

mass des dem jeweiligen Zweck angepassten Schutzes von reinsten Solen bei Erhaltung einer genügenden Aktivität ihrer Oberflächenkomplexe erscheint nun durch die Erkenntnis der konstitutiven Unterlagen der verschiedenen Mechanismen der Schutzwirkung gewährleistet.

Bezüglich weiterer einschlägiger Fragen auf dem Gebiete der reinsten Kolloide darf auf nachfolgende Mitteilungen verwiesen werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 16. Zur Kenntnis der Triterpene.

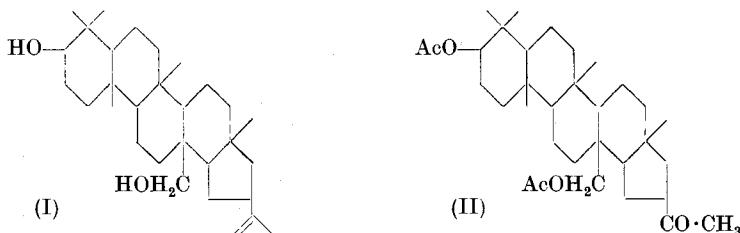
(63. Mitteilung<sup>1</sup>)).

#### Oxydation von Betulin-diacetat mit Phthalmonopersäure und mit Selendioxyd

von L. Ruzicka, M. Brenner und Ed. Rey.

(27. XII. 41.)

Da auf Grund der Umwandlung von Betulin in Lupeol<sup>2</sup>) (Lupenol) das Betulin als Lupendiol betrachtet werden muss, so war es wünschenswert, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Lupeol gemachten Erfahrungen<sup>3</sup>) auch für den Abbau des Betulins zu benützen. Über die Ergebnisse der Oxydation von Betulin-diacetat mit Chromsäure wurde schon berichtet<sup>4</sup>). Es entsteht dabei ebenso, wie bei der analogen Behandlung des Lupeol-acetats<sup>3</sup>), als neutrales Produkt unter Abspaltung der Methylenengruppe ein Norketon. Bei Annahme der arbeitshypothetischen Formel I für Betulin<sup>5</sup>) kommt dem Diacetoxy-nor-lupanon Formel II zu.



<sup>1</sup>) 62. Mitt. Helv. **24**, 1236 (1941).

<sup>2</sup>) Ruzicka und Brenner, Helv. **22**, 1523 (1939).

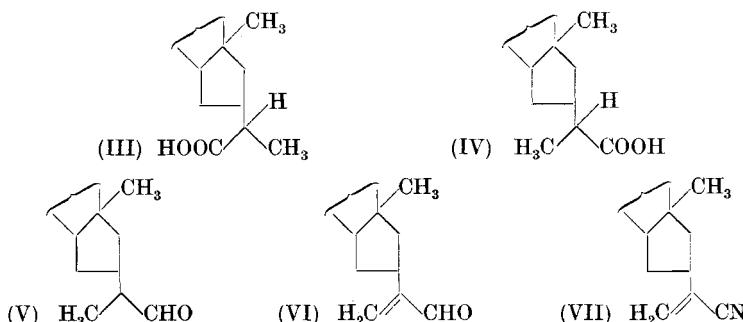
<sup>3</sup>) Ruzicka und Rosenkranz, Helv. **22**, 778 (1939); **23**, 1311 (1940).

<sup>4</sup>) Ruzicka und Brenner, Helv. **23**, 1325 (1940).

<sup>5</sup>) Ruzicka und Rosenkranz, Helv. **23**, 1317 (1940).

Als saures Oxydationsprodukt erhielt man, ausgehend sowohl von Lupeol-acetat wie von Betulin-acetat ein Gemisch von wahrscheinlich je zwei stereoisomeren Säuren, die noch alle Kohlenstoffatome der Ausgangssubstanz enthalten und durch verschiedene Schmelzpunkte und spezifische Drehungen charakterisiert sind. Es war allerdings ein Unterschied im Verhalten der stereoisomeren Paare der Dioxy- und der Monooxy-lupansäuren festzustellen. Während von den beiden Monooxysäuren nur die eine gegen kochendes alkoholisches Kali beständig ist, und die andere labile Form dabei in die stabile übergeht, werden die beiden isomeren Dioxsäuren beim Verseifen mit alkoholischem Kali optisch nicht verändert. Nach der Veresterung des Verseifungsprodukts mit Diazomethan und Kochen mit Acetanhydrid erhält man die beiden ursprünglichen Diacetoxy-lupansäure-methylester zurück.

