

3,710 mg Subst. gaben 7,836 mg CO<sub>2</sub> und 2,082 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,53 H 6,51%

Gef. „ 57,64 „ 6,28%

Das Pikrat schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 146—147°<sup>1)</sup>.

3,850 mg Subst. gaben 7,076 mg CO<sub>2</sub> und 2,000 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 50,26 H 5,80%

Gef. „ 50,16 „ 5,81%

Umlagerungsversuch. 100 mg der über das Pikrolonat gereinigten Base wurden im Einschlussrohr mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 12 Stunden auf 140° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt erhielt man das Pikrolonat vom Smp. 225—226°, welches mit dem Pikrolonat des Ausgangsproduktes keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

## 221. Zur Kenntnis der Triterpene.

(91. Mitteilung<sup>2)</sup>)

### Umsetzungen in den Ringen A und B bei $\beta$ -Boswellinsäure

von L. Ruzicka, O. Jeger und W. Ingold.

(27. X. 44.)

Zu der Untergruppe der Triterpene vom  $\alpha$ -Amyrin-Typus gehören ausser dem  $\alpha$ -Amyrin die  $\beta$ -Boswellinsäure und die Ursolsäure. Ruzicka und Wirz<sup>3)</sup> haben in der  $\beta$ -Boswellinsäure die Carboxylgruppe in ein Methyl umgewandelt und so  $\alpha$ -Amyrin erhalten. Durch eine analoge Umwandlung konnte Goodson<sup>4)</sup> aus Ursolsäure ebenfalls  $\alpha$ -Amyrin gewinnen.

Über den Bau des Kohlenstoffgerüsts ist man beim  $\alpha$ -Amyrin noch nicht so genau orientiert, wie beim  $\beta$ -Amyrin, wo neben den Dehydrierungsergebnissen noch eine ganze Reihe von Oxydations- und Abbaureaktionen eine weitgehende Aufklärung ermöglichten.

Über die gegenseitige Lage des Hydroxyls und der Doppelbindung beim  $\alpha$ -Amyrin konnte auf Grund zweier Reaktionen eine vorläufige Auskunft erhalten werden. Ewen, Gillam und Spring<sup>5)</sup> teilten vor kurzem mit, dass das schon lange bekannte<sup>6)</sup>, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Amyrin entstehende *l*- $\alpha$ -Amyradien zwei konjugierte, auf verschiedene Ringe verteilte Doppelbindungen aufweist (XVI). Ferner liefert das  $\alpha$ -Amyradienol bei der

<sup>1)</sup> Zur Analyse wurde bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

<sup>2)</sup> 90. Mitt., Helv. 27, 1532 (1944).

<sup>4)</sup> Soc. 1938, 999.

<sup>3)</sup> Helv. 22, 448 (1939).

<sup>5)</sup> Soc. 1944, 28.

<sup>6)</sup> Vesterberg, B. 24, 3835 (1891).

gleichen Umsetzung ein  $\alpha$ -Amyratrien (XVII) mit drei konjugierten Doppelbindungen. Das  $\alpha$ -Amyradienol ist zuerst von *Jacobs* und *Fleck*<sup>1)</sup> durch Erhitzen des  $\alpha$ -Amyrin-acetats (Ic) mit Schwefel in Benzyl-acetat-Lösung, später von *Spring* und *Vickerstaff*<sup>2)</sup> durch Reduktion des  $\alpha$ -Amyrenonol-acetats (IIIb) mit Natrium und Alkohol und schliesslich von uns<sup>3)</sup> durch Umsetzung von Ic mit N-Brom-succinimid dargestellt worden. Die konjugierten Doppelbindungen des  $\alpha$ -Amyradienols liegen auf Grund des Absorptionsspektrums im U.V. in einem Ringe. Diese Tatsachen sind, wie schon *Ewen*, *Gillam* und *Spring*<sup>4)</sup> bemerkt haben, ausschlaggebend für die Unterbringung der Doppelbindung des  $\alpha$ -Amyrins zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7.

