

### Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Verwendbarkeit von Chrom(II)-Salzlösungen zur Analyse von Gemischen reduzierbarer Stoffe hingewiesen.

2. Verfahren zur chromometrischen Analyse folgender Gemische werden mitgeteilt: Eisen + Titan; Eisen + Vanadium; Molybdän + Eisen; Molybdän + Kupfer; Molybdän + Titan; Molybdän + Vanadium; Wolfram + Eisen; Wolfram + Kupfer; Wolfram + Chrom; Wolfram + Molybdän; Eisen + Molybdän + Wolfram.

Chemisches Institut der Universität Bern,  
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.

---

### 181. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

Über ein Oxydationsprodukt  $C_{32}H_{46}O_5$  aus Acetyl- $\beta$ -amyrin und zwei  
isomere Oxydationsprodukte  $C_{33}H_{46}O_7$  aus Acetyl-oleanolsäure-  
methylester und Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester

von O. Jeger, J. Norymberski und L. Ruzicka.

(11. IX. 44.)

In der 62. Mitteilung dieser Reihe<sup>2</sup>) haben wir über die Oxydation des  $A^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) (dort als Dehydro- $\beta$ -amyrin-acetat bezeichnet) mit einer ungefähr 7,5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure berichtet. Über die dabei isolierte Verbindung  $C_{32}H_{46}O_5$  vom Smp. 257,5—258<sup>0</sup><sup>3</sup>) (Va), ihre Umsetzungen, ihre Bereitung aus anderen Ausgangsprodukten, sowie über analoge Verbindungen aus der Oleanolsäure- und der Glycyrrhetinsäure-Reihe haben wir seitdem umfangreiches Tatsachenmaterial gesammelt. Es wurde von dessen Veröffentlichung wegen einiger noch unabgeklärter Einzelheiten vorläufig abgesehen. Eine auf diesem Arbeitsgebiet unlängst erschienene Abhandlung von *Mower, Green* und *Spring*<sup>4</sup>) veranlasst uns, über einen Teil der in diesem Zusammenhang ausgeführten Untersuchungen zu berichten.

<sup>1</sup>) 89. Mitt., Helv. **27**, 1185 (1944).

<sup>2</sup>) Helv. **24**, 1248 (1941).

<sup>3</sup>) Vgl. den exp. Teil. Früher fanden wir 256—256,5°.

<sup>4</sup>) Soc. **1944**, 256.

Die oben angegebene Bruttoformel des Oxydationsproduktes Va, das *Spring* und Mitarbeiter als „O<sub>5</sub>-Acetat“ bezeichnen, konnten wir durch weitere Analysen stützen.

Es seien hier noch zwei nebensächliche experimentelle Einzelheiten (a, b) erwähnt.

a) Bei der Oxydation des Acetoxy-diens Ia mit Chromsäure in Eisessig haben wir in ungefähr 10-proz. Ausbeute saure Nebenprodukte erhalten (ihre Reinigung und Charakterisierung ist im Gange).

b) Oxydiert man das Dien (Ia) mit geringeren (als 7,5 Atom O) Mengen Chromsäure in Eisessig, so werden nach mehrmaligem Umlösen des neutralen Reaktionsproduktes aus Chloroform-Methanol bei 233—234° schmelzende Krystalle erhalten. *Mower*, *Green* und *Spring*<sup>1)</sup> haben diese Krystalle auch gewonnen und sie chromatographisch in das „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va) und das Dienon (IIa) getrennt. Die von uns bei der Analyse von zwei verschiedenen Präparaten vom Smp. 233—234° erhaltenen Verbrennungswerte weisen auf Mischkrystalle vom konstanten Verhältnis 2 : 1 des „O<sub>5</sub>-Acetats“ (Va) zum Dienon (IIa) hin; in Übereinstimmung mit diesem Befund ist die gefundene spez. Drehung von +121,5°<sup>2)</sup>, ferner das U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 285 mμ, log ε = 3,5.

Das „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va) erhielten wir ferner bei der Oxydation des  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanens (IIIa)<sup>3)</sup> mit Chromsäure in Eisessiglösung bei Siedehitze und bei der Oxydation des  $\Delta^{12,13; 18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadiens (IIa)<sup>4)</sup> mit Selendioxyd in Dioxanlösung bei 200°. *Mower*, *Green* und *Spring*<sup>1)</sup> konnten das „O<sub>5</sub>-Acetat“ auch bei der Oxydation des  $\Delta^{12,13}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleanens (IVa) mit Selendioxyd in wasserfreier Eisessiglösung isolieren.

Bei der sauren Verseifung mit methanolischer Salzsäure wird Va in das entsprechende Carbinol C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (VIa) übergeführt, das zum Ausgangsprodukt reacetyliert wurde.