Die stereoisomeren Paare der Dicarbonsäuren unterscheiden sich untereinander wohl durch die Konfiguration des zum Carboxyl  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatoms, so dass für die Stereoisomeren die Formeln III und IV in Betracht gezogen werden können.



Als Einwirkungsprodukt von Phthalmonopersäure auf Lupeol-acetat erhielten *Ruzicka* und *Rosenkranz*<sup>1)</sup> ein Monoxyd, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali oder alkoholischer Schwefelsäure unter Umlagerung das bei 173° schmelzende Oxy-lupanal lieferte (V). Auch aus Betulin-diacetat konnten wir ein Monoxyd erhalten, das beim Kochen mit alkoholischem Kali ein bei 270° schmelzendes Dioxy-lupanal<sup>2)</sup> lieferte. Die Anwesenheit der Aldehydgruppe in diesem Produkt folgt auf Grund der Absorptionsbande im U.V.<sup>3)</sup> und der Oxim-Bildung. Die Oxydation des Diacetyl-betulin-oxyds mit Chromsäure lieferte das Gemisch der beiden stereoisomeren

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 778 (1939).

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. *Balenović, Solter und Munk*, M. **74**, 60 (1941), beschrieben inzwischen die Isolierung von Diacetoxy-lupanal bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat oder stark verdünntem Ozon auf Betulin-diacetat in Eisessig. Vgl. dazu auch Helv. **25**, 171 (1942).

<sup>3)</sup> Genauere Angaben über die Absorptionsspektra findet man im experimentellen Teil.

Diacetoxy-lupansäuren, die als Ester charakterisiert wurden und sich mit den durch direkte Oxydation von Betulin-diacetat mit Chromsäure erhaltenen Präparaten als identisch erwiesen.

Bei der Oxydation des Lupeol-acetats und des Lupeol-acetatoxyds mit Chromsäure wurden nach Veresterung des sauren Oxydationsproduktes mit Diazomethan seinerzeit zwei verschiedene Acetoxy-lupansäure-methylester erhalten, die bei der Verseifung die gleiche Oxy-lupansäure  $C_{30}H_{50}O_3$  (Smp. 291—292°,  $[\alpha]_D = +8,3$ ) lieferten. Wir halten es aber für möglich, dass die damals isolierten Präparate der Acetoxy-methylester keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische der Stereoisomeren in verschiedenem Mengenverhältnis waren<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist immerhin die Entstehung der gleichen wohl einheitlichen Oxycarbonsäure aus beiden Acetyl-estern. Übrigens sei erwähnt, dass bei der Oxydation von Betulin-diacetat bzw. von Betulin-diacetat-oxyd mit Chromsäure die beiden stereoisomeren Säuren nicht im gleichen Mengenverhältnis entstehen. Auf Grund der chromatographischen Trennung ergibt sich ausgehend von Betulin-diacetat das Vorherrschen der rechtsdrehenden Diacetoxy-lupansäure und ausgehend von Betulin-diacetat-oxyd die vorzugsweise Bildung der linksdrehenden Säure.

Als neutrales Oxydationsprodukt des Diacetyl-betulin-oxyds mit Chromsäure wurde das Diacetoxy-nor-lupanon erhalten, welches mit dem von der direkten Oxydation des Betulin-diacetats mit Chromsäure herrührenden Präparat identisch war. Auch in diesem Punkt stimmt also das Verhalten von Lupeol-acetat und Betulin-diacetat überein.

Bei der Einwirkung von Selendioxyd auf Lupeol-acetat in Eisessig- oder Benzollösung erhielten Ruzicka und Rosenkranz<sup>2)</sup> das Acetoxy-lupenal (VI). Das daraus bereitete Oxy-lupenal-oxim lieferte beim Kochen mit Acetanhydrid unter Wasserabspaltung das Nitril (VII). Die gleiche Reaktionsfolge konnten wir nun auch beim Oxydieren von Betulin-diacetat mit Selendioxyd verwirklichen. Das so bereitete Diacetoxy-lupenal lieferte bei der alkalischen Verseifung das Dioxy-lupenal und aus dem Oxim des letzteren entstand durch Behandlung mit Acetanhydrid das Diacetoxy-lupensäure-nitril. Ausgehend von Betulin-diacetat wurde diese Umwandlungsreihe noch weiter fortgeführt. Das durch katalytische Hydrierung aus dem

