

trennte erneut mit *Girard*-Reagens T und erhielt nach der üblichen Aufarbeitung 0,85 g Ketone und 0,15 g ketonfreie Verbindungen.

Die Ketonfraktion liess sich nach nochmaligem Destillieren aus Petroläther umkrystallisieren. Smp. 103—104°. Durch mehrmaliges Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel erreichte man unter allmählicher Entfernung der letzten Spuren Selen den Smp. 108—109°, der sich nicht mehr änderte. Dicke Säulen.

3,627 mg Subst. gaben 10,100 mg CO₂ und 3,116 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₃ Ber. C 75,86 H 9,70%

Gef. „ 75,99 „ 9,61%

Es liegt ein α , β -ungesättigtes Keton vor, da das U.V.-Absorptionsspektrum¹⁾ die charakteristische Bande mit einem Maximum bei 2370 Å aufweist (log ϵ = 3,98).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

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

136. Zur Kenntnis der Triterpene.

(61. Mitteilung²⁾).

Überführung des β -Amyranonols in β -Amyran und in enol- β -Amyrandionol

von L. Ruzicka und O. Jeger.

(14. IX. 41.)

Bei der Behandlung von β -Amyrin-acetat (Ib) mit Wasserstoffperoxyd³⁾ oder mit Persäuren⁴⁾ und ferner als ein Nebenprodukt bei der Oxydation mit Chromsäure⁵⁾ wurde unter Zunahme der Bruttoformel um 1 O-Atom⁶⁾ eine Verbindung erhalten, die zum Unterschied vom Ausgangsmaterial mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt. Zunächst wurde infolge der Reaktionsträgheit des neuen O-Atoms gegen Ketonreagentien angenommen, dass es sich um eine Oxyverbindung^{4a)} bzw. Oxydoverbindung handle^{4b)}; später liess sich auf Grund des U.V.-Absorptionsspektrums⁶⁾ und der Reduktion der

¹⁾ Aufgenommen unter Verwendung von alkalischer Lösung.

²⁾ 60. Mitteilung *Helv.* **24**, 529 (1941).

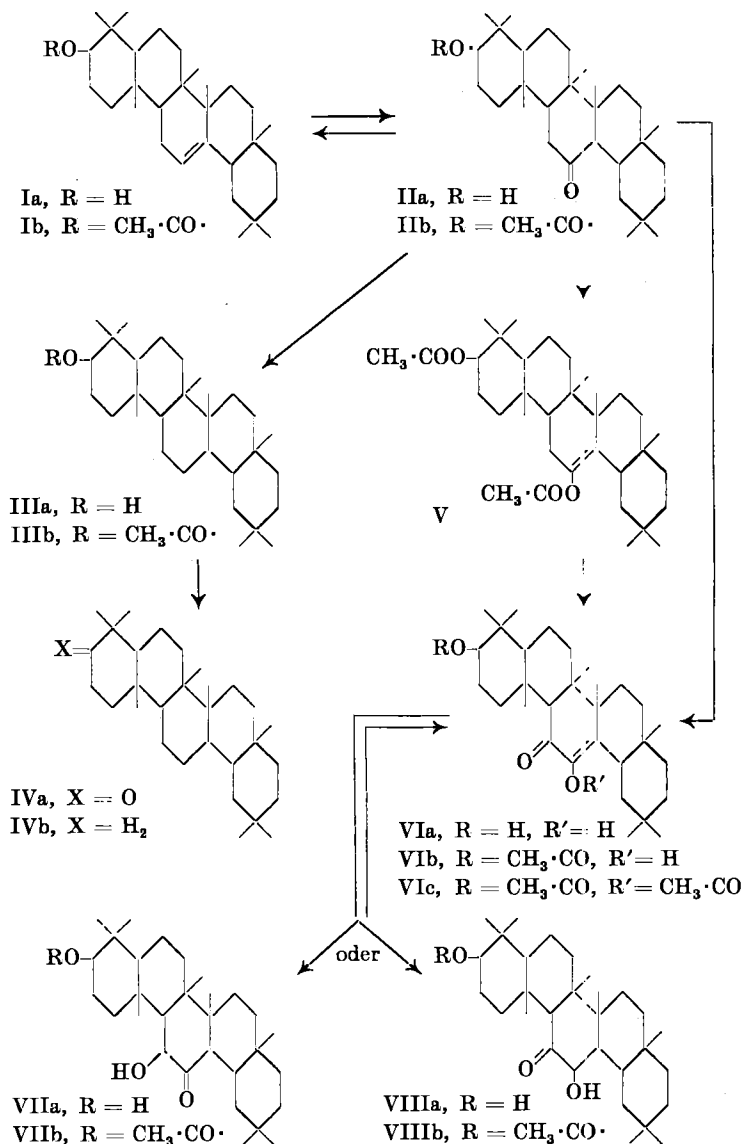
³⁾ *Spring*, *Soc.* **1933**, 1345.