Ergänzend zu dem früheren Befund<sup>5)</sup> über die alkalische Verseifung mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge, wobei 1 Mol Alkali verbraucht wurde, haben wir nun die Verseifungszahl mit 1-n. alkohol. Kalilauge bestimmt; dabei wurden 2,6 Mol Alkali verbraucht. Diese Tatsache veranlasste uns, die Umsetzung des „O<sub>5</sub>-Acetats“ mit Alkali präparativ zu verfolgen. Bei verschiedenen Bedingungen wurde ein amorphes Umsetzungsprodukt erhalten, das mit Acetanhydrid-Pyridin ein bei 265—266° (Hochvakuum) schmelzendes Monoacetat der Zusammensetzung C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (VIIa) lieferte. Diese Bruttoformel wurde durch eine Reihe Analysen verschiedener Präparate und durch die Verseifungszahl mit 0,1-n. Kalilauge gestützt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Für Mischkrystalle der Zusammensetzung von 1 Mol des IIa mit 2 Mol des Va berechnet sich eine spez. Drehung von +131,5°.

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 1236 (1941).

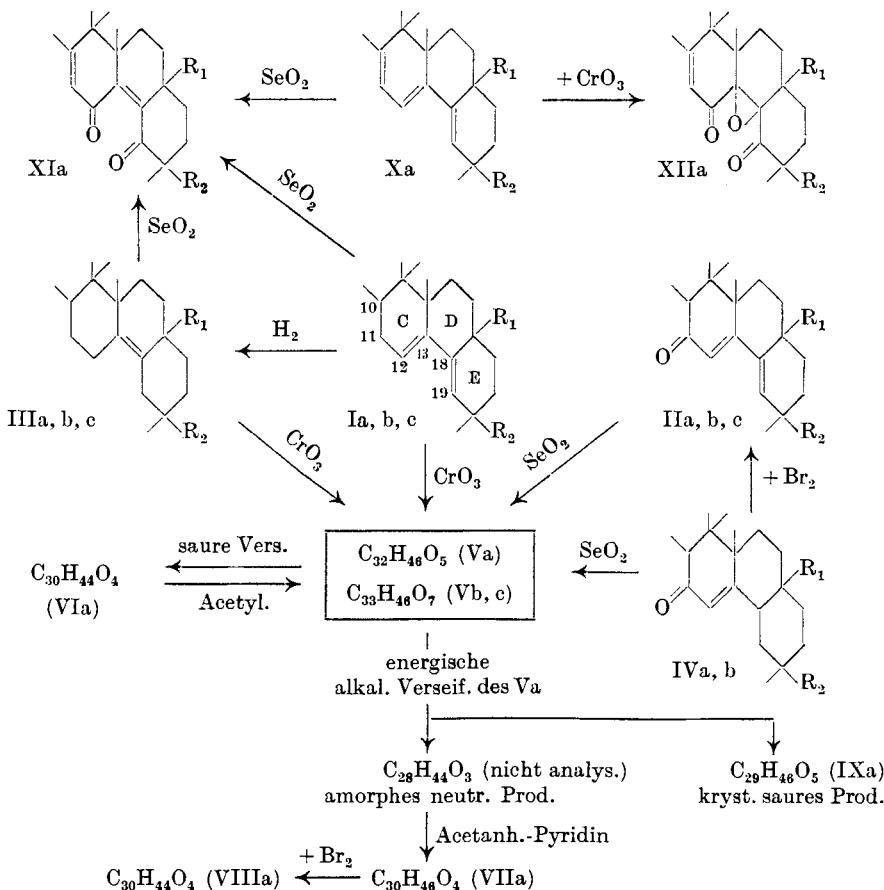
<sup>4)</sup> Soc. **1941**, 35.

<sup>5)</sup> Helv. **24**, 1248 (1941).

<sup>6)</sup> Die angegebenen Bruttoformeln für die Produkte der alkalischen Behandlung des „O<sub>5</sub>-Acetats“ dürfen wegen der Unübersichtlichkeit des Reaktionsverlaufs nicht als endgültig betrachtet werden.

Gegenüber dem Ausgangsprodukt Va weist die Verbindung VIIa mit einem Maximum bei  $290 \text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 1,9$  (Fig. A, Kurve 1), das auf die Anwesenheit mindestens einer Carbonylgruppe hinweist, ein weitgehend verändertes Absorptionsspektrum im U.V. auf<sup>1)</sup>. VIIa ist gegenüber Tetranitromethan gesättigt, liess sich nicht mit Platin (aus Platinoxyd) in Eisessig hydrieren und, wie aus seiner Entstehung aus dem „O<sub>5</sub>-Acetat“ bei dem Versuch einer Reduktion nach Wolff-Kishner hervorgeht<sup>2)</sup>, enthält es keine nach dieser Methode

*Bemerkungen zu den Formeln:* In den Formeln I—IX stellt **a** die  $\beta$ -Amyrin- ( $R_1=R_2=\text{CH}_3$ ), **b** die Glycyrrhetinsäure- ( $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_2=\text{COOH}$ ) und **c** die Oleanolsäure-Derivate ( $R_1=\text{COOH}$ ,  $R_2=\text{CH}_3$ ) vor.