<sup>1)</sup> Es sei betont, dass eine befriedigende Trennung der Diacetoxy-lupansäure-methylester nur auf chromatographischem Wege möglich war und dass bei der Bearbeitung der Acetoxy-lupansäure-ester diese Methode noch nicht in Anwendung gebracht worden war. Es ist wahrscheinlich, dass sich auch in diesem Falle die Stereoisomeren durch Chromatographieren besser würden trennen lassen. Wir halten es für möglich, dass schon die Oxide des Lupeol-acetats und Betulin-diacetats wie auch die daraus durch Umlagerung entstehenden Aldehyde Gemische von bisher noch nicht getrennten Stereoisomeren (analog III und IV) vorstellen.

<sup>2)</sup> Helv. 23, 1311 (1940).

Diacetoxy-lupensäure-nitril hergestellten Diacetoxy-lupansäure-nitril<sup>1)</sup> lieferte nach alkalischer Verseifung zur Dioxsäure, Acetylierung und Methylierung der letzteren, ein Gemisch der beiden stereoisomeren Diacetoxy-lupansäure-methylester, die sich nach der chromatographischen Trennung mit den oben erwähnten Präparaten identisch erwiesen.

Schliesslich wurde das Diacetoxy-lupenal mit 2 Mol Wasserstoff katalytisch zum Diacetoxy-lupanol hydriert, woraus bei der nachträglichen Oxydation mit Chromsäure die rechtsdrehende Diacetoxy-lupansäure in Form ihres Methylesters erhalten werden konnte.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### A. Oxydation von Betulin-diacetat mit Phtalmonopersäure.

##### Titration von Betulin-diacetat mit Phtalmonopersäure.

Je 50,6 mg Betulin-diacetat, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Äther-Chloroform (3 : 2), versetzte man bei -10° mit 4 cm<sup>3</sup> (entsprechend ungefähr 4 Atom wirksamen Sauerstoffs) einer Lösung von Phtalmonopersäure in Äther-Chloroform (1 : 1), die einen Gehalt von 1,4 mg aktivem Sauerstoff pro cm<sup>3</sup> aufwies. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit Äther auf 10 cm<sup>3</sup> verdünnt; zu 2 cm<sup>3</sup> davon fügte man 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kaliumjodidlösung und 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure, und titrierte das ausgeschiedene Jod. Die Differenz im Thiosulfatverbrauch gegenüber Blindversuchen betrug 1,85 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Lösung (ber. für 1 Atom Sauerstoff 1,92 cm<sup>3</sup>). Bei 48-stündigem Stehen der Reaktionslösung war der Sauerstoffverbrauch genau gleich.

##### Herstellung von Diacetyl-betulin-oxyd.

Man versetzte eine Lösung von 30 g Betulin-diacetat in 150 cm<sup>3</sup> Chloroform mit 375 cm<sup>3</sup> einer 0,2-molaren ätherischen Lösung von Phtalmonopersäure (entsprechend 1,3 Atom Sauerstoff) und liess 48 Stunden stehen. Es wurde von der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert und nacheinander mit Sodalösung, eiskalter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdampfte man die Lösungsmittel im Vakuum. Das bei 195—200° schmelzende Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren entweder aus Hexan-Benzol oder aus Aceton gereinigt werden.

Ein durch Umkristallisieren aus Hexan-Benzol erhaltenes Präparat schmolz bei 198—205° (sintert bei 190°). Zur Analyse trocknete man bei 130—140° im Hochvakuum.

4,200 mg Subst. gaben	11,58 mg CO <sub>2</sub>	und 3,73 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 75,23	H 10,03%
	Gef. , , 75,24	, , 9,94%

Von beiden Präparaten wurde in alkoholischer Lösung das Absorptionsspektrum im U.V. aufgenommen; das aus Aceton um-

<sup>1)</sup> Auch dieses Produkt könnte aus einem Gemisch Stereoisomerer bestehen.