⁴⁾ a) *Rollet* und *Bratke*, *M.* **43**, 685 (1922) benützten Perschwefelsäure in Eisessig;
b) *Ruzicka*, *Silbermann* und *Pieth*, *Helv.* **15**, 1287 (1932), sowie c) *Spring* und *Vickerstaff*, *Soc.* **1937**, 249, Benzopersäure.

⁵⁾ *Beynon*, *Sharples* und *Spring*, *Soc.* **1938**, 1233.

⁶⁾ *Ruzicka*, *Müller* und *Schellenberg*, *Helv.* **22**, 759 (1939).

neuen Sauerstoffgruppe mit Natrium und Amylalkohol zu einer sekundären Alkoholgruppe¹⁾ nachweisen, dass bei den oben erwähnten drei Umsetzungen im β -Amyrin anstelle der Doppelbindung eine Carbonylgruppe getreten war. Die neue Verbindung wurde als Keto-dihydro- β -amyrin²⁾ oder β -Amyranonol¹⁾ (IIa) bezeichnet.



¹⁾ Picard, Sharples und Spring, Chemistry and Industry **58**, 58 (1939) und Soc. 1939, 1045.

²⁾ Ruzicka, Müller und Schellenberg, Helv. **22**, 759 (1939).

Es gelang uns jetzt, die Carbonylgruppe im β -Amyranonol auch katalytisch in Eisessiglösung mit Platinoxid nach *Adams* und *Shriner* zu hydrieren; das neu entstandene sekundäre Hydroxyl wird dabei gleichzeitig unter Wasserabspaltung wieder entfernt und es entsteht β -Amyrin. Merkwürdigerweise liess sich jedoch das β -Amyranonol-acetat unter den gleichen Bedingungen nicht hydrieren, sondern blieb unverändert. Ferner konnte man das β -Amyranonol-acetat unter sehr energischen Bedingungen mit einem eigentlichen Keton-reagens in Umsetzung bringen: beim Erhitzen mit Hydrazin auf 200° unter Druck entstand unter Verseifung der Acetylgruppe das gut kristallisierte β -Amyranonol-hydrazon.

Schliesslich war es möglich, den Carbonylsauerstoff im β -Amyranonol vollständig herauszureduzieren. Nach *Wolff-Kishner* durch Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin und Natriumamylatlösung auf 200° entstand das noch unbekannte β -Amyranol¹⁾ (IIIa), welches bisher durch direkte Hydrierung des β -Amyrins noch nicht zugänglich war²⁾. Durch Oxydation des gesättigten Alkohols mit Chromsäure wurde das β -Amyranon (IVa) bereitet und dieses nach *Wolff-Kishner* in alkoholischer Lösung zum Stammkohlenwasserstoff β -Amyran (IVb) reduziert. Dieses Produkt (Smp. $172-173^{\circ}$) ist verschieden vom gesättigten Kohlenwasserstoff, den *Ruzicka*, *Schellenberg* und *Goldberg*³⁾ in kleinen Mengen bei der Dehydrierung von β -Amyren mit Selen erhielten (Smp. $226-227^{\circ}$). Da beide Kohlenwasserstoffe gegen Tetranitromethan völlig gesättigt sind, so könnten sie sich durch Stereoisomerie voneinander unterscheiden, falls nicht der bei der Dehydrierung entstandene Kohlenwasserstoff z. B. ein durch intermediäre Methanabspaltung gebildetes niederes Homologes vorstellt⁴⁾.

Während sich die oben beschriebenen Umsetzungen alle auf die Carbonylgruppe des β -Amyranonols beziehen, möchten wir im folgenden hauptsächlich über Reaktionen der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe berichten. Kondensationsversuche des β -Amyranonol-acetats (IIb) mit Isoamyl-nitrit bzw. Isoamyl-formiat blieben erfolglos⁵⁾. Desgleichen waren Oxydationsversuche mit Chromsäure ohne Erfolg, da dabei nur amorphe Produkte gefasst werden konnten. Dagegen gelang mit Selendioxyd unter sehr energischen Bedingungen die Einführung einer zweiten

¹⁾ Da vom Acetat IIb ausgegangen wurde, fand gleichzeitig Verseifung der Acetylgruppe statt. Das β -Amyranol entstand auch beim Erhitzen des β -Amyranonol-hydrazons mit Natriumamylatlösung auf 200° .

²⁾ Vgl. z. B. *Ruzicka*, *Huyser*, *Pfeiffer* und *Seidel* A. **471**, 21 (1929).