In unserem Laboratorium sind seit längerer Zeit Arbeiten im Gange über Umsetzungen an der Doppelbindung und den funktionellen Gruppen bei den drei Vertretern des  $\alpha$ -Amyrin-Typus. Wir beginnen in dieser Arbeit mit der Mitteilung der dabei erzielten Resultate.

Nach *Simpson* und *Williams*<sup>5)</sup> liegt in der  $\beta$ -Boswellinsäure (Ia) eine  $\beta$ -Oxy-säure vor, die bei der Oxydation mit Chromsäure in das Nor- $\alpha$ -amyrenon  $C_{29}H_{46}O$  (II) abgebaut wird<sup>6)</sup>. *Simpson* und *Williams* beobachteten ferner, dass sich das Nor- $\alpha$ -amyrenon und der Acetyl-methylester Ib bei der Oxydation verschieden verhalten. Während der Acetyl- $\beta$ -boswellinsäure-methylester (Ib) ähnlich dem  $\alpha$ -Amyrin-acetat (Ic) ein  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Acetoxy-keton (IIIa) liefert, erhält man bei der weiteren Oxydation des Nor- $\alpha$ -amyrenons ein gesättigtes Diketon (IV).

Die Resultate der unlängst mitgeteilten Versuche der Einführung zusätzlicher Doppelbindungen bei den Triterpenen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin-Typus mit N-Brom-succinimid<sup>7)</sup> haben uns zur Übertragung dieser Methode<sup>8)</sup> auf die  $\beta$ -Boswellinsäure und ihre Nor-Produkte veranlasst. Bei der Umsetzung des Acetyl-methylesters Ib und des Nor-Ketons II erhält man in Übereinstimmung mit dem Verhalten des  $\alpha$ -Amyrin-acetats (Ic)<sup>7)</sup> den  $\Delta^{6,7;8,9}$ -2-Acetoxy- $\alpha$ -amyradien-23-säure-methylester (V) bzw. das Dienon (VI). Die beiden Verbindungen besitzen ein identisches U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei  $281\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,05$  (Fig. A, Kurve 1)<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Biol. Chem. **88**, 137 (1930).      <sup>2)</sup> Soc. **1937**, 250.

<sup>3)</sup> Helv. **26**, 1235 (1943).      <sup>4)</sup> Soc. **1944**, 28.      <sup>5)</sup> Soc. **1938**, 1712.

<sup>6)</sup> Die Autoren haben diesen Abbau vor der Überführung der  $\beta$ -Boswellinsäure in  $\alpha$ -Amyrin durchgeführt und das  $C_{29}$ -Nor-Keton als Nor- $\beta$ -boswellenon bezeichnet. Zur Vereinfachung der Nomenklatur benennen wir II und andere Umwandlungs-, bzw. Abbauprodukte der  $\beta$ -Boswellinsäure als  $\alpha$ -Amyrin-Derivate; für das Naturprodukt selbst wird aber die Bezeichnung  $\beta$ -Boswellinsäure beibehalten.      <sup>7)</sup> Helv. **26**, 1235 (1943).

<sup>8)</sup> Ziegler und Mitarb., A. **551**, 80 (1943).

<sup>9)</sup> Die in dieser Arbeit mitgeteilten U. V. Absorptionsspektren wurden in Dioxan aufgenommen.

Lässt man auf das durch Reduktion von II nach *Wolff-Kishner* gewonnene  $\Delta^{6,7}$ -23-Nor- $\alpha$ -amyren (VII) N-Brom-succinimid einwirken, so erhält man neben dem  $\Delta^{6,7;8,9}$ -23-Nor- $\alpha$ -amyradien (VIII) in ungefähr 10-proz. Ausbeute ein intensiv gelb-orange gefärbtes Brom-Derivat der ungefähren Zusammensetzung  $C_{29}H_{34}Br_6$ . Während die Verbindung VIII das gleiche U.V.-Absorptionsspektrum wie V und VI aufweist, besitzt das Brom-Derivat im U.V. eine Absorptionskurve mit Maxima bei 286, 351 und 398  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,20, 4,18$  bzw. 3,52 (Fig. A, Kurve 2).