<sup>1)</sup> Die in dieser Arbeit mitgeteilten Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>2)</sup> Vgl. den exp. Teil. Der Versuch einer Reduktion der Verbindung Va nach Wolff-Kishner lieferte das gleiche Ergebnis wie die oben beschriebene energische alkalische Behandlung.

reduzierbaren Carbonylgruppen. Bei der Einwirkung von Brom in Eisessig bei Siedehitze auf VIIa findet eine partielle Dehydrierung zu einer intensiv gelben Verbindung  $C_{30}H_{44}O_4$  (VIIa) statt. Diese besitzt im U.V. eine bis  $550\text{ m}\mu$  reichende Absorptionsbande mit zwei Maxima bei  $350\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,6$  und bei  $250\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,0$  (Fig. A, Kurve 2)<sup>1)</sup>. Mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid – auch nach Sublimation im Hochvakuum bei  $175^\circ$ <sup>2)</sup> – gibt VIIa keine Farbreaktionen.

Als saures Nebenprodukt der Einwirkung von Alkali auf das „ $O_5$ -Acetat“ entsteht in kleiner Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{29}H_{46}O_5$  (IXa), die durch Titration als einbasisch befunden wurde<sup>3)</sup>. Die Verbindung IXa gibt mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktionen; sie weist ein U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei  $227\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,26$  (Fig. A, Kurve 3) auf.

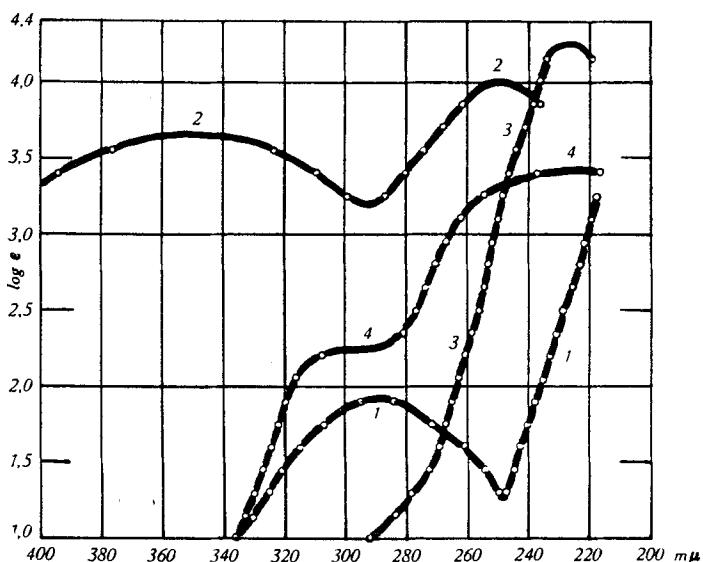


Fig. A.

Kurve 1:	Verbindung VIIa	$C_{30}H_{46}O_4$
Kurve 2:	Verbindung VIIa	$C_{30}H_{44}O_4$
Kurve 3:	Verbindung IXa	$C_{29}H_{46}O_5$
Kurve 4:	Verbindung Vb, bzw. Vc	$C_{33}H_{46}O_7$

<sup>1)</sup> Wir werden später über eine genaue spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung berichten.

<sup>2)</sup> Wir haben öfters in unserem Laboratorium beobachtet, dass die reine 1,2-Diketo-Form beim Erhitzen sich teilweise in die Enol-Form umlagern kann.

<sup>3)</sup> Die Säure IXa konnte mit den bei der Oxydation des Diens Ia entstehenden sauren Produkten in Zusammenhang gebracht werden, worüber wir in einer späteren Mitteilung berichten werden.

Schliesslich berichten wir über die Bereitung von dem „O<sub>5</sub>-Acetat“ analogen Verbindungen der Oleanol- bzw. Glycyrrhetinsäure-Reihe (Vb, Vc) nach den gleichen, oben schon beschriebenen Darstellungsmethoden. Die als Ausgangsprodukte benötigten Δ<sup>13,18</sup>-Derivate (IIIb, IIIc) wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Diene<sup>1)</sup> (Ib, Ic) gewonnen. Die Verbindungen Vb und Vc haben – soweit untersucht – identische Eigenschaften wie das „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va), ausgenommen die noch schwächere, praktisch negative Farbreaktion der ersteren mit Tetranitromethan.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit von *Mower, Green* und *Spring*<sup>2)</sup> bekanntgegebenen Resultaten, ausgenommen die Analysenresultate des Produktes der alkalischen Behandlung des „O<sub>5</sub>-Acetats“. Zur Klärung der vorhandenen Differenzen haben wir die Vorschrift von *Mower, Green* und *Spring* genau nachgearbeitet, aber gleichfalls die von uns – übrigens bei nur geringfügig abweichenden experimentellen Bedingungen – gewonnene Verbindung VIIa isoliert. In der Tabelle I haben wir die Schmelzpunkte, spez. Drehungen und Analysenwerte unserer Präparate und derjenigen von *Spring* und Mitarbeitern zusammengestellt.