³⁾ *Helv.* **20**, 802 (1937).

⁴⁾ Ein bei ungefähr 175° unscharf schmelzendes Produkt der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{28}H_{50}$ erhielten *Ruzicka*, *Hösl* und *Ehmann*, *Helv.* **17**, 451 (1934), bei der Dehydrierung von Oleansäure mit Selen.

⁵⁾ Man erhielt nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Carbonylgruppe. Sowohl in Eisessiglösung wie auch in Dioxan unter Druck bei 200° konnte, ausgehend vom Acetat IIb, das Acetat des Dionols isoliert werden, in welchem die Diketogruppierung ziemlich beweglich ist und sehr leicht vollständig enolisiert wird zum enol- β -Amyrandionol-acetat¹⁾ (VIb). Das erhaltene Umsetzungsprodukt gibt mit Eisen(III)-chlorid eine Grünfärbung, die Tetranitromethan-Probe ist schwach positiv, nach der Methode von *Zerewitinoff* wird 1 Mol Methan entwickelt und mit Acetanhydrid-Pyridin findet schon bei Zimmertemperatur quantitativ Acetylierung zum enol- β -Amyrandionol-diacetat (VIc) statt. Dagegen blieb ein Versuch zur katalytischen Hydrierung, in Eisessiglösung in Gegenwart des Platinoxid-Katalysators, sowohl bei VIa wie VIb, erfolglos²⁾. Das Monoacetat (VIb) wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali zum enol- β -Amyrandionol (VIa) verseift. Aus letzterem konnte mit o-Phenylendiamin kein Chinoxalinderivat erhalten werden; auch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung liess das Produkt unverändert³⁾. Das Dionol (VIa) konnte mit Acetanhydrid-Pyridin zum schon erwähnten Diacetat (VIc) reacctyliert werden.

Mit der Diosphenol-Struktur der Verbindungsreihe VI stimmt auch das U.V.-Absorptionsspektrum überein. In Figur A, Kurve 1, teilen wir die Absorptionsbande des Monoacetats (VIb) mit⁴⁾, deren Maximum bei ungefähr 2930 Å, $\log \varepsilon = 4,03$ liegt. Ähnliche Banden weisen die Absorptionsspektren einiger α -Diketone der Steroidreihe auf: Cholestan-2,3-dion⁵⁾ bei 2680 Å, $\log \varepsilon = 4,03$ (in ätherischer Lösung), Cholestan-3,4-dion⁶⁾ bei 2800 Å, $\log \varepsilon = 4,06$ (in Chloroform) und schliesslich die 11,12-Dioxo-cholansäure⁷⁾ bei 2810 Å, $\log \varepsilon = 3,94$ (in Alkohol). Alle diese Banden werden nicht den Diketonen, sondern den enol-Formen zugeschrieben⁸⁾. Die im Vergleich mit den anderen Maxima kurzwelligere Absorption des Cholestan-2,3-dions kann durch das Fehlen eines direkt der enol-Gruppierung

¹⁾ Dass tatsächlich die ursprünglich vorhandene Carbonylgruppe in enol-Form vorliegt, wird weiter unten gezeigt werden.

²⁾ Diesem Resultat steht gegenüber die leichte Reduzierbarkeit des Carbonyls der α, β -ungesättigten Ketogruppe bei Glycyrrhetinsäure und α -Amyrin, *Ruzicka, Leuenberger und Schellenberg*, *Helv.* **20**, 1272 (1937), sowie bei β -Amyrin, *Beynon, Sharples und Spring*, *Soc.* **1938**, 1233. Die Anwesenheit des enolischen Hydroxyls an der Doppelbindung hindert also den Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Wasserstoff.

³⁾ Es hätte dabei Aufspaltung des Ringes C unter Entstehung der entsprechenden Dicarbonsäure eintreten können.

⁴⁾ Zur Verwendung gelangten alkoholische Lösungen.

⁵⁾ *Stiller und Rosenheim*, *Soc.* **1938**, 353; *Inhoffen*, *B.* **70**, 1695 (1937).

⁶⁾ *Butenandt, Schramm, Wolff und Kudszus*, *B.* **69**, 2779 (1937).

⁷⁾ *Barnett und Reichstein*, *Helv.* **21**, 926 (1938).

