

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. Mitteilung¹⁾).

Über ein Oxydationsprodukt $C_{32}H_{46}O_5$ aus Acetyl- β -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 Reihe²⁾ haben wir über die Oxydation des $\Delta^{12,13; 18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) (dort als Dehydro- β -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°³⁾ (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 Spring⁴⁾ veranlasst uns, über einen Teil der in diesem Zusammenhang ausgeführten Untersuchungen zu berichten.

¹⁾ 89. Mitt., Helv. **27**, 1185 (1944).

²⁾ Helv. **24**, 1248 (1941).

³⁾ Vgl. den exp. Teil. Früher fanden wir 256—256,5°.

⁴⁾ Soc. **1944**, 256.

Die oben angegebene Bruttoformel des Oxydationsproduktes Va, das *Spring* und Mitarbeiter als „O₅-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*¹⁾ haben diese Krystalle auch gewonnen und sie chromatographisch in das „O₅-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 „O₅-Acetats“ (Va) zum Dienon (IIa) hin; in Übereinstimmung mit diesem Befund ist die gefundene spez. Drehung von +121,5°²⁾, ferner das U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 285 mμ, log ε = 3,5.

Das „O₅-Acetat“ (Va) erhielten wir ferner bei der Oxydation des Δ^{13,18}-2-Acetoxy-oleanens (IIIa)³⁾ mit Chromsäure in Eisessiglösung bei Siedehitze und bei der Oxydation des Δ^{12,13; 18,19}-2-Acetoxy-11-keto-oleadiens (IIa)⁴⁾ mit Selendioxyd in Dioxanlösung bei 200°. *Mower, Green* und *Spring*¹⁾ konnten das „O₅-Acetat“ auch bei der Oxydation des Δ^{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 C₃₀H₄₄O₄ (VIa) übergeführt, das zum Ausgangsprodukt reacctyliert wurde.

Ergänzend zu dem früheren Befund⁵⁾ 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 „O₅-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 C₃₀H₄₆O₄ (VIIa) lieferte. Diese Bruttoformel wurde durch eine Reihe Analysen verschiedener Präparate und durch die Verseifungszahl mit 0,1-n. Kalilauge gestützt⁶⁾.

¹⁾ l. c.

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

³⁾ *Helv.* **24**, 1236 (1941).

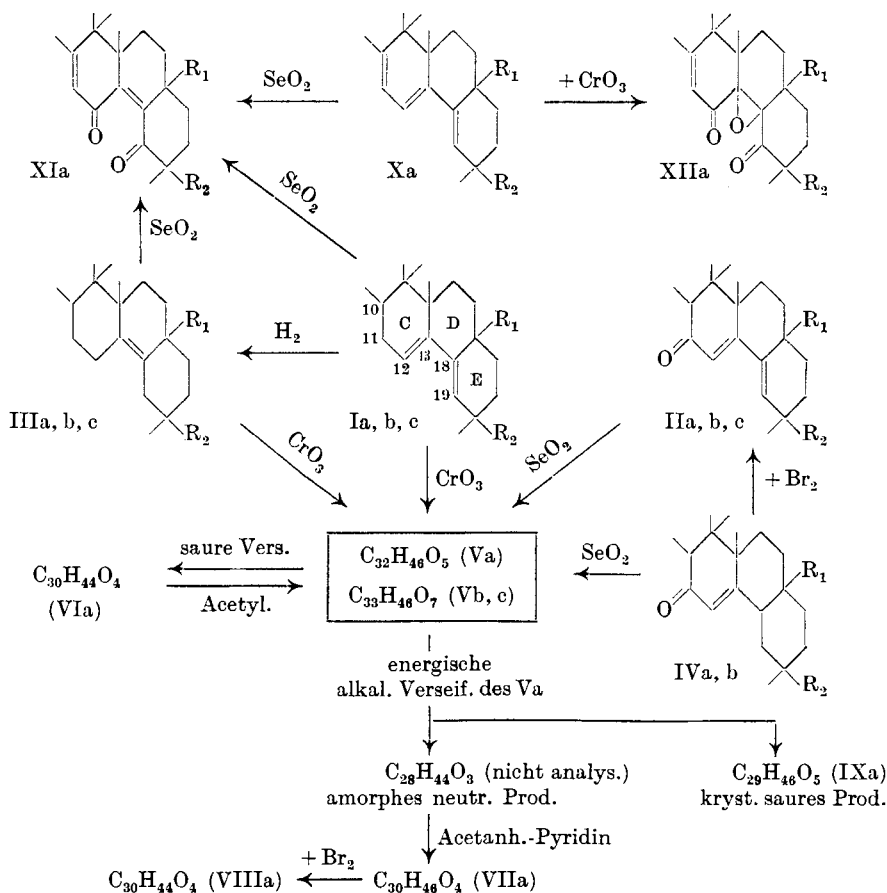
⁴⁾ *Soc.* **1941**, 35.