Tabelle I.

<i>Mower, Green</i> und <i>Spring</i>	diese Arbeit
Smp. 249–251°	Smp. 265–266° (Hochvakuum)
[α] <sub>D</sub> = +149° (in Chloroform)	[α] <sub>D</sub> = +153°; +154,5; +157°
C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> (VIIa)
Ber. C 75,82	Ber. C 76,55
H 8,87%	H 9,85%
Gef., 75,7; 75,7; 75,7 H 9,0; 9,2; 9,2%	Gef., 76,54; 76,50; 76,53; 76,63; 76,71; 76,54% H 9,87; 9,74; 9,93; 10,01; 9,95; 9,89%

Das Auftreten des „O<sub>5</sub>-Acetats“ und seiner Analoga (Va, b, c) bei der Oxydation verschiedenartiger Ausgangsverbindungen (I, II, III, IV) mit Chromsäure oder Selendioxyd bildet die Parallelen zur leichten Entstehung des Dien-dion-Systems (XI). Die in beiden Fällen (Bildung von V und von XI) benützten Ausgangsstoffe weisen in der Sechskekohlenstoffkette (10, 11, 12, 13, 18, 19) ein bis drei funktionelle Gruppen (Carbonylgruppe oder Doppelbindungen) auf. Man kann folgende drei Reaktionstypen unterscheiden:

1. Verbindungen mit einem Carbonyl in 11-Stellung und dazu 1–2 konjugierte Doppelbindungen geben mit Selendioxyd das „O<sub>5</sub>-Acetat“ (bzw. die Analoga)<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 788 (1939); **25**, 775 (1942).

<sup>2)</sup> Soc. **1944**, 256.

<sup>3)</sup> Chromsäure lieferte hier saure Oxydationsprodukte.

2. Verbindungen mit 1-2 Doppelbindungen an den C-Atomen 13 und 18 geben mit Selendioxyd Dien-dione, mit Chromsäure dagegen das „O<sub>5</sub>-Acetat“ (bzw. Analoga).

3. Das vorläufig nur aus  $\beta$ -Amyrin bereitete Ausgangsmaterial mit drei konjugierten Doppelbindungen in 10, 11, 12, 13, 18, 19<sup>1)</sup> liefert sowohl mit Selendioxyd als auch mit Chromsäure das Dien-dion, welches bei Anwendung von Chromsäure bekanntlich<sup>2)</sup> sofort ins Dien-dion-oxyd (XIIa) übergeht.

Auf Grund der bisher mitgeteilten experimentellen Einzelheiten lässt sich – in Übereinstimmung mit den englischen Kollegen – für das „O<sub>5</sub>-Acetat“ und seine Analoga keine Konstitutionsformel angeben.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

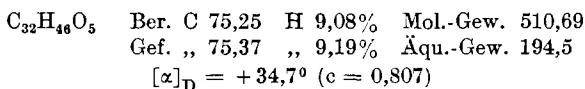
## Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

## Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}\text{-}2\text{-Acetoxy-oleadien}$ (Ia) mit Chromsäure.

5 g des Dien's werden, nach der in der 62. Mitteilung angegebenen Vorschrift<sup>4)</sup>, oxydiert. Es werden 4,4 g neutrale und 500 mg saure Produkte<sup>5)</sup> erhalten.

Der neutrale Anteil liefert nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol 1,7 g Nadeln vom Smp. 257,5—258°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° sublimiert.

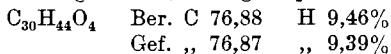
3,785 mg Subst. gaben 10,454 mg CO<sub>2</sub> und 3,110 mg H<sub>2</sub>O  
 21,359 mg Subst. verbrauchten bei 48-stünd. Kochen mit 1-n. alkohol. Kalilauge 1,098 cm<sup>3</sup>  
 0,1-n. KOH



Es liegt die als „O<sub>5</sub>-Acetat“ bezeichnete Verbindung Va vor.