Die Konstitutionsformeln dieser ohne Umlagerung entstehenden Diene (VI und VIII) haben zur Voraussetzung, dass am Kohlenstoffatom 9 des  $\alpha$ -Amyrinerüstes im Gegensatz zum  $\beta$ -Amyrin keine Methylgruppe anwesend ist. Diese Forderung steht allerdings im Gegensatz zu gewissen Dehydrierungsergebnissen in der  $\alpha$ -Amyrin-Reihe<sup>1)</sup>. Da jedoch die bisherigen Dehydrierungen in der  $\alpha$ -Amyrin-Reihe an sich zu Widersprüchen führen, so müssen sie nochmals in aller Sorgfalt mit zuverlässig reinem Material wiederholt werden.

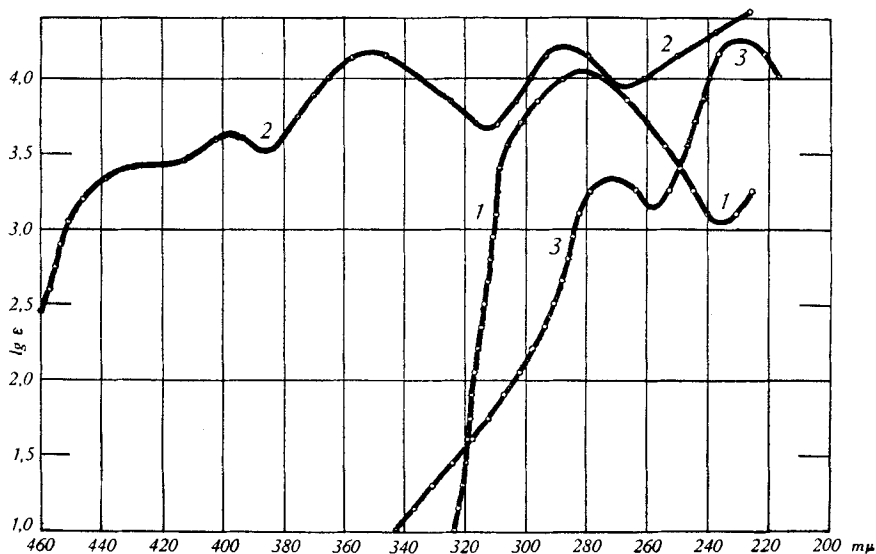
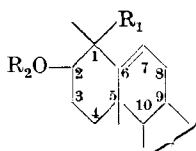


Fig. A.

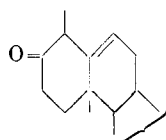
Kurve 1: Verbindungen V, VI und VIII.

Kurve 2:  $C_{29}H_{34}Br_6$  (?).

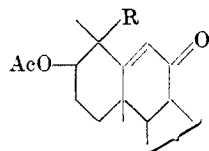
Kurve 3: Enol-friedelin-benzoat.



- Ia  $R_1 = COOH$   $R_2 = H$   
 Ib  $R_1 = COOCH_3$ ;  $R_2 = CH_3 \cdot CO$   
 Ic  $R_1 = CH_3$ ;  $R_2 = CH_3 \cdot CO$