⁵⁾ *Helv.* **24**, 1248 (1941).

⁶⁾ Die angegebenen Bruttoformeln für die Produkte der alkalischen Behandlung des „O₅-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. auf¹⁾. VIIa ist gegenüber Tetranitromethan gesättigt, liess sich nicht mit Platin (aus Platinoxid) in Eisessig hydrieren und, wie aus seiner Entstehung aus dem „O₅-Acetat“ bei dem Versuch einer Reduktion nach Wolff-Kishner hervorgeht²⁾, enthält es keine nach dieser Methode

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



¹⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²⁾ 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 $C_{30}H_{44}O_4$ (VIIIa) 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)¹⁾. Mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid – auch nach Sublimation im Hochvakuum bei 175° ²⁾ – gibt VIIIa 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 wurde³⁾. 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.

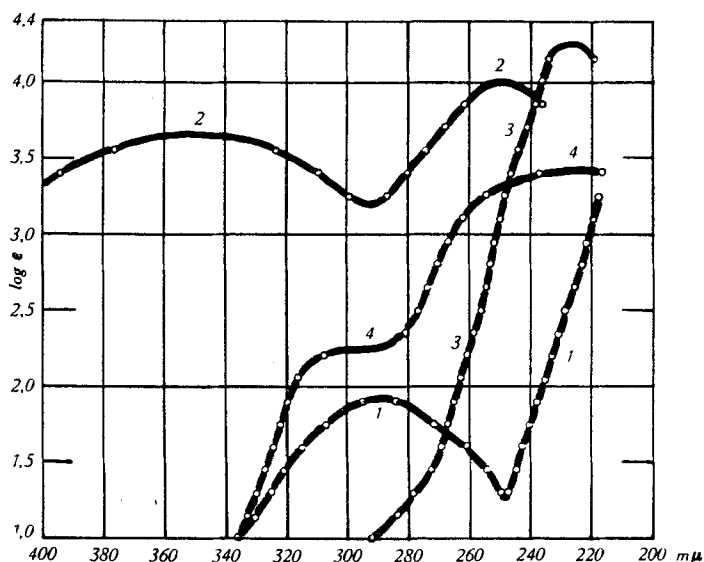


Fig. A.

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

¹⁾ Wir werden später über eine genaue spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung berichten.

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

³⁾ 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 „O₅-Acetat“ analogen Verbindungen der Oleanol- bzw. Glycyrrhetinsäure-Reihe (Vb, Vc) nach den gleichen, oben schon beschriebenen Darstellungsmethoden. Die als Ausgangsprodukte benötigten $\Delta^{13,18}$ -Derivate (IIIb, IIIc) wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Diene¹⁾ (Ib, Ic) gewonnen. Die Verbindungen Vb und Vc haben – soweit untersucht – identische Eigenschaften wie das „O₅-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*²⁾ bekanntgegebenen Resultaten, ausgenommen die Analysenresultate des Produktes der alkalischen Behandlung des „O₅-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 und Spring</i>	diese Arbeit
Smp. 249—251°	Smp. 265—266° (Hochvakuum)
$[\alpha]_D = +149^\circ$ (in Chloroform)	$[\alpha]_D = +153^\circ; +154,5; +157^\circ$
C ₃₃ H ₄₆ O ₅	C ₃₀ H ₄₆ O ₄ (VIIa)
Ber. C 75,82 H 8,87%	Ber. C 76,55 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 „O₅-Acetats“ und seiner Analoga (Va, b, c) bei der Oxydation verschiedenartiger Ausgangsverbindungen (I, II, III, IV) mit Chromsäure oder Selendioxyd bildet die Parallele zur leichten Entstehung des Dien-dion-Systems (XI). Die in beiden Fällen (Bildung von V und von XI) benützten Ausgangsstoffe weisen in der Sechskohlenstoffkette (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 „O₅-Acetat“ (bzw. die Analoga)³⁾.