Saure Verseifung. 50 mg Substanz Va werden in 6 cm<sup>3</sup> Methanol und einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung mit 0,6 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 5-stündigem Kochen wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert erhält man je nach Geschwindigkeit der Krystallisation Prismen oder Blättchen vom Smp. 292—293° (VIIa). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,858 mg Subst. gaben 10,867 mg CO<sub>2</sub> und 3,239 mg H<sub>2</sub>O



**Reacetylierung.** 5 mg Substanz VIa werden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur behandelt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Chloroform-Methanol erhält man Nadeln, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va) identisch sind.

<sup>1)</sup> Helv. **26**, 1235 (1943).

<sup>2)</sup> Helv. 25, 1409 (1942); die jetzt beschriebene Methode scheint uns für die präparative Gewinnung von XIIa vorteilhafter zu sein.

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

<sup>4)</sup> Helv. 24, 1248 (1941); gearbeitet wurde in gegen Chromsäure beständigem Eisessig.

<sup>5)</sup> Über dieselben wird später berichtet.

Beim Versuch, die Verbindung Va mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung umzusetzen, konnte das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen werden. Ebenso konnte Va katalytisch mit Platinoxyd in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Versuch einer Reduktion des „O<sub>5</sub>-Acetats“ (Va) nach Wolff-Kishner.

200 mg Substanz werden in einem Einschlussrohr mit Natriumalkoholat (hergestellt aus 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 1 g Natrium) und 1 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat versetzt und 16 Stunden auf 200° erhitzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt lässt sich nicht zur Krystallisation bringen; es wird zwecks Acetylierung mit 2 cm<sup>3</sup> Pyridin und 3 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Acetylierungsgemisch wird im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Chloroform-Methanol umgelöst. Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die mit dem Ausgangsprodukt gemischt eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes ergeben und mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigen. Zur Analyse wurden Präparate aus 3 verschiedenen Ansätzen bereitet, wovon eines 48 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet wurde, die beiden anderen dagegen im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert wurden.

3,737; 3,795; 3,750 mg Subst. gaben 10,481; 10,638; 10,516 mg CO<sub>2</sub> und 3,298; 3,304;

3,328 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,55	H 9,85%
	Gef. „ 76,54; 76,50; 76,53	„ 9,87; 9,74; 9,93%
[α] <sub>D</sub> = 154,5° (c = 0,648)		

Umsetzungen des „O<sub>5</sub>-Acetats“ (Va) mit Alkali zu VIIa.

a) Mit Natriumalkoholat bei 200°. 300 mg Substanz werden mit Natriumalkoholat (dargestellt aus 10 cm<sup>3</sup> Alkohol und 1 g Natrium) im Einschlussrohr über Nacht auf 200° erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Acetylierung wird das Neutralprodukt aus Chloroform-Methanol krystallisiert. Man erhält lange Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die mit dem oben beschriebenen Produkt der Umsetzung von Va nach Wolff-Kishner, nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Farbreaktion mit Tetranitromethan und spez. Drehung identisch sind. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,721 mg Subst. gaben 10,448 mg CO<sub>2</sub> und 3,329 mg H<sub>2</sub>O

23,117 mg Subst. verbrauchten bei 16-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,501 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,55	H 9,85%	Mol.-Gew. 470,67
	Gef. „ 76,63	„ 10,01 %	Aqu.-Gew. 461,4
[α] <sub>D</sub> = +157° (c = 0,633)			

b) Mit 5-proz. methanolischer Kalilauge. 100 mg Substanz werden mit 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. methanolischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die weitere Verarbeitung geschieht wie unter a) angegeben. Es werden Nadeln vom Smp. 266 bis 268° (Hochvakuum) erhalten, die nach Mischprobe, negativer Reaktion mit Tetranitromethan und spez. Drehung mit dem bei a) beschriebenen Produkt identisch sind. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,719 mg Subst. gaben 10,454 mg CO<sub>2</sub> und 3,34 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,55	H 9,85%
	Gef. „ 76,71	„ 9,95%
[α] <sub>D</sub> = +158,5 (c = 0,657)		

c) Mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge. 2,1 g Substanz werden mit 60 cm<sup>3</sup> 5-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Ganze wird in Wasser gegossen und die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung werden 1,9 g neutrale, durch Ansäuern der alkalischen wässrigen Lösung 150 mg saure Produkte erhalten.

Der neutrale Anteil krystallisiert aus Aceton-Hexan in langen Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die nach Mischprobe, spez. Drehung und Tetranitromethan-Probe mit den Produkten der obigen drei Umsetzungen identisch sind. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° sublimiert.

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,55	H 9,85%
	Gef. „, 76,59	„, 9,89%
[α] <sub>D</sub> = +153° (c = 1,64)		

Der saure Anteil (IXa) krystallisiert aus Aceton-Hexan in Nadeln vom Smp. 274 bis 275° (Hochvakuum). Die Farbreaktionen mit Tetranitromethan, Eisen(III)-chlorid und konz. Schwefelsäure sind negativ. Zur Analyse wurden aus 2 Ansätzen 3 Präparate bereitet, davon zwei durch 14-stündiges Trocknen bei 120° und eines durch Sublimieren bei 210° im Hochvakuum.