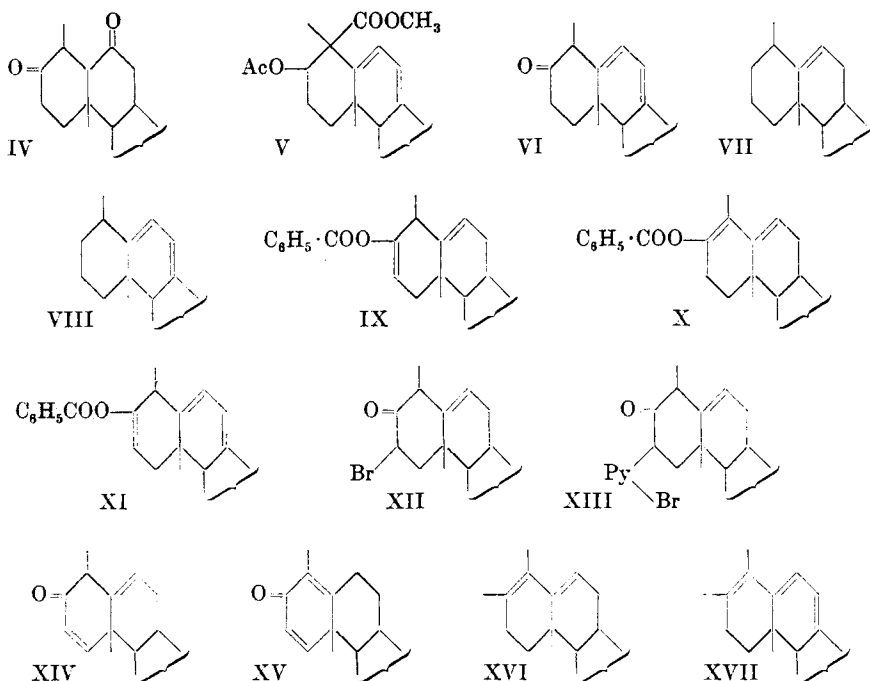


II



- IIIa  $R = COOCH_3$   
 IIIb  $R = CH_3$

<sup>1)</sup> *Spring und Vickerstaff, Soc. 1937, 249; Brunner, Hofer und Stein, M. 61, 293 (1932); 63, 79 (1933); Drake und Duval, Am. Soc. 58, 1687 (1936).*



Bemerkungen zu den Formeln. Die eine Methylgruppe am Kohlenstoffatom 1 und jene am Kohlenstoffatom 5 wurden bis jetzt nicht nachgewiesen; sie sind in Anlehnung an den Bau des Ringes A des  $\beta$ -Amyrins angenommen worden. Die Bezeichnung der Carboxyl-Gruppe der  $\beta$ -Boswellinsäure als Kohlenstoffatom 23 entspricht der üblichen Numerierung beim  $\beta$ -Amyrin.

Wir haben nun das Verhalten der Nor-Ketone II und VI bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid in der Siedehitze geprüft. Das  $\Delta^{6,7-23}$ -Nor-2-oxo- $\alpha$ -amyren (II) liefert dabei zwei isomere Enolbenzoate, die auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in Aceton und Chloroform-Methanol-Gemisch getrennt werden konnten. Die beiden Isomeren besitzen im U.V. ein identisches Spektrum mit einem Maximum bei  $230\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,34$  und einem Nebenmaximum bei  $273\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,30$  (Fig. B, Kurve 1). Da das Enol-friedelinbenzoat<sup>1)</sup> genau die gleiche Absorption im U.V. aufweist (Fig. A, Kurve 3), so kommt für die beiden Enol-Benzoate<sup>2)</sup> aus II Formel IX und nicht Formel X in Betracht, die eine Konjugation ähnlich dem *l*- $\alpha$ -Amyradien (XVI) aufweist. Analog lieferte das Ketodien VI ein Enol-benzoat (XI), das im U.V. zwei Maxima bei  $232, 278\text{ m}\mu$   $\log \epsilon = 4,22, 4,10$  aufweist. (Fig. B, Kurve 2.)

<sup>1)</sup> Helv. **27**, 972 (1944).

<sup>2)</sup> Der Unterschied könnte auf einer Stereoisomerie der Methylgruppe am Kohlenstoffatom 1 beruhen.