¹⁾ Helv. **22**, 788 (1939); **25**, 775 (1942).

²⁾ Soc. **1944**, 256.

³⁾ 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 „O₅-Acetat“ (bzw. Analoga).

3. Das vorläufig nur aus β -Amyrin bereitete Ausgangsmaterial mit drei konjugierten Doppelbindungen in 10, 11, 12, 13, 18, 19¹⁾ liefert sowohl mit Selendioxyd als auch mit Chromsäure das Dien-dion, welches bei Anwendung von Chromsäure bekanntlich²⁾ sofort ins Dien-dion-oxyd (XIIa) übergeht.

Auf Grund der bisher mitgeteilten experimentellen Einzelheiten lässt sich – in Übereinstimmung mit den englischen Kollegen – für das „O₅-Acetat“ und seine Analoga keine Konstitutionsformel angeben.

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

Experimenteller Teil³⁾.

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

5 g des Diens werden, nach der in der 62. Mitteilung angegebenen Vorschrift⁴⁾, oxydiert. Es werden 4,4 g neutrale und 500 mg saure Produkte⁵⁾ 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 CO₂ und 3,110 mg H₂O
21,359 mg Subst. verbrauchten bei 48-stünd. Kochen mit 1-n. alkohol. Kalilauge 1,098 cm³ 0,1-n. KOH

C ₃₂ H ₄₆ O ₅	Ber. C 75,25	H 9,08%	Mol.-Gew. 510,69
	Gef. „ 75,37	„ 9,19%	Äqu.-Gew. 194,5
	[α] _D = +34,7° (c = 0,807)		

Es liegt die als „O₅-Acetat“ bezeichnete Verbindung Va vor.

Saure Verseifung. 50 mg Substanz Va werden in 6 cm³ Methanol und einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung mit 0,6 cm³ 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° (VIa). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,858 mg Subst. gaben 10,867 mg CO₂ und 3,239 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₄ O ₄	Ber. C 76,88	H 9,46%
	Gef. „ 76,87	„ 9,39%

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 „O₅-Acetat“ (Va) identisch sind.

¹⁾ Helv. 26, 1235 (1943).

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

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

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

⁵⁾ 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 Platinoxid in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Versuch einer Reduktion des „O₅-Acetats“ (Va) nach *Wolff-Kishner*.

200 mg Substanz werden in einem Einschlussrohr mit Natriumalkoholat (hergestellt aus 10 cm³ Alkohol und 1 g Natrium) und 1 cm³ 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 cm³ Pyridin und 3 cm³ 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 CO₂ und 3,298; 3,304; 3,328 mg H₂O

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

Umsetzungen des „O₅-Acetats“ (Va) mit Alkali zu VIIa.

a) Mit Natriumalkoholat bei 200°. 300 mg Substanz werden mit Natriumalkoholat (dargestellt aus 10 cm³ 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 CO₂ und 3,329 mg H₂O
23,117 mg Subst. verbrauchten bei 16-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,501 cm³ 0,1-n. KOH

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

b) Mit 5-proz. methanolischer Kalilauge. 100 mg Substanz werden mit 10 cm³ 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 CO₂ und 3,34 mg H₂O

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

c) Mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge. 2,1 g Substanz werden mit 60 cm³ 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.