3,699; 3,630; 2,966 mg Subst. gaben 9,973; 9,737; 7,975 mg CO<sub>2</sub> und 3,203; 3,126; 2,542 mg H<sub>2</sub>O

6,008 mg Subst. wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge heiss titriert. Verbraucht wurden 1,264 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 73,38	H 9,77%	Mol.-Gew. 474,658
	Gef. „, 73,58; 73,20; 73,38	„, 9,69; 9,64; 9,59%	Äqu.-Gew. 475,3

d) Mit 2-proz. alkoholischer Kalilauge<sup>1)</sup>. 200 mg Substanz werden mit 10 cm<sup>3</sup> 2-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht; der neutrale Anteil der Reaktion wird mit 2 cm<sup>3</sup> Pyridin und 4 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach zweimaligem Umlösen des Rohproduktes aus Aceton-Hexan erhält man Nadeln vom Smp. 262—263°, die nach Mischprobe und spez. Drehung mit der nach a), b) und c) hergestellten Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (VIIa) identisch sind.

[α] <sub>D</sub> = +158° (c = 1,03)
-------------------------------------

Die Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> konnte mit Platinoxyd in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Einwirkung von Brom auf C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (VIIa). 250 mg Substanz werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Siedehitze mit einer Lösung von 170 mg Brom (2 Mol) und 1 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt; das Gemisch wird noch 5 Minuten bei gelindem Sieden gehalten, wobei unter Bromwasserstoffentwicklung die rote Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Es wird in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 10-proz. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser geschüttelt. Das gelbe Rohprodukt der Reaktion wird in Petroläther gelöst und auf eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) gegeben. Mit 500 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (2 : 1) werden 150 mg eines gelben Öls eluiert, das aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 208—209° kry stallisiert; diese sind bromfrei, gegen Tetranitromethan gesättigt und geben mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farbreaktion. Analysiert wurden 2 Präparate, wovon eines im Hochvakuum bei 14 Stunden bei 105° getrocknet, das andere dagegen im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert wurde.

3,800; 3,768 mg Subst. gaben 10,656; 10,610 mg CO <sub>2</sub> und 3,196; 3,201 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> Ber. C 76,88 H 9,46%
Gef. „, 76,53; 76,85 „, 9,41; 9,51%

Es liegt die Verbindung VIIa vor.

Oxydation des  $\Delta^{12,13; 18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) mit Chromsäure in Handels-Eisessig<sup>2)</sup>.

1 g des Diens wird in derselben Weise wie bei Anwendung von reinem Eisessig oxydiert. Der neutrale Anteil der Reaktion (0,9 g) krystallisiert aus Chloroform-Methanol

<sup>1)</sup> Nach der Vorschrift von Mower, Green und Spring, Soc. 1944, 256.

<sup>2)</sup> Es wurde aus Verselen Eisesig verwendet, der nicht durch Destillieren über Chromsäure gereinigt worden war. Die Menge der im obigen Versuch zur Einwirkung gelangenden Oxydationsmittel ist daher unbekannt.

in Nadeln vom Smp. 227—228°. Nach neunmaliger Krystallisation steigt der Schmelzpunkt auf 233—234°. Zur Analyse werden aus zwei Ansätzen, durch Sublimieren bei 210° im Hochvakuum, zwei Präparate bereitet.

3,738; 3,785 mg Subst. gaben 10,544; 10,651 mg CO<sub>2</sub> und 3,176; 3,188 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> · 2 C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>      Ber. C 76,76      H 9,39%  
Gef. , , 76,98; 76,80      , , 9,51; 9,43%

$$[\alpha]_D = +121,5^\circ \text{ (c = 0,881)}$$

Es liegen wahrscheinlich Mischkrystalle aus  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien (IIa) und dem „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va) vor.

Oxydation des  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanens<sup>1)</sup> (IIIa) mit Chromsäure zu „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va).

Gearbeitet wurde genau nach der Vorschrift für die analoge Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens<sup>2)</sup> (Ia). Bei einem Ansatz mit 500 mg Substanz erhält man 160 mg analysenreines Produkt vom Smp. 257—258°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,687 mg Subst. gaben 10,146 mg CO<sub>2</sub> und 3,021 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>      Ber. C 75,25      H 9,08%  
Gef. , , 75,10      , , 9,17%  
[α]<sub>D</sub> = +37° (c = 1,345)

Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleanens (IIa) mit Selendioxyd in Dioxan bei 200°.