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und in einem zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt worden.

krystallisierte Präparat wurde vorher noch 2-mal rasch aus Methanol umgelöst. Oberhalb 240 m $\mu$  war keine Absorptionsbande vorhanden, was auf die Abwesenheit einer Aldehydgruppe hindeutet. Mit Tetranitromethan zeigte keines der Präparate eine Gelbfärbung.

#### Umlagerung des Diacetyl-betulin-oxyds ins Diacetoxy-lupanal.

Mit Alkohol. Mehrstündigtes Kochen des Oxyds in alkoholischer Lösung führte zu einem Anstieg des Schmelzpunktes, der unscharf zwischen 220—240° lag, bei gleichbleibenden Analysenresultaten. Im U.V.-Absorptionsspektrum tritt eine Bande mit flachem Maximum bei ungefähr 280—300 m $\mu$  auf ( $\log \epsilon = 1,3$ ).

Mit Dioxan-Wasser. 1 g rohes Diacetyl-oxyd wurde 10 Tage mit 50 cm<sup>3</sup> Dioxan und 25 cm<sup>3</sup> Wasser am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht waren 750 mg Krystalle abgeschieden, die bei 225—235° schmolzen. Zur Reinigung wurde eine konzentrierte Benzollösung durch eine Säule von 25 g Aluminiumoxyd filtriert. Mit Benzol-Äther liessen sich 400 mg Substanz eluieren, während weitere 300 mg durch Aceton herausgewaschen werden konnten. Das Aceton-Eluat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei ungefähr 205—210° (Präparat a) und zeigte im U.V. kein deutliches Absorptionsmaximum in der Gegend von 290 m $\mu$ ; eine vorhandene flach ansteigende Bande ( $\log \epsilon =$ ungefähr 1,1 bei 290 m $\mu$ ) deutet immerhin auf die Anwesenheit einer geringen Menge von Aldehyd im vorliegenden Gemisch hin. Das Benzol-Aceton-Eluat schmolz nach Umlösen aus Alkohol bei 248—253° (sintert bei 230°, Präparat b) und weist im U.V. ein Maximum bei 290 m $\mu$  auf ( $\log \epsilon = 1,4$ ) und dürfte danach schon beträchtliche Anteile an Diacetoxy-lupanal<sup>1)</sup> enthalten.

Gef. a) C 75,39 H 10,00%

„ b) „ 75,16 „ 10,08%

Mit Alkali. 200 mg Diacetyl-betulin-oxyd, das aus Methanol umkrystallisiert war und bei ungefähr 210—215° schmolz, wurden 1 Stunde mit 10 cm<sup>3</sup> 1-n. methanolischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Man fällt durch Versetzen mit Salzsäure und reinigte das Produkt durch Umlösen aus verdünntem Alkohol. Das Analysenpräparat schmolz bei 261—265° und wies in alkoholischer Lösung ein Absorptionsmaximum im U.V. bei 290 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 1,7$ ) auf (Präparat a). Ein noch etwas höher schmelzendes Produkt erhielt man bei analoger Behandlung des obigen Benzol-Äther-Eluats; das

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Das von Balenović, Solter und Munk, l. c. beschriebene Diacetoxy-lupanal schmilzt bei 255° (sintert bei 245°). Unser Präparat b könnte somit schon fast reinen Aldehyd vorstellen.

so bereitete Präparat b schmolz bei 263—272° und das Absorpt.-Max. im U.V. lag bei 290 m $\mu$  ( $\log \varepsilon = 1,7$ ).

a) 3,745 mg Subst. gaben 10,775 mg CO<sub>2</sub> und 3,650 mg H<sub>2</sub>O  
b) 3,990 mg Subst. gaben 11,474 mg CO<sub>2</sub> und 3,980 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 78,55 H 10,99%  
Gef. „ a) 78,52; b) 78,48 „ a) 10,91; b) 11,16%

Es liegt also Dioxy-lupanal vor.

Aus einem bei ungefähr 230° schmelzenden Präparat aus den Mutterlaugen wurde das Oxim bereitet, das nach Umlösen aus verdünntem Alkohol etwas oberhalb 200° schmolz.