$C_{30}H_{46}O_4$	Ber. C 76,55	H 9,85%
	Gef. „ 76,59	„ 9,89%
$[\alpha]_D = +153^\circ$ (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_2 und 3,203; 3,126; 2,542 mg H_2O

6,008 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge heiss titriert.

Verbraucht wurden 1,264 cm³ 0,01-n. KOH

$C_{29}H_{46}O_5$	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 Kalilauge¹⁾. 200 mg Substanz werden mit 10 cm³ 2-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht; der neutrale Anteil der Reaktion wird mit 2 cm³ Pyridin und 4 cm³ 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 $C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa) identisch sind.

$$[\alpha]_D = +158^\circ$$
 (c = 1,03)

Die Verbindung $C_{30}H_{46}O_4$ konnte mit Platinoxid in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Einwirkung von Brom auf $C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa). 250 mg Substanz werden in 10 cm³ Eisessig bei Siedehitze mit einer Lösung von 170 mg Brom (2 Mol) und 1 cm³ 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 cm³ Petroläther-Benzol (2 : 1) werden 150 mg eines gelben Öls eluiert, das aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 208—209° krystallisiert; 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_2 und 3,196; 3,201 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_4$	Ber. C 76,88	H 9,46%
	Gef. „ 76,53; 76,85	„ 9,41; 9,51%

Es liegt die Verbindung VIIIa vor.

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (Ia) mit Chromsäure in Handels-Eisessig²⁾.

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

¹⁾ Nach der Vorschrift von Mower, Green und Spring, Soc. 1944, 256.

²⁾ Es wurde aus Verselen Eisessig 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 CO₂ und 3,176; 3,188 mg H₂O

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

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

Es liegen wahrscheinlich Mischkrystalle aus $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien (IIa) und dem „O₅-Acetat“ (Va) vor.

Oxydation des $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanens¹⁾ (IIIa) mit Chromsäure zu „O₅-Acetat“ (Va).

Gearbeitet wurde genau nach der Vorschrift für die analoge Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens²⁾ (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 CO₂ und 3,021 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₆ O ₅	Ber. C 75,25	H 9,08%
	Gef. „ 75,10	„ 9,17%

$[\alpha]_D = +37^\circ$ (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 cm³ 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 „O₅-Acetat“ (Va) identisch. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,765 Subst. gaben 10,405 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₆ O ₅	Ber. C 75,25	H 9,08%
	Gef. „ 75,42	„ 9,06%

$[\alpha]_D = +32^\circ$ (c = 0,968)

Oxydation des $\Delta^{10,11;12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleatriens³⁾ (Xa) mit Selendioxyd bei 200°.

Gearbeitet wurde nach der für die analoge Oxydation des β -Amyrin-acetats ausgearbeiteten Vorschrift⁴⁾. Tafeln aus Methanol vom Smp. 240°, die gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt das $\Delta^{10,11;13,18}$ -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 CO₂ und 2,952 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₆ O ₄	Ber. C 77,69	H 9,37%
	Gef. „ 77,15	„ 9,23%

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

²⁾ Helv. **24**, 1248 (1941).

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

⁴⁾ Helv. **25**, 460 (1942).

Oxydation des $\Delta^{10,11;12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleatriens¹⁾ (Xa) mit Chromsäure.

500 mg Substanz werden in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst und bei Siedehitze innert 30 Minuten mit einer Lösung von 510 mg Chromtrioxyd in 10 cm³ 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-oleanen (XIIa) vor²⁾. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,642 mg Subst. gaben 10,025 mg CO₂ und 2,967 mg H₂O

C₃₂H₄₆O₅ Ber. C 75,25 H 9,08%

Gef. „ 75,12 „ 9,12%

$[\alpha]_D = +72,5^\circ$ ($c = 1,09$)

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

Es wurde genau die Vorschrift für die Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-oleadiens (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 CO₂ und 2,63; 2,74 mg H₂O

C₃₃H₄₆O₇ Ber. C 71,44 H 8,36%

Gef. „ 71,39; 71,24 „ 8,31; 8,26%

$[\alpha]_D = +4,0^\circ$ ($c = 1,517$)

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$ -2-Acetoxy-11-keto-oleadien-30-säure-methylesters³⁾ (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-oleadiens (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 CO₂ und 2,859 mg H₂O

C₃₃H₄₆O₇ 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 cm³ Eisessig gelöst und mit 22 mg vorreduziertem Platin oxyd 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 β -Amyratrienol-acetat bezeichnet.