⁸⁾ Vgl. dazu die ausführlichen Angaben von *H. Dannenberg*, in einem zusammenfassenden Artikel „Über die Ultraviolettabsorption der Steroide“, Einzelausgabe aus den Abhandlungen der Preuss. Akademie der Wissensch. **1939**, Mathem.-naturw. Klasse No. 21, Seite 17.

benachbarten die Rotverschiebung bedingenden quaternären C-Atoms erklärt werden. Noch etwas kurzwelliger absorbiert das Diacetat unseres enol-Dionols (VIc): Maximum bei 2570 Å, $\log \epsilon = 4,0$, Nebenmaximum bei ungefähr 3100 Å, $\log \epsilon = 1,75$. Das gegenüber der freien enol-Form um 360 Å kurzwelligere Maximum des enol-Acetats steht im Einklang mit den Beobachtungen in der Steroidreihe, wo z. B. das enol-Acetat des Cholestan-3,4-dions um 320 Å kurzwelliger absorbiert als das nicht acetylierte Produkt.

In den letzten Monaten haben *Ewen* und *Spring*¹⁾ über ein durch Ozonisation aus α -Amyrandienol-acetat bereitetes α -Amyrandionol-acetat berichtet, in welchem wohl auch die enol-Form vorliegt²⁾, und dessen Absorptionsbande bei 2900 Å, $\log \epsilon = 3,8$, liegt, also mit derjenigen unseres enol-Dionol-acetats (VIb) weitgehend übereinstimmt. Da auch die Schmelzpunkte (bei uns 262—263°, bei *Ewen* und *Spring* 257—258°), die spezif. Drehungen (bei uns +116°, bei *Ewen* und *Spring* +120° in Chloroform) sowie die Eisen(III)-chlorid-Reaktion (Grünfärbung) übereinstimmen, müsste noch durch die Mischprobe geprüft werden, ob die beiden Umwandlungsprodukte des α - und des β -Amyrins nicht vielleicht identisch seien.

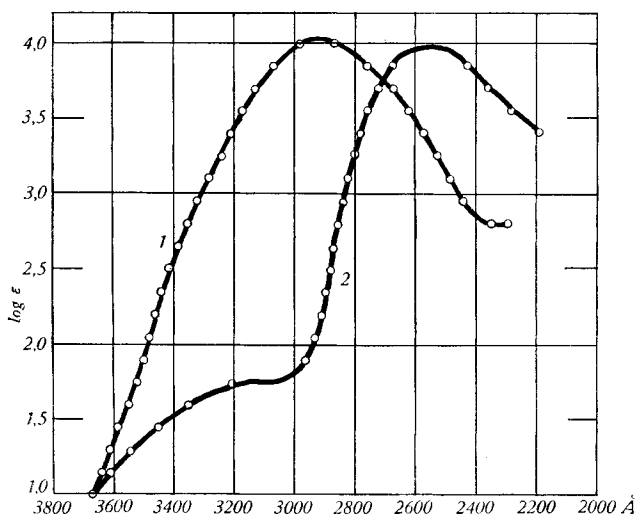


Fig. A.

Kurve 1: enol- β -Amyrandionol-acetat (VIb).

Kurve 2: enol- β -Amyrandionol-diacetat (VIc).

Die beschriebene Umwandlung des β -Amyranonol-acetats (IIb) in das Dionol-acetat (VIb) mittels Seldioxyd geht mit nur un-

¹⁾ Soc. 1940, 1196.

²⁾ Die Autoren formulieren allerdings die enol-Form nicht; es wurde auch kein Diacetat beschrieben.

gefähr 15-proz. Ausbeute vor sich. Diese Umwandlung kann mit über 70-proz. Ausbeute auf einem Umweg durchgeführt werden. Jones und Verrill¹⁾ beschreiben die Einwirkung von kochendem Acetanhydrid und Kaliumacetat aufs β -Amyranonol-acetat, wobei fast quantitativ ein enol-Diacetat gebildet wird, das bei 225—227° schmilzt²⁾. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde aus dem Diacetat β -Amyranonol erhalten. Diese Autoren geben für das enol-Diacetat keine Formulierung. Es muss demselben Formel V zukommen, denn bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung konnten wir daraus recht glatt das enol-Dionol-diacetat (VIc) erhalten. Dadurch ist auch die Richtung der Enolisierung, wie wir sie schon oben in den Formeln VI angenommen haben, festgelegt worden. Das enol-Diacetat V wird im Gegensatze zum β -Amyranonol-acetat (IIb) von Selendioxyd auch bei 200° nicht verändert, ebensowenig findet eine Einwirkung bei der Behandlung von V mit Wasserstoffperoxyd statt, und auch ein Versuch zur katalytischen Hydrierung in Eisessiglösung mit Platinoxid als Katalysator blieb erfolglos. Die Doppelbindung in V wird durch die deutliche Gelbfärbung mit Tetranitromethan angezeigt.