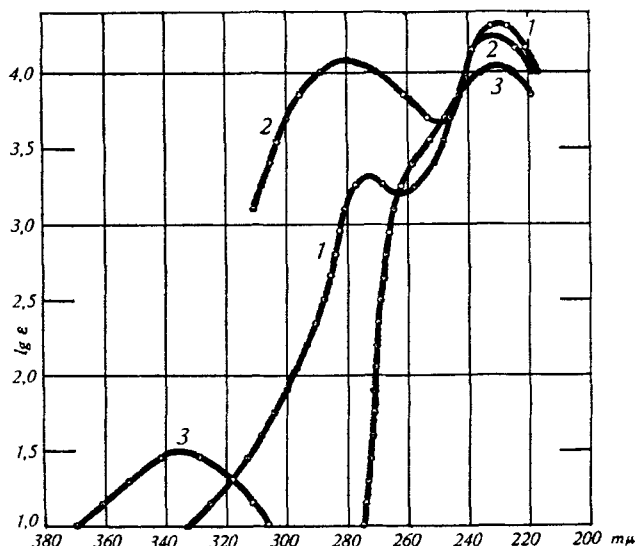


Fig. B.

Kurve 1: Enol-benzoat IX

Kurve 2: Enol-benzoat XI

Kurve 3: Verbindung XIV bzw. XV

Schliesslich berichten wir über die Bromierung des  $\Delta^{6,7}$ -23-Nor-2-oxo- $\alpha$ -amyrens (II) zum Brom-Keton XII, dessen Umsetzung mit Pyridin zum ( $\Delta^{6,7}$ -23-Nor-2-oxo- $\alpha$ -amyrenyl)-pyridinium-bromid (XIII) und die Einführung einer zusätzlichen Doppelbindung in den Stellungen 3,4 durch thermische Zersetzung von XIII. Das in guter Ausbeute entstehende Dienon gibt mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, während das oben beschriebene Isomere VI eine starke braune Farbreaktion aufweist. Zwischen den beiden möglichen Formulierungen XIV und XV kann nach dem U.V.-Spektrum – Maximum bei 230 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,02 (Fig. B, Kurve 3) – nicht einwandfrei unterschieden werden. Doch ist auf Grund der bisher immer beobachteten Unbeweglichkeit der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 die Formel XIV die wahrscheinlichere.

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

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Bromierung des  $\Delta^{6,7}$ -23-Nor-2-oxo- $\alpha$ -amyrens (II).

390 mg Substanz werden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig warm gelöst und bei ca. 40° mit einer Lösung von 173 mg Brom (1,13 Mol) in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten beginnt sich ein krystalliner Niederschlag abzuscheiden, der nach ½-stünd. Stehen abfiltriert und mit Eisessig und Methanol gewaschen wird. 400 mg farbloser Krystalle,

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

die bei ungefähr 190° unter starker Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. In Chloroform gelöst gibt das Brom-keton mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Chloroform-Methanol umgelöst und im Hochvakuum 14 Stunden bei 120° getrocknet. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate.

3,660; 3,689 mg Subst. gaben 9,502; 9,628 mg CO<sub>2</sub> und 2,996; 3,088 mg H<sub>2</sub>O  
5,394 mg Subst. gaben 2,088 mg AgBr

C <sub>29</sub> H <sub>45</sub> OBr	Ber. C 71,14	H 9,26	Br 16,32%
	Gef. „ 70,86; 71,22	„ 9,16; 9,37	„ 16,47%
[α] <sub>D</sub> = +91,5° (c = 1,070)			

Beim Versuch, dieses Brom-keton (XII) mit Kaliumacetat in Benzol-Äthanol umzusetzen, wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen.

#### Umsetzung des Brom-ketons (XII) mit Pyridin.

100 mg Substanz werden mit 1 cm<sup>3</sup> Pyridin 2 Stunden am Rückfluss erhitzt und die Lösung nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 4 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Kurz danach scheidet sich ein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Aus Chloroform-Essigester erhält man Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen des *Berl*-Blockes bei ungefähr 250° zersetzen (Hochvakuum). Analysiert wurde ein im Hochvakuum während 100 Stunden bei 110° getrocknetes Präparat.

3,603 mg Subst. gaben 8,671 mg CO<sub>2</sub> und 2,630 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>ONBr · ½ CHCl<sub>3</sub> Ber. C 65,94 H 8,10%  
Gef. „ 65,68 „ 8,17%

Es liegt das Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyrenyl-3-pyridiniumbromid (XIII) vor.