4,004 mg Subst. gaben 11,165 mg CO<sub>2</sub> und 3,903 mg H<sub>2</sub>O  
4,230 mg Subst. gaben 0,109 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 711 mm)  
C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 76,06 H 10,85 N 2,96%  
Gef. „ 76,10 „ 10,91 „ 2,83%

#### Oxydation von Diacetyl-betulin-oxyd mit Chromsäure.

10 g Diacetyl-betulin-oxyd (aus Aceton umkristallisiert) wurden in 300 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst. Die Lösung kühlte man auf 70—80° ab, fügte auf einmal 3,7 g Chromtrioxyd (2 Mol) in 20 cm<sup>3</sup> 75-proz. Essigsäure zu und liess 1 Tag stehen. Anschliessend wurde noch 30 Minuten auf 40—50° erwärmt, mit 20 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt, abgekühlt und durch Zusatz von 350 cm<sup>3</sup> 0,2-n. Salzsäure gefällt. Nach 2-stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und dann in Äther gelöst. Nach der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Arbeitsweise enthielt man 7,5 g saure und 1,8 g neutrale Produkte.

Aus den sauren Anteilen konnten die Diacetoxo-(+)-lupansäure und die Diacetoxo-(--)-lupansäure in Form ihrer Methylester isoliert werden. Der Identitätsbeweis wurde durch Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifische Drehung erbracht. Ein genaueres Bild über das Mengenverhältnis der beiden Isomeren kann nur eine chromatographische Trennung geben<sup>1)</sup>. Während dieses Verhältnis bei der Oxydation von Betulin-diacetat mit Chromsäure<sup>2)</sup> ungefähr 2:1 zugunsten der Diacetoxo-(+)-lupansäure beträgt, ist es im vorliegenden Falle erheblich auf die Seite der (--) -Säure verschoben.

Eine vorläufige Untersuchung der neutralen Anteile ergab höchstwahrscheinlich das Vorliegen eines Gemisches von Diacetoxynor-lupanon, Diacetoxylupanal und unverändertem Oxyd.

#### Energische Behandlung der beiden Diacetoxylupansäure-ester mit Alkali.

Je 300 mg Ester wurden mit einer Lösung von 750 mg Natrium in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 15 Stunden im geschlossenen Rohr auf

<sup>1)</sup> Helv. 23, 1331 (1940): „Trennung mittels Alkali“.

<sup>2)</sup> Helv. 23, 1330 (1940).

180° erhitzt. Die Verseifungsprodukte wurden durch Zufügen von verdünnter Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion ausgefällt, abfiltriert, in Alkohol gelöst, mit ätherischen Diazomethanlösung versetzt und nach 1-tägigem Stehen bei 0° von den Lösungsmitteln befreit. Die rohen Oxy-ester gaben nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mit 4 cm<sup>3</sup> Pyridin und 4 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid bei der nachfolgenden üblichen Aufarbeitung die rohen Acetylverbindungen. Umlösen aus Äther-Hexan lieferte in jedem Fall glatt das Ausgangsmaterial zurück (Krystallform, Schmelzpunkt, Mischprobe). Eine Umlagerung der einen in die andere Form ist demnach nicht eingetreten.

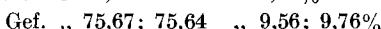
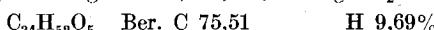
### B. Oxydation von Betulin-diacetat mit Selendioxyd.

#### Herstellung des Diacetoxy-lupenals.

Eine Lösung von 1 g Betulin-diacetat in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde mit 1 g Selendioxyd 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Man filtrierte noch warm vom ausgeschiedenen Selen ab, fügte 1 g wasserfreies Natriumacetat zum Filtrat und verdampfte durch Erwärmen im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wurde in Äther und Wasser aufgenommen, die Ätherschicht mehrmals gründlich mit 2-n. Sodalösung und nachher mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhielt so ein gelbes Pulver, welches in Benzol gelöst und durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) filtriert wurde. Benzol eluierte 500 mg gelben Schaum, der auf Zusatz von wenig Alkohol sofort krystallisierte. Behandlung mit Tierkohle in Acetonlösung, Umkrystallisieren nacheinander aus Alkohol-Chloroform, dann aus Acetanhydrid und schliesslich aus Alkohol lieferte farblose Nadeln, die bei 249—251° schmolzen. Mit Tetranitromethan trat nur eine ganz schwache Gelbfärbung ein.

$$[\alpha]_D = +8,4^\circ \text{ (c} = 1,01 \text{ in Chloroform)}$$

3,710; 3,823 mg Subst. gaben 10,287; 10,596 mg CO<sub>2</sub> und 3,168; 3,336 mg H<sub>2</sub>O



Wurde die Oxydation durch 24-stündigiges Erhitzen von 1 g Betulin-diacetat mit 1 g Selendioxyd in 20 cm<sup>3</sup> Benzol auf 160° im Bombenrohr, oder durch 1-stündigiges Kochen von 1 g Betulin-diacetat mit 1 g Selendioxyd in 100 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid ausgeführt, so erhielt man nach der beschriebenen Aufarbeitung das gleiche Reaktionsprodukt. Der Identitätsbeweis wurde erbracht durch Analyse, Bestimmung von Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und optischer Drehung.