Die Doppelbindung der enol-Gruppierung VI konnte durch Einwirkung von Natrium und Alkohol aufs Diacetat VIc abgesättigt werden. Da das dabei unter vollständiger Verseifung entstehende Ketodiol VIIa bzw. VIIa schlecht krystallisierte, wurde das Rohprodukt mit Acetanhydrid-Pyridin in der Kälte acetyliert. Man erhielt so das β -Amyranondiol-acetat (VIIb bzw. VIIIb). Vorläufig muss dahingestellt bleiben, welche der beiden in Betracht kommenden Formeln die richtige ist. Das alkoholische Hydroxyl im Ringe C ist sehr reaktionsträge, da es auch bei 80° durch Acetanhydrid-Pyridin nicht angegriffen wird. Das Acetat VIIb bzw. VIIIb wird bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure zum enol-Acetat VIb zurückoxydiert.

Wir danken der *Rockefeller-Foundation* in New York für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Überführung des β -Amyranonols (IIa) (Keto-dihydro- β -amyrins) in β -Amyrin (Ia).

230 mg des durch Behandlung von β -Amyrin mit Phtalmonopersäure⁴⁾ gewonnenen β -Amyranonols vom Smp. 206—207°, $[\alpha]_D = -22^\circ$ (in Chloroform), werden in 23 cm³ Eisessig gelöst und mit einem Platinkatalysator (aus 60 mg Platinoxid) hydriert. Die

¹⁾ Kurze Mitteilung in Soc. 1940, 1512.

²⁾ Wir hatten diese Umwandlung schon vor Kenntnisnahme der Mitteilung von Jones und Verrill durchgeführt und fanden den korr. Smp. bei 233—234°.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Anstelle der früher gebrauchten Benzopersäure benützten wir Phtalmonopersäure.

Wasserstoffaufnahme kommt nach 20 Stunden und Verbrauch von etwas über 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand dreimal aus verdünntem Aceton umgelöst. Die erhaltenen Nadeln vom Smp. 188—189° geben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung und zeigen im Gemisch mit dem durch Umwandlung der Glycyrrhetinsäure¹⁾ gewonnenen β -Amyrin vom Smp. 190—192° keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Acetylierung. Das mit Pyridin-Acetanhydrid bereitete Acetat schmilzt bei 241—242°. Mit dem aus natürlichen β -Amyrin bereiteten Acetat (Ib) tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

3,733 mg Subst. gaben 11,194 mg CO₂ und 3,680 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,83 „ 11,02%

$[\alpha]_D = +82^\circ$ ($c = 0,97$ in Chloroform)²⁾

Hydrazon des β -Amyranonols. 550 mg β -Amyranonol-acetat vom Smp. 291—292° werden in 25 cm³ Feinsprit gelöst und mit 3,0 cm³ Hydrazinhydrat im Bombenrohr während 3 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wird dann in Wasser gegossen, die Lösung schwach mit Eisessig angesäuert und mit Äther ausgezogen. Aus Methylalkohol erhält man Nadeln, die 1 Mol Krystallalkohol fest gebunden enthalten. Smp. 138,5—139,5°. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,609; 3,671 mg Subst. gaben 10,068; 10,252 mg CO₂ und 3,643; 3,736 mg H₂O

3,575 mg Subst. gaben 0,197 cm³ N₂ (17°, 719 mm)

C₃₀H₅₂ON₂·CH₃OH Ber. C 76,25 H 11,54 N 5,73%

Gef. „ 76,14; 76,21 „ 11,30; 11,39 „ 6,14%

In einem Versuche wurde zur Entfernung des Krystallalkohols die Substanz im Schiffchen im Hochvakuum geschmolzen und unmittelbar nachher verbrannt. Vor dem Schmelzen konnte man eine leichte Gelbfärbung beobachten, die anscheinend durch eine teilweise Zersetzung der Substanz verursacht wurde.

C₃₀H₅₂ON₂ Ber. C 78,89 H 11,48%

Gef. „ 79,28 „ 10,94%

Reduktion von β -Amyranonol-acetat nach Wolff-Kishner zu β -Amyranol (IIIa).

1,0 g β -Amyranonol-acetat vom Smp. 291—292° werden über Nacht im Bombenrohr mit 20 cm³ einer 5-proz. Lösung von Natrium in Amylalkohol und 3 cm³ Hydrazin auf 190—200° erhitzt. Die Lösung wird in viel Wasser gegossen, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Äthers und des Amylalkohols verbleibende Rückstand (910 mg) wird mit wenig Benzol

¹⁾ L. Ruzicka und A. Marxer, Helv. **22**, 199 (1939).

