol	205–208° (Methanol)
6	500 ccm Benzol	—
7	200 ccm Benzol/Äther (8 : 2)	220–221° (Pentan)
8	250 ccm Benzol/Äther (8 : 2)	Öl

Die Fraktt. 4 und 5 liefern aus Methanol 10 mg (ca. 6%) *19 β .28-Epoxy-2 α -tert.-butyloxycarbonyl-A-nor-18aH-oleanan (XXVe)* in Nadeln vom Schmp. 208–210°.

$C_{34}H_{56}O_3$ (512.8) Ber. C 79.63 H 11.01

α : Gef. C 80.02 H 10.77

β : Gef. C 78.99 H 10.93

Frakt. 7 liefert aus Äthanol/Methylenchlorid 0.15 g (ca. 90%) *19 β .28-Epoxy-2 β -tert.-butyloxycarbonyl-A-nor-18aH-oleanan (XXIVe)* in Blättchen vom Schmp. 226–227°.

19 β .28-Epoxy-2 β -acetyl-A-nor-18aH-oleanan (XXIVf) ²⁰⁾: 0.70 g *2 β -Säure XVII* werden in 250 ccm absol. Äther bei Raumtemperatur mit 25 ccm äther. *Methylithium-Lösung* (16 mg CH_3Li/ccm) versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 50 ccm Wasser versetzt und mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge geschüttelt. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach zweimaliger Kristallisation aus Äthanol/Methylenchlorid 0.28 g prismatische Blättchen vom Schmp. 288–290°, $[\alpha]_D^{20}$: +93° ($c = 1.24$ in Chlf.). IR: 1680/cm (CO). R_F 0.28 (Fasertonerde, Benzol).

$C_{31}H_{50}O_2$ (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08

β : Gef. C 81.45 H 10.60

α : Gef. C 81.91 H 10.91

19 β .28-Epoxy-2 α -acetyl-A-nor-18aH-oleanan (XXVf) ²⁰⁾: 0.42 g *2 α -Säure XXII* in 100 ccm absol. Äther werden mit 10 ccm äther. *Methylithium-Lösung* (9.4 mg CH_3Li/ccm) versetzt, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt. Nach 24 Stdn. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird wie bei der 2 β -Verbindung aufgearbeitet. Aus Äthanol/Methylenchlorid (zweimal) 0.32 g glitzernde Blättchen vom Schmp. 258–260°, $[\alpha]_D^{20}$: +32° ($c = 1.24$ in Chlf.). IR: 1680/cm (CO). R_F 0.64 (Fasertonerde, Benzol).

Isomerisierung der 2 β -Verbindung XXIVf zur 2 α -Verbindung XXVf: 50 mg XXIVf werden in 2 ccm Benzol und 8 ccm Methanol mit 1.5 g *Kaliumhydroxyd* 15 Stdn. unter Rückfluß

²⁰⁾ Die Acetylverbindungen XXIVf und XXVf wurden inzwischen auch auf anderem Wege hergestellt: A. VYSTRČIL, M. KRUMPOLC und J. KLINOT, Z. Chem. 4, 348 [1964].

erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, der Niederschlag in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid Blättchen vom Schmp. 252–254°, nach Schmp., Misch-Schmp. und dünnschichtchromatographischem Verhalten identisch mit 19 β .28-Epoxy-2 α -acetyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXVf).

19 β .28-Epoxy-2 β -[1-hydroxy-1-methyl-äthyl]-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVg): Die Mutterlaugen der Kristallisation von XXIVf werden eingeengt, wobei Kristalle vom Schmp. 248–254° resultieren. Aus Methanol/Methylenchlorid 10 mg Nadelchen vom Schmp. 254 bis 256°, $[\alpha]_D^{20}$: +73° ($c = 1.23$ in Chlf.). IR: 3500/cm (OH). R_F 0.1 (Fasertonerde, Benzol).

C₃₂H₅₄O₂ (470.7) Ber. C 81.64 H 11.56 Gef. C 82.00 H 11.23

Dehydratisierung von XXIVg zu XXVI: Zu 5.0 mg XXIVg in 1 ccm Eisessig gibt man 0.12 ccm konz. Schwefelsäure in 1 ccm Eisessig. Nach wenigen Min. scheiden sich Kristalle aus. Diese werden nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Aus Methanol/Methylenchlorid Nadeln vom Schmp. 282–285°, die mit Tetranitromethan in Chloroform eine intensive Gelbfärbung geben.