Oxydation in Benzol:  $[\alpha]_D = +7,8^\circ \text{ (c} = 0,99 \text{ in Chloroform)}$

Oxydation in Acetanhydrid:  $[\alpha]_D = +8,8^\circ \text{ (c} = 0,99 \text{ in Chloroform)}.$

### Verseifung des Diacetoxy-lupenals zu Dioxy-lupenal.

100 mg Diacetoxy-lupenal vom Smp. 249—251° wurden zwei Stunden mit einem Überschuss von 1-n. alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Hernach wurde im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nun mit 2-n. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Rückstand (85 mg) wurde aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 254° und liessen sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren.

$$[\alpha]_D = -2,5^\circ \text{ (c} = 1,0 \text{ in Chloroform)}$$

3,883 mg Subst. gaben	11,230 mg CO <sub>2</sub> und	3,670 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	78,89 H 10,60%
Gef. „	78,92 „	10,57%

Oxim. 30 mg Dioxy-lupenal, 30 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 60 mg frisch geschmolzenes Kaliumacetat wurden in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 4 Stunden gekocht. Anschliessend wurde heiss vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und die klare Lösung auf ca. 2 cm<sup>3</sup> eingeengt. Nach dem Versetzen mit einigen Tropfen destillierten Wassers bis zur leichten Trübung krystallisierte das Oxim in weissen verfilzten Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol lag der Smp. bei 201°. Zur Analyse wurde 8 Stunden im trockenen Luftstrom bei 90° getrocknet.

5,738 mg Subst. gaben	0,162 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (17°, 725 mm)
C <sub>30</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. N 2,97 Gef. N 3,17%

### Herstellung von Diacetoxy-lupensäure-nitril.

1,1 g Dioxy-lupenal wurden wie oben beschrieben ins Oxim übergeführt und das scharf getrocknete rohe Oxim mit 25 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Die etwas braun gewordene Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und gründlich mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand (1,1 g) in 15 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (4 : 1) gelöst und über eine Säule von 20 g Aluminiumoxyd (nach Brockmann) nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (1 : 1) herausgelösten Fraktionen krystallisierten sofort auf Zusatz von wenig Methylalkohol, während die letzten Eluate nur harziges Material ergaben, das verworfen wurde. Die bei ca. 220° schmelzenden Krystalle wurden zur weiteren Reinigung abwechselungsweise aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 215° sublimiert. Der Schmelzpunkt der schliesslich erhaltenen verzweigten Nadeln blieb unverändert bei 234°. Mit Tetranitromethan trat keine Gelbfärbung auf.

$$[\alpha]_D = +14,7^\circ \text{ (c} = 1,4 \text{ in Chloroform)}$$

3,908 mg Subst. gaben	10,88 mg CO <sub>2</sub> und	3,310 mg H <sub>2</sub> O
3,485 mg Subst. gaben	0,085 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 713 mm)	
C <sub>34</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C	75,93 H 9,56 N 2,60%
Gef. „	75,98 „	9,48 „ 2,68%

### Partielle Hydrierung des Diacetoxy-lupensäure-nitrils.

500 mg Diacetoxy-lupensäure-nitril wurden in einem Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> Dioxan und 30 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und unter Zusatz von 250 mg Palladium-Calciumcarbonat katalytisch hydriert. Nach dem ziemlich rasch erfolgten Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand.

Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert und der letztere mit heissem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun ganz zur Trockene verdampft, in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und bis zur beginnenden Krystallisation mit etwas Methanol versetzt. Die Substanz krystallisiert in schönen Prismen vom Smp. 275°.

$$[\alpha]_D = +12,0^\circ \text{ (c} = 0,4 \text{ in Chloroform)}$$

4,028 mg Subst. gaben 11,18 mg CO<sub>2</sub> und 3,520 mg H<sub>2</sub>O

7,670 mg Subst. gaben 0,192 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 725 mm)

C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 75,65 H 9,90 N 2,60%

Gef. „, 75,75 „, 9,78 „, 2,81%

Es liegt das Diacetoxy-lupansäure-nitril vor.