²⁾ Übereinstimmend mit den für natürliches Acetat angegebenen Werten, vgl. z. B. Helv. **22**, 200 (1939).

versetzt und mit aktiver Kohle entfärbt. Aus Methylalkohol erhält man Nadeln, die scharf bei 186—186,5° schmelzen. Die Substanz gibt mit künstlich bereitetem β -Amyrin¹⁾ vom Smp. 190—192° einen Mischschmelzpunkt bei 186—188°; mit Tetranitromethan tritt keine Gelbfärbung ein. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 160° Blocktemperatur sublimiert.

3,795 mg Subst. gaben 11,703 mg CO₂ und 4,163 mg H₂O

C₃₀H₅₂O Ber. C 84,04 H 12,23%

Gef. „ 84,16 „ 12,28%

$[\alpha]_D = +18,4^\circ$ (c = 1,09 in Chloroform)

Acetylierung. 100 mg Substanz vom Smp. 186—186,5° werden mit 2 cm³ absolutem Pyridin und 3 cm³ Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Aus Chloroform-Methanol erhält man gut ausgebildete, bei 284,5—285° schmelzende Blättchen (IIIb), die mit Tetranitromethan keine Färbung zeigen. Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,709 mg Subst. gaben 11,110 mg CO₂ und 3,844 mg H₂O

C₃₂H₅₄O₂ Ber. C 81,64 H 11,56%

Gef. „ 81,74 „ 11,60%

$[\alpha]_D = +21^\circ$ (c = 1,9 in Chloroform)

β -Amyranon (IVa).

280 mg β -Amyranol werden in 5 cm³ absolutem Chloroform gelöst und mit 40 cm³ Eisessig verdünnt. Zu dieser Lösung werden bei Zimmertemperatur 70 mg Chromtrioxyd (1,5 Atome O) in 5 cm³ 95-proz. Eisessig langsam zugegeben. Man lässt die Lösung 10 Stunden bei 18° stehen und zerstört dann den Überschuss des Oxydationsmittels mit wenig Methanol. Die Lösungsmittel werden im Vakuum eingengt, der Kolbeninhalt mit viel Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Beim Ansäuern der Sodauszüge scheiden sich nur Spuren von Säuren aus. Durch Umkrystallisieren der Neutralteile aus Methanol erhält man Nadeln, die scharf bei 194—195° schmelzen. Zur Analyse wurde bei 170° Blocktemperatur im Hochvakuum sublimiert.

3,750 mg Subst. gaben 11,601 mg CO₂ und 3,997 mg H₂O

C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,42 „ 11,93%

Semicarbazon. Das in üblicher Weise bereitete Semicarbazon bildet aus wässrigem Methanol Blättchen, die unter Zersetzung zwischen 234—236° schmelzen.

2,269 mg Subst. gaben 0,170 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₃₁H₅₃ON₃ Ber. N 8,69 Gef. N 8,34%

Reduktion von β -Amyranon zu β -Amyran (IVb) nach Wolff-Kishner.

200 mg β -Amyranon werden im Einschlussrohr mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol und 1,0 cm³ Hydrazin-

¹⁾ Helv. 22, 199 (1939).

hydrat 15 Stunden auf 200° erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge und Salzsäure gewaschen und eingedampft. Der in Petroläther aufgenommene Rückstand wird durch eine Säule von 15 g Aluminiumoxyd filtriert. Petroläther eluiert 170 mg Substanz; nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 172—173°. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,710 mg Subst. gaben 11,813 mg CO₂ und 4,288 mg H₂O

C₃₀H₅₂ Ber. C 87,30 H 12,70%

Gef. „ 86,89 „ 12,94%

[α]_D = +9,9° (c = 2,53 in Chloroform)

Oxydation von β-Amyranonol-acetat (IIb) mit Selen-dioxyd zum enol-β-Amyrandionol-acetat (VIb).

1,0 g β-Amyranonol-acetat vom Smp. 291—292° werden mit 2,0 g Selendioxyd in 40 cm³ Dioxan (gereinigt nach *Frahm*)¹⁾ suspendiert und in einem Einschlussrohr während 8 Stunden auf 190—200° erhitzt. Während der Reaktion verfärbt sich die Lösung stark gelb infolge des kolloidal gelösten Selen; der grösste Teil des Selen fällt aber krystallin aus. Die Lösung wird vom Selen abfiltriert, im Vakuum stark eingeeengt, in viel Äther gelöst und wiederholt mit verdünnter Lauge und Salzsäure gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers bleiben 600 mg eines von Selen stark rot gefärbten Schaumes, der nach der Zugabe einiger Tropfen Methanol rasch krystallisiert. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die chromatographische Methode nicht, da die Substanz erst mit Benzol ausgewaschen werden kann und vom Benzol auch Selen eluiert wird. Als beste Methode zur Befreiung der Substanz von Selen eignet sich wiederholtes abwechselndes Umlösen aus Chloroform-Methanol und Sublimieren der Krystalle. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operationen erhält man selenfreie Prismen vom Smp. 262—263°, die mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung geben. Die Substanz gibt in Dioxanlösung mit wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung eine Grünfärbung, während in ätherischer oder alkoholischer Lösung keine Farbenreaktion eintritt. Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 130° im Hochvakuum getrocknet.