#### Thermische Zersetzung des Pyridiniumsalzes (XIII).

380 mg Substanz werden in einem Molekularkolben im Hochvakuum auf 240—245° erhitzt, wobei die Substanz langsam sublimiert. Das Sublimat wird in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit 2-n. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der neutrale, amorphe Rückstand (230 mg) wird in Petroläther (Sdp. 60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 17 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Mit 180 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (6 : 1) werden 100 mg Substanz eluiert, die nach Bespritzen mit Aceton in Nadeln krystallisiert. Durch wiederholtes Umlösen aus Aceton erhält man bei 196—197° konstant schmelzende Krystalle, die mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Die Mischprobe mit dem bei 199—200° schmelzenden Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyren schmilzt bei 192—193°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,746 mg Subst. gaben 11,678 mg CO<sub>2</sub> und 3,654 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O Ber. C 85,23 H 10,85%  
Gef. „ 85,07 „ 10,91%  
[α]<sub>D</sub> = +157° (c = 0,822)

Es liegt das Δ<sup>3,4; 6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyradien (XIV), bzw. das Δ<sup>1,6; 3,4</sup>-Isomere (XV) vor.

#### Umsetzung des Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyrens (II) mit Benzoylchlorid.

300 mg Substanz vom Smp. 198—200° wurden mit 1,5 g Benzoylchlorid während 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 15 cm<sup>3</sup> 20-proz. Essigsäure versetzt und das überschüssige Benzoylchlorid durch kurzes Erwärmen auf 80° verseift. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und die Lösung mit 2-n. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleiben 320 mg eines krystallinen Rückstandes, der aus Aceton umkrystallisiert wird. Nach dem ersten Umlösen erhält man 130 mg Blättchen, die bei 196—198° schmelzen und bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial eine starke Schmelzpunkts erniedri-

gung aufweisen. Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton weist das Präparat einen konstanten scharfen Schmelzpunkt von 205—206° auf; mit Tetranitromethan gibt es eine Gelbfärbung, in konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Zur Analyse wurde während 20 Stunden im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,630 mg Subst. gaben 11,168 mg CO<sub>2</sub> und 3,177 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 83,99 H 9,79%  
Gef. „ 83,96 „ 9,79%

[α]<sub>D</sub> = +86,5° (c = 0,648)

Es liegt das Δ<sup>2,3; 6,7</sup>-23-Nor-2-benzoyloxy-α-amyradien (IX) vor.

Die Mutterlauge des ersten Krystallisats wird stark eingeeengt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Es scheiden sich dabei Nadelchen aus, die abgesaugt und mit wenig verd. Aceton (4:1) nachgewaschen werden; 140 mg vom Smp. 144—147°. Zur weiteren Reinigung wird wiederholt aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Man erhält so Prismen vom Smp. 151—152°, die mit Tetranitromethan und konz. Schwefelsäure eine Gelbfärbung geben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum während 14 Stunden bei 105° getrocknet.

3,668 mg Subst. gaben 11,299 mg CO<sub>2</sub> und 3,216 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 83,99 H 9,79%  
Gef. „ 84,06 „ 9,81%

[α]<sub>D</sub> = +92,5° (c = 1,275)

Reduktion des Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-oxo-α-amyrens (II) nach Wolff-Kishner<sup>1)</sup>.

15 g Substanz vom Smp. 197° werden in einer Lösung von 10 g Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol mit 10 g Hydrazinhydrat in einem Autoklaven 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich 10,5 g Blättchen aus, die aus Benzol umkrystallisiert werden. Das Analysenpräparat wurde noch zweimal aus Hexan umgelöst bis zum konstanten Schmelzpunkt von 173—174°; mit Tetranitromethan gibt es eine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum 14 Stunden bei 100° getrocknet.