Alkalische Verseifung. 1,25 g Diacetoxy-lupansäure-nitril vom Smp. 265° wurden 3 Stunden mit 30 cm<sup>3</sup> 5-proz. methanolischer Kalilauge am Wasserbade gekocht. Anschliessend wurde bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, die sirupartige Lösung in Äther aufgenommen und die sauren Bestandteile mit 2-n. Natronlauge ausgezogen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schüttelte man mit Äther aus, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Den pulverigen Rückstand löste man nun in 5 cm<sup>3</sup> Pyridin und liess die Lösung mit ebensoviel Essigsäure-anhydrid 48 Stunden stehen. Nun wurde von Pyridin und Acetanhydrid befreit und der Rückstand (920 mg) einer chromatographischen Trennung unterworfen. Mit Methanol und Methanol-Eisessig (9 : 1) konnten zwei verschiedene saure Substanzen eluiert werden, welche zur weiteren Reinigung und Identifizierung mit Diazomethan verestert wurden.

Der Ester, herrührend aus dem Methanol-Eluat zeigte einen Smp. von 213—215°, eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = -49,1^\circ$  und gab bei der Mischprobe mit dem oben erwähnten Diacetoxy-(—)-lupansäure-methylester keine Schmelzpunktserniedrigung. Der Ester aus der Methanol-Eisessig-Fraktion wurde durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Bestimmung der spezifischen Drehung als mit dem Diacetoxy-(+)-lupansäure-methylester identisch befunden.

### Katalytische Hydrierung des Diacetoxy-lupenals.

170 mg Diacetoxy-lupenal vom Smp. 248—250° wurden in 27 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 20 mg Platinoxyd (nach Adams und Shriner) katalytisch hydriert. Nach Beendigung der Aufnahme von

2 Mol Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat zur Trockene verdampft.

Triacetoxy-lupan. 20 mg des Rückstandes (Diacetyl-trioxy-lupan) wurden in 0,5 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin gelöst und mit 1 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde mehrmals mit einigen Tropfen Xylol im Vakuum zur Trockne eingedampft und schliesslich das zurückbleibende Öl mit kaltem Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise erhielt man sehr feine verfilzte Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 140—141° schmolzen.

$$[\alpha]_D = -1,2^\circ \text{ (c} = 1,2 \text{ in Chloroform)}$$

4,073 mg Subst. gaben 10,980 mg CO<sub>2</sub> und 3,570 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 73,68 H 9,96%

Gef. „ 73,57 „ 9,81%

Oxydation des Diacetyl-trioxy-lupans mit Chromsäure. Die übrigen 150 mg des bei der katalytischen Hydrierung von Diacetoxy-lupenal erhaltenen Produktes wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 55 g Chromtrioxyd in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Man erwärme 10 Minuten auf 40° und liess während 48 Stunden stehen. Die überschüssige Chromsäure wurde durch Zusatz von etwas Methylalkohol zerstört, die Lösung bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt und in viel Wasser gegossen. Der flockige Niederschlag wurde abgenutscht, in Äther aufgenommen und die sauren Bestandteile mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Nach dem Ansäuern des Alkaliauszuges mit Salzsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und sofort mit Diazomethan verestert. Das so erhaltene Produkt (80 mg) wurde rasch durch eine Säule von 2 g Aluminiumoxyd filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand mit Methanol zur Krystallisation gebracht. Der Ester krystallisierte in Prismen und schmolz nach Umkrystallisieren aus Acetanhydrid und nachheriger Sublimation im Hochvakuum bei 234—235°. Der Mischschmelzpunkt mit Diacetoxy-(+)-lupansäure-methylester ergab keine Erniedrigung.

$$[\alpha]_D = +17,0^\circ \text{ (c} = 1,04 \text{ in Chloroform)}$$

4,051 mg Subst. gaben 10,910 mg CO<sub>2</sub> und 3,540 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 73,39 H 9,85%

Gef. „ 73,50 „ 9,78%

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Hs. Gubser) ausgeführt worden.

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