[α]_D = +116° (c = 0,75 in Chloroform)

3,628 mg Subst. gaben 10,205 mg CO₂ und 3,332 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₄ Ber. C 77,06 H 10,11%

Gef. „ 76,76 „ 10,28%

Acetylierung. 50 mg enol-β-Amyrandionol-acetat werden mit 2 cm³ Pyridin und 3 cm³ Acetanhydrid stehen gelassen. Nach dem Verdampfen der flüchtigen Produkte im Vakuum und Umkrystalli-

¹⁾ B. 71, 2629 (1938).

sieren aus Chloroform-Methanol schmelzen die erhaltenen Blättchen¹⁾ scharf bei 232° und zeigen im Gemisch mit enol- β -Amyrandionol-diacetat (VIc), das durch Oxydation des enol- β -Amyranonol-diacetats (V) mit Chromsäure erhalten wurde, keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

$$[\alpha]_D = +77,5^{\circ} \quad (c = 2,17 \text{ in Chloroform})$$

3,695 mg Subst. gaben 10,241 mg CO₂ und 3,200 mg H₂O

C₃₄H₅₂O₅ Ber. C 75,51 H 9,69%

Gef. „ 75,64 „ 9,69%

Alkalische Verseifung des Monoacetats. 100 mg Substanz vom Smp. 262—263° werden eine Stunde lang mit 10 cm³ 5-proz. methanolischem Kaliumhydroxyd gekocht. Aus Aceton-Wasser (4:1) erhält man das enol- β -Amyrandionol (VIa) in Form von Nadeln, die scharf bei 222—223° schmelzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

$$[\alpha]_D = +136,5^{\circ} \quad (c = 0,41 \text{ in Chloroform})$$

3,716 mg Subst. gaben 10,693 mg CO₂ und 3,478 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₃ Ber. C 78,88 H 10,58%

Gef. „ 78,52 „ 10,47%

Reacetylierung. 16 mg enol- β -Amyrandionol vom Smp. 222—223° werden mit 0,5 cm³ Pyridin und 1,0 cm³ Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 232°. Die Substanz gibt mit dem oben beschriebenen Diacetat (VIc) vom Smp. 232° keine Schmelzpunktserniedrigung; in Tetranitromethan löst sie sich farblos, in konz. Schwefelsäure mit dunkel gelber Farbe.

Versuch zur Bildung eines Chinoxalins. 50 mg enol- β -Amyrandionol werden mit 1,1 Mol o-Phenylendiamin in 5 cm³ Eisessig gelöst und 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Schicht mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach dem Eindampfen des Äthers wird mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Erhalten wurde das Diacetat vom Smp. 232°.

Reduktion des enol- β -Amyrandionols (VIa) mit Natrium und Alkohol zum β -Amyranondiol (VIIa bzw. VIIIa).

450 mg Diacetat vom Smp. 232° werden zuerst durch 1-stündiges Kochen mit 45 cm³ 2-proz. äthylalkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und nachher rasch bei Siedehitze mit 4 g Natrium versetzt. Nach einer Viertelstunde war fast alles Natrium gelöst. Es werden noch 15 cm³ Äthanol zugegeben, die Lösung erkalten gelassen, Äther zugefügt und mit Wasser alkalifrei gewaschen. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum bildet einen Schaum (410 mg), der mit Acetanhydrid-Pyridin in der Kälte acetyliert wird. Aus Chloroform-Methanol erhält man Nadeln, die zuerst unscharf bei 206—210° schmelzen. Nach der zweiten Krystallisation steigt der Schmelzpunkt sprunghaft auf 299—300° und wird jetzt weder durch weiteres Umlösen noch durch Sublimieren geändert. Mit Tetranitromethan reagiert die Substanz nicht, in konz. Schwefelsäure löst sie

¹⁾ Bei raschem Krystallisieren aus gesättigter Lösung erhält man Prismen.

sich mit dunkel gelber Farbe. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

3,795 mg Subst. gaben 10,690 mg CO₂ und 3,596 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₄ Ber. C 76,75 H 10,47%

Gef. „ 76,87 „ 10,60%

Nach der Analyse liegt das Monoacetat des β -Amyranondiols (VIIb bzw. VIIIb) vor.

Oxydation des β -Amyranondiol-acetats (VIIb bzw. VIIIb) mit Chromsäure zum enol- β -Amyrandionol-acetat (VIb).