180 mg Substanz vom Smp. 246—247° und 250 mg Selendioxyd in 10 cm<sup>3</sup> Dioxan werden über Nacht im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Die Lösung wird dann vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und verdünnter Natronlauge wiederholt gewaschen. Aus Methanol erhält man Nadeln vom Smp. 256—257°. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung und ist nach der Mischprobe mit dem „O<sub>5</sub>-Acetat“ (Va) identisch. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,765 Subst. gaben 10,405 mg CO<sub>2</sub> und 3,050 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>      Ber. C 75,25      H 9,08%  
Gef. , , 75,42      , , 9,06%  
[α]<sub>D</sub> = +32° (c = 0,968)

Oxydation des  $\Delta^{10,11;12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleatriens<sup>3)</sup> (Xa) mit Selendioxyd bei 200°.

Gearbeitet wurde nach der für die analoge Oxydation des β-Amyrin-acetats ausgearbeiteten Vorschrift<sup>4)</sup>. Tafeln aus Methanol vom Smp. 240°, die gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt das  $\Delta^{10,11;13,18,19}$ -2-Acetoxy-12,19-diketo-oleadien (XIa) vor. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,578 mg Subst. gaben 10,115 mg CO<sub>2</sub> und 2,952 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>      Ber. C 77,69      H 9,37%  
Gef. , , 77,15      , , 9,23%

<sup>1)</sup> Helv. **24**, 1247 (1941); dort als δ-Amyrin bezeichnet.

<sup>2)</sup> Helv. **24**, 1248 (1941).

<sup>3)</sup> Helv. **26**, 1238 (1943); dort als β-Amyratrienol-acetat bezeichnet.

<sup>4)</sup> Helv. **25**, 460 (1942).

Oxydation des  $\Delta^{10,11;12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleatriens<sup>1)</sup> (Xa) mit Chromsäure.

500 mg Substanz werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig heiss gelöst und bei Siedehitze innert 30 Minuten mit einer Lösung von 510 mg Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> 95-proz. Essigsäure versetzt. Das Oxydationsmittel wird momentan verbraucht. Man erhitzt noch weitere 45 Minuten am Rückfluss und arbeitet dann in üblicher Weise auf. Das Neutralprodukt (480 mg) wird aus Chloroform-Methanol umgelöst. Tafeln vom Smp. 290—291°. Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung liegt  $\Delta^{10,11}$ -2-Acetoxy-13,18-oxido-12,19-diketo-oleenan (XIIa) vor<sup>2)</sup>. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,642 mg Subst. gaben 10,025 mg CO<sub>2</sub> und 2,967 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 75,25 H 9,08%

Gef. „, 75,12 „, 9,12%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +72,5° (c = 1,09)

Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib)<sup>3)</sup><sup>4)</sup> mit Chromsäure.

Es wurde genau die Vorschrift für die Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien (Ia) eingehalten. Prismen aus Methanol vom Smp. 285—286. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 100° getrocknet.

3,540; 3,712 mg Subst. gaben 9,26; 9,69 mg CO<sub>2</sub> und 2,63; 2,74 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 71,44 H 8,36%

Gef. „, 71,39; 71,24 „, 8,31; 8,26%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +4,0° (c = 1,517)

Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien-30-säure-methyl-esters<sup>3)</sup> (IIb) mit Selendioxyd in Dioxan bei 200°.

Gearbeitet wurde genau nach der oben für analoge Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien (IIa) ausgearbeiteten Vorschrift. Prismen aus Methanol vom Smp. 284—285°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,764 mg Subst. gaben 9,872 mg CO<sub>2</sub> und 2,859 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 71,44 H 8,36%

Gef. „, 71,57 „, 8,50%

Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist die Substanz mit dem Produkte (Vb) der Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters mit Chromsäure identisch.

Katalytische Hydrierung des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib).

100 mg Substanz werden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 22 mg vorreduziertem Platinoxyd bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kommt die Reaktion zum Stillstand. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen, die bei 208,5—209,5° schmelzen und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Zur Analyse wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

1) Helv. **26**, 1238 (1943); dort als  $\beta$ -Amyratrienol-acetat bezeichnet.

2) Helv. **25**, 1414 (1942); dort als  $\beta$ -Amyradien-dionol-acetat-oxyd bezeichnet.

3) Aus Glycyrrhetinsäure, Helv. **25**, 775 (1942).

4) Erratum: In Helv. **26**, 2281 (1943) ist im Titel des ersten Abschnittes des exp. Teils zweimal die Zahl 20 durch 30 zu ersetzen.

3,620 mg Subst. gaben 10,24 mg CO<sub>2</sub> und 3,29 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,29 H 10,22%  
Gef. „ 77,20 „ 10,17%  
[α]<sub>D</sub> = +5,5° (c = 1,28)

Es liegt der  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanen-30-säure-methylester (IIIb) vor.