C₃₂H₅₂O (452.7) Ber. C 84.89 H 11.58 Gef. C 84.57 H 11.18

19 β .28-Epoxy-2 α -hydroxymethyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXVh)

a) Zu einer Suspension von 0.4 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm absol. Äther wird unter Rühren eine Lösung von 0.40 g XIX in 100 ccm Äther getropft. Dann wird 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen nacheinander mit 0.4 ccm Wasser, 0.4 ccm 15-proz. Natronlauge und 1.2 ccm Wasser zersetzt, 1 Stde. gerührt und vom anorganischen Material abgesaugt. Das äther. Filtrat wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.32 g glitzernde Blättchen vom Schmp. 269–270°, $[\alpha]_D^{20}$: +41° ($c = 1.23$ in Chlf.). IR: 3475/cm (OH). R_F 0.25 (Al₂O₃, Akt. II, Benzol/Äther 6:1).

C₃₀H₅₀O₂ (442.7) Ber. C 81.39 H 11.38 Gef. C 81.65 H 10.68

b) Analog a) aus 0.5 g 2 β -Methylester XVIII in 100 ccm Äther und 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm Äther. Blättchen vom Schmp. 268–270°, identisch mit dem unter a) gewonnenen Produkt.

19 β .28-Epoxy-2 α -acetoxymethyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXVi): Aus 0.10 g XXVh und 5 ccm Acetanhydrid in 5 ccm Pyridin innerhalb von 24 Stdn. bei 20°. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid prismatische Blättchen vom Schmp. 204–205°, $[\alpha]_D^{20}$: +42° ($c = 1.20$ in Chlf.).

C₃₂H₅₂O₃ (484.7) Ber. C 79.28 H 10.81 Gef. C 79.83 H 10.76

19 β .28-Epoxy-2 α -chlormethyl-A-nor-18 α H-oleanan (XXVk): 0.20 g XXVh in 10 ccm Pyridin werden unter Wasserkühlung mit 2 ccm Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 24 Stdn. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird tropfenweise auf 100 g Eis gegossen, dann ausgeäthert, die äther. Lösung nacheinander mit Wasser, 10-proz. Schwefelsäure, Wasser, 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das hinterbleibende Öl wird in 50 ccm Hexan über 8 g Al₂O₃ chromatographiert. 750 ccm Hexan eluieren ein Produkt, das zweimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert wird: 0.15 g prismatische Nadeln vom Schmp. 180–181°, $[\alpha]_D^{20}$: +37° ($c = 1.00$ in Chlf.). R_F 0.77 (Al₂O₃, Akt. II, Benzol).

C₃₀H₄₉ClO (461.1) Ber. C 78.14 H 10.71 Cl 7.68 Gef. C 77.51 H 10.71 Cl 7.99

2 β - und 2 α -Hydroxy-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXIV und XXVI): Die Lösung von 1.0 g 19 β .28-Epoxy-2-oxo-A-nor-18 α H-oleanan (XX) in 150 ccm Äther wird unter Rühren zu einer Suspension von 0.6 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm Äther getropft. Nach 6 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wird nacheinander mit 0.6 ccm Wasser, 0.6 ccm 15-proz. Natronlauge und 1.8 ccm Wasser zersetzt, das anorganische Material abgesaugt, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand vom Schmp. 250–260° wird aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert. Die zunächst sich ausscheidenden Nadeln werden noch zweimal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert: 0.33 g XXIV in Nadelchen vom Schmp. 274–275°, $[\alpha]_D^{20}$: +58° ($c = 1.65$ in Chlf.). R_F 0.74 (Fasertonerde, Äther).

$C_{29}H_{48}O_2$ (428.7) Ber. C 81.25 H 11.29

β : Gef. C 81.32 H 11.04

α : Gef. C 81.75 H 11.0

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation der 2 β -Verbindung liefert nach dem Einengen Prismen vom Schmp. 230–231°. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 0.12 g 2 α -Verbindung XXVI in Prismen vom Schmp. 233–234°, $[\alpha]_D^{20}$: +59° ($c = 1.10$ in Chlf.). R_F 0.74 (Fasertonerde, Äther).

2 β -Acetoxy-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXIVm): Aus 0.10 g 2 β -Alkohol XXIV und 5 ccm Acetanhydrid in 5 ccm Pyridin innerhalb von 24 Stdn. bei 20°. Aus Methanol/Methylenchlorid 60 mg Blättchen vom Schmp. 239–240°, $[\alpha]_D^{20}$: +38° ($c = 1.40$ in Chlf.).