²⁾ Helv. **25**, 1414 (1942); dort als β -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 CO₂ und 3,29 mg H₂O

C₃₃H₅₂O₄ Ber. C 77,29 H 10,22%
Gef. „ 77,20 „ 10,17%

[α]_D = +5,5° (c = 1,28)

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

Alkalische Verseifung. 55 mg des Acetyl-methylesters werden mit 16 cm³ 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 CO₂ und 3,52 mg H₂O

C₃₁H₅₀O₃ Ber. C 79,09 H 10,71%
Gef. „ 78,97 „ 10,73%

[α]_D = +6,5° (c = 0,797)

Es liegt die 2-Oxy-Verbindung vor.

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

112 mg Substanz vom Smp. 208,5—209,5° werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 105 mg Chromtrioxyd (7,7 O-Atome) in 0,2 cm³ Wasser und 3 cm³ 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 CO₂ und 2,72 mg H₂O

4,154 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,357 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
11,391 mg Subst. gaben nach Zerewitinoff 0,470 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₃₃H₄₆O₇ Ber. C 71,44 H 8,36 OCH₃ 5,59 1 akt. H 0,18%
Gef. „ 71,53 „ 8,38 „ 5,87 „ „ 0,19%

[α]_D = +2,6° (c = 0,632).

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

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

Gearbeitet wurde genau nach der für die Oxydation des Δ^{12,13;18,19}-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) angegebenen Vorschrift¹⁾. Man erhält aus 500 mg Substanz 380 mg Neutralprodukte und nur Spuren Säuren. Das Neutralprodukt wird aus Methanol umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Smp. 253—254°. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,011 mg Subst. gaben 10,464 mg CO₂ und 2,982 mg H₂O

4,400 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,348 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
21,494 mg Subst. wurden 48 Stunden mit 1,5 cm³ 1,0-n. alkoholischer KOH gekocht; verbraucht wurden 1,046 cm³ 0,1-n. KOH.

C₃₃H₄₆O₇ Ber. C 71,44 H 8,36 OCH₃ 5,59% Äqu.-Gew. 184,9
Gef. „ 71,19 „ 8,32 „ 5,52% „ „ 205,2

Es liegt Vc vor.

¹⁾ 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)¹⁾.

600 mg Substanz werden in 200 cm³ Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 30 mg vorreduziertem Platinoxid 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 CO₂ und 3,510 mg H₂O

C₃₃H₅₂O₄ Ber. C 77,29 H 10,22%

Gef. „ 77,33 „ 10,08%

$[\alpha]_D = -67,5^\circ$ (c = 1,50)

Oxydation des $\Delta^{13,18}$ -2-Acetoxy-oleanen-28-säure-methylesters (IIIc) mit Chromsäure¹⁾.

320 mg Substanz vom Smp. 241—242° werden in 40 cm³ Eisessig bei 80° gelöst und im Laufe von 15 Minuten mit einer Lösung von 300 mg Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 20 cm³ 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 eingengten Petrolätherlösung in kleinen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther schmilzt die Substanz bei 253—254°; mit Tetranitromethan weist sie keine Farb-reaktion auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

3,988; 3,970 mg Subst. gaben 10,470; 10,390 mg CO₂ und 2,890; 3,010 mg H₂O

C₃₃H₄₆O₇ Ber. C 71,45 H 8,36%

Gef. „ 71,64; 71,42 „ 8,11; 8,48%

$[\alpha]_D = +22,7$ (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.

¹⁾ Bearbeitet von M. Winter, Diss. Zürich E. T. H., 1942.