Alkalische Verseifung. 55 mg des Acetyl-methylesters werden mit 16 cm<sup>3</sup> 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus Methanol erhält man Nadeln, die bei 246—247° schmelzen. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,670 mg Subst. gaben 10,62 mg CO<sub>2</sub> und 3,52 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,09 H 10,71%  
Gef. „ 78,97 „ 10,73%  
[α]<sub>D</sub> = +6,5° (c = 0,797)

Es liegt die 2-Oxy-Verbindung vor.

Oxydation des  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanen-30-säure-methylesters (IIIb)  
mit Chromsäure.

112 mg Substanz vom Smp. 208,5—209,5° werden in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 105 mg Chromtrioxyd (7,7 O-Atome) in 0,2 cm<sup>3</sup> Wasser und 3 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach der Zugabe des Oxydationsmittels erhitzt man noch 30 Minuten am Rückfluss. Nach der gewohnten Aufarbeitung erhält man Spuren saurer und 106 mg neutraler Reaktionsprodukte, die aus Methanol umgelöst werden. Prismen, die bei 285—286° schmelzen und gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Zur Analyse wurde über Nacht im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 9,52 mg CO<sub>2</sub> und 2,72 mg H<sub>2</sub>O  
4,154 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,357 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
11,391 mg Subst. gaben nach Zerewitinoff 0,470 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm)  
C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 71,44 H 8,36 OCH<sub>3</sub> 5,59 1 akt. H 0,18%  
Gef. „ 71,53 „ 8,38 „ 5,87 „ „ 0,19%  
[α]<sub>D</sub> = +2,6° (c = 0,632).

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist die Substanz mit dem Produkte (Vb) der Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien-30-säure-methylesters (IIb) mit Selendioxyd sowie der Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib) mit Chromsäure identisch.

Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-säure-28-methylesters (Ic)  
mit Chromsäure.

Gearbeitet wurde genau nach der für die Oxydation des  $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup>. Man erhält aus 500 mg Substanz 380 mg Neutralprodukte und nur Spuren Säuren. Das Neutralprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Kleine Nadeln vom Smp. 253—254°. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,011 mg Subst. gaben 10,464 mg CO<sub>2</sub> und 2,982 mg H<sub>2</sub>O  
4,400 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,348 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
21,494 mg Subst. wurden 48 Stunden mit 1,5 cm<sup>3</sup> 1,0-n. alkoholischer KOH gekocht;  
verbraucht wurden 1,046 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH.

C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 71,44 H 8,36 OCH<sub>3</sub> 5,59% Äqu.-Gew. 184,9  
Gef. „ 71,19 „ 8,32 „ 5,52% „ „ 205,2

Es liegt Vc vor.

<sup>1)</sup> Helv. 24, 1248 (1941).

Hydrierung des  $\Delta^{12,13; 18,19}$ -2-Acetoxy-oleadien-28-säure-methylesters (Ic)  
zu  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanen-28-säure-methylester (IIIc)<sup>1)</sup>.

600 mg Substanz werden in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 30 mg vorreduziertem Platinoxyd hydriert. Nach 4 Stunden kommt die Reduktion unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand. Aus Chloroform-Methanol erhält man kleine Nadeln vom Smp. 241—242°. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 110° getrocknet.

3,896 mg Subst. gaben 11,040 mg CO<sub>2</sub> und 3,510 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,29 H 10,22%

Gef. „ 77,33 „ 10,08%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -67,5° (c = 1,50)

Oxydation des  $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanen-28-säure-methylesters (IIIc)  
mit Chromsäure<sup>1)</sup>.

320 mg Substanz vom Smp. 241—242° werden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 80° gelöst und im Laufe von 15 Minuten mit einer Lösung von 300 mg Chromtrioxyd in 1 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Es wird dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf das überschüssige Oxydationsmittel mit Methanol zerstört. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 240 mg Neutralprodukt und nur wenig saurer Anteile. Das Neutralprodukt der Oxydation wird in Petroläther (60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität 2—3) filtriert. Petroläther eluiert zuerst 10 mg eines nicht krystallisierenden Öles und dann 140 mg Substanz, die aus der eingegangenen Petrolätherlösung in kleinen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther schmilzt die Substanz bei 253—254°; mit Tetranitromethan weist sie keine Faroreaktion auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

3,988; 3,970 mg Subst. gaben 10,470; 10,390 mg CO<sub>2</sub> und 2,890; 3,010 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 71,45 H 8,36%

Gef. „ 71,64; 71,42 „ 8,11; 8,48%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +22,7 (c = 0,66)

Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und spez. Drehung liegt die Verbindung Vc vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren Hs. Gubser, W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

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

<sup>1)</sup> Bearbeitet von M. Winter, Diss. Zürich E. T. H., 1942.