$C_{31}H_{50}O_3$ (470.7) Ber. C 79.10 H 10.71

β : Gef. C 80.04 H 10.44

α : Gef. C 79.90 H 10.87

2 α -Acetoxy-19 β .28-epoxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXVm): Aus 50 mg 2 α -Alkohol XXV und 3 ccm Acetanhydrid in 3 ccm Pyridin während 24 Stdn. bei 20°. Aus Methanol/Methylenchlorid 25 mg Blättchen vom Schmp. 208–211°, $[\alpha]_D^{20}$: +48° ($c = 1.52$ in Chlf.).

2 ξ -Hydroxy-19 β .28-epoxy-2 ξ -carboxy-A-nor-18 α H-oleanan (XXVII): Es wird im wesentlichen nach KLINOT und VYSTRČIL¹⁷⁾ gearbeitet: 10 g 2.2-Dibrom-19 β .28-epoxy-3-oxo-18 α H-oleanan werden in der Hitze in 100 ccm Benzol gelöst und mit 300 ccm 20-proz. äthanol. Kalilauge 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird soviel Lösungsmittel abdestilliert, bis kein Benzol mehr übergeht, der Rückstand in 500 ccm Wasser gegossen, die Mischung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit insgesamt 750 ccm Äther extrahiert. Der Extrakt wird zweimal vorsichtig mit 100 ccm Wasser gewaschen und dann mit 200 ccm 10-proz. Natronlauge geschüttelt, wobei ein schwach rosa Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abgetrennt, 5 mal mit je 100 ccm Äther gewaschen, mit 10-proz. Schwefelsäure versetzt und die freie Säure in 1000 ccm Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird vorsichtig mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 5.0 g Hydroxysäure in dreieckigen Prismen vom Schmp. 318–319° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +55° ($c = 1.09$ in Chlf.).

Eine Probe der Hydroxysäure wurde in Äther mit Diazomethan methyliert und der Ester dünnstichtchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft. Auf Fasertonerde war mit Benzol/Äther (8 : 2) nur ein Fleck bei R_F 0.49 nachweisbar.

19 β .28-Epoxy-A-nor-18 α H-oleanen-(1) (XXXI): 0.25 g Hydroxysäure XXVII werden mit 1.5 g Kupferpulver verrieben und in einem Reagenzglas unter Stickstoff im Metallbad auf 350–360° erhitzt. Nach 2 Stdn. wird der Rückstand mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende braune Öl wird in 3 ccm Hexan über 12 g Al_2O_3 chromatographiert. 500 ccm Hexan eluieren ein farbloses Produkt, das nach zweimaliger Kristallisation

aus Methanol/Methylenchlorid in Nadeln vom Schmp. 209–211° anfällt. Mit Tetranitromethan in Chloroform Gelbfärbung.

$C_{29}H_{46}O$ (410.7) Ber. C 84.81 H 11.29 Gef. C 84.37 H 11.15

2ξ-Hydroxy-19β.28-epoxy-2ξ-acetyl-A-nor-18αH-oleanan (XXIX): 0.50 g Hydroxysäure XXVII in 350 ccm Äther werden mit einer äther. Lösung von Methyllithium (aus 0.56 g Lithium und Methylbromid) versetzt und 30 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird vorsichtig mit Wasser versetzt, mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der hinterbleibende farblose Schaum wird in 150 ccm Hexan/Benzol (8 : 2) gelöst und über 20 g Al_2O_3 chromatographiert:

Frakt.-Nr.	Eluens	Schmp.
1	600 ccm Benzol/Hexan (2 : 1)	Spur Öl
2	280 ccm Benzol	208–212° (Methanol)
3	100 ccm Benzol	—
4	500 ccm Benzol	310–315° (Methanol/ CH_2Cl_2)
5	500 ccm Benzol	300–310° (Methanol/ CH_2Cl_2)
6	500 ccm Benzol	295–305° (Methanol/ CH_2Cl_2)
7	200 ccm Äther	—

Frakt. 2 liefert aus Methanol 58 mg XXX in prismatischen Nadeln vom Schmp. 210–211°, $[\alpha]_D^{20}$: +70° ($c = 1.10$ in Chlf.). IR: 1712 (CO), 3500/cm (OH).

$C_{31}H_{50}O_3$ (470.7) Ber. C 79.10 H 10.71 Gef. C 78.99 H 10.43

2ξ-Hydroxy-19β.28-epoxy-2ξ-[1-hydroxy-1-methyl-äthyl]-A-nor-18αH-oleanan (XXX): Die Fraktt. 4–6 der vorstehend beschriebenen Chromatographie liefern aus Äthanol/Chloroform XXX in Prismen vom Schmp. 315–320°.

$C_{32}H_{54}O_3$ (486.7) Ber. C 78.96 H 10.71 Gef. C 79.04 H 10.87

[567/64]