100 mg des durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnenen β -Amyranondiol-acetats werden in 10 cm³ einer Benzol-Eisessig-Mischung (1:9) gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 20 mg Chromtrioxyd (1,5 Atome O) in 5 cm³ Eisessig versetzt. Nach 20 Stunden wird die Lösung zur Zerstörung der überschüssigen Chromsäure mit wenig Methanol versetzt, dann mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Säure und Lauge gewaschen. Bei dem Ansäuern des alkalischen Auszuges fallen nur sehr wenige Flocken aus. Das Gewicht des rohen Neutralprodukts betrug 80 mg, das in wenig Benzol gelöst und durch eine Säule von 4 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Benzol eluiert 70 mg Substanz, die nach zweimaliger Krystallisation aus Chloroform-Methanol scharf bei 262—263° schmilzt. Die erhaltenen Prismen sind mit dem durch Oxydation des β -Amyranonol-acetats mit Selendioxyd gewonnenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt identisch.

enol- β -Amyranonol-diacetat (Vb).

500 mg des β -Amyranonol-acetats (IIb) vom Smp. 292—293° werden mit 1,0 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 cm³ Acetanhydrid 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die rotbraune Lösung wird mit viel Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abgedampft. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand in Benzol aufgenommen und durch eine Säule von 20 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Alle dunkel gefärbten Verunreinigungen bleiben in der Säule, das Eluat läuft farblos ab. Rohausbeute 450 mg Substanz. Zur weiteren Reinigung wird aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Die prismatischen Nadeln vom Smp. 233—234° gaben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, in konz. Schwefelsäure lösen sie sich unter schwacher Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,747 mg Subst. gaben 10,662 mg CO₂ und 3,500 mg H₂O

C₃₄H₅₄O₄ Ber. C 77,52 H 10,33%

Gef. „ 77,65 „ 10,45%

Oxydation des enol- β -Amyranonol-diacetats (Vb) mit Chromsäure-Schwefelsäure zum enol- β -Amyrandionol-diacetat (VIc).

200 mg Diacetat vom Smp. 233—234° werden in einer Mischung von 7,5 cm³ Eisessig, 2,5 cm³ Benzol und 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und innert 30 Minuten mit einer Lösung von 130 mg Chromtrioxyd (7,5 Atome O)¹⁾ in 5 cm³ 90-proz. Essigsäure versetzt. Man lässt über Nacht bei 20° stehen und zerstört dann den Überschuss des Oxydationsmittels mit wenig Methanol. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 160 mg Neutralprodukt und 10 mg Säuren.

Der saure Anteil bildet eine farblose amorphe Masse und wurde vorläufig noch nicht näher untersucht.

Das Neutralprodukt liefert nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol flache Prismen, die scharf bei 233° schmelzen. Die Substanz gibt mit dem bei 233—234° schmelzenden Ausgangskörper keine Schmelzpunktserniedrigung, unterscheidet sich von ihm aber durch die Farbreaktionen. In Tetranitromethan löst sie sich farblos, mit konz. Schwefelsäure erhält man eine hellrote, nach wenigen Sekunden dunkelgelb werdende Farbe. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

3,763 mg Subst. gaben 10,412 mg CO₂ und 3,263 mg H₂O

C ₃₄ H ₅₂ O ₅	Ber. C 75,51	H 9,69%
	Gef. „ 75,51	„ 9,70%

Alkalische Verseifung zum enol- β -Amyrandionol (VIa). 300 mg enol- β -Amyrandionol-diacetat vom Smp. 233° werden während 3 Stunden mit 15 cm³ 4-proz. methanolischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht. Der Methylalkohol wird abgedampft, der Rückstand in Äther-Wasser aufgenommen, die ätherische Schicht gewaschen und der Äther abdestilliert. Die Substanz bildet eine amorphe Masse, die man leicht aus wässrigem Aceton oder Methylalkohol umkrystallisieren kann. Die bei 220—221° schmelzenden Nadeln geben mit dem bei 222—223° schmelzenden Verseifungsprodukt des enol- β -Amyrandionol-acetats keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Zur Analyse wurde bei 190° im Hochvakuum sublimiert.

3,680; 3,678 mg Subst. gaben 10,635; 10,653 mg CO₂ und 3,453; 3,486 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. C 78,89	H 10,60%
	Gef. „ 78,87; 79,04	„ 10,50; 10,60%

Mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur oder bei 80° erhält man das Diacetat zurück.

Die Analysen sind in unserer Mikroanalytischen Abteilung (Leitung H. Gubser) ausgeführt worden.

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

¹⁾ Diese Menge Oxydationsmittel erwies sich als besonders günstig.