3,722 mg Subst. gaben 11,980 mg CO<sub>2</sub> und 4,088 mg CO<sub>2</sub>

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub> Ber. C 87,80 H 12,20%  
Gef. „ 87,84 „ 12,29%

[α]<sub>D</sub> = +105,8° (c = 1,20)

Es liegt das Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-α-amyren (VII) vor.

Umsetzung des Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-α-amyrens (VII) mit N-Bromsuccinimid.

500 mg Substanz werden mit 645 mg 70-proz. N-Brom-succinimid (2,52 Atome Brom) in 40 cm<sup>3</sup> reinem Tetrachlorkohlenstoff 5 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung tief rot verfärbt. Die kalte Lösung wird vom Succinimid abfiltriert und öfters mit verd. Natronlauge und verd. Schwefelsäure gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 570 mg eines roten Öles, das in Petroläther (Sdp. 60° bis 70°) gelöst und durch eine Säule aus 17 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert wird.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	80 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	340 mg farblose Nadeln
2—3	200 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	40 mg gelber Schaum
4—5	200 cm <sup>3</sup> Petroläther-Tetrachlorkohlenstoff 1:1 . . . . .	25 mg gelb-orange Prismen

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

Mit Lösungsmitteln von steigendem Elutionsvermögen werden nur noch amorphe Fraktionen erhalten. Fraktion 1 liefert beim Umlösen aus Methanol bei 148° schmelzende Prismen, die mit Tetranitromethan eine Braunfärbung geben. Das Analysenpräparat wurde 10 Stunden im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,748 mg Subst. gaben 12,123 mg CO<sub>2</sub> und 3,906 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub> Ber. C 88,25 H 11,75%

Gef. „ 88,27 „ 11,66%

[α]<sub>D</sub> = +424° (c = 0,797); +418° (c = 0,665)

Es liegt das Δ<sup>6,7;8,9</sup>-23-Nor-α-amyradien (VIII) vor.

Die Fraktionen 4 und 5 des Chromatogramms werden aus Methanol umgelöst. Man erhält gelb-orange Prismen, die sich im Hochvakuum zwischen 227—230° zersetzen und mit Tetranitromethan<sup>1)</sup> und alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung keine Farbreaktion geben. Das Analysenpräparat wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

4,073 mg Subst. gaben 6,017 mg CO<sub>2</sub> und 1,427 mg H<sub>2</sub>O

2,586 mg Subst. gaben 3,318 mg AgBr

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>8</sub> Ber. C 40,31 H 4,20 Br 55,49%

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>8</sub> Ber. „ 40,40 „ 3,98 „ 55,62%

Gef. „ 40,32 „ 3,92 „ 54,59%

Umsetzung des Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyrens mit N-Brom-succinimid.

200 mg Substanz werden mit 300 mg 70-proz. N-Brom-succinimid und 50 mg Bariumcarbonat in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff 4 Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 240 mg eines amorphen Produktes, das in Petroläther (Sdp. 60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert wird. Mit Petroläther werden 80 mg farbloser Substanz eluiert, die aus Methanol in Prismen krystallisieren. Das bei 180° scharf schmelzende Analysenpräparat gibt mit Tetranitromethan eine starke Braunfärbung; es wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,777 mg Subst. gaben 11,794 mg CO<sub>2</sub> und 3,670 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O Ber. C 85,23 H 10,85%

Gef. „ 85,21 „ 10,87%

[α]<sub>D</sub> = +315° (c = 0,945)

Es liegt das Δ<sup>6,7;8,9</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyradien (VI) vor.

Umsetzung des Δ<sup>6,7;8,9</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyradiens (VI)  
mit Benzoylchlorid.

200 mg Substanz vom Smp. 180° werden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 1 g Benzoylchlorid 1 Stunde am Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung sofort eine rote Farbe annimmt. Aufgearbeitet wird nach der oben für die analoge Umsetzung des Δ<sup>6,7</sup>-23-Nor-2-oxo-α-amyrens (II) angegebenen Vorschrift, wonach ungefähr 200 mg eines braunen Öls erhalten werden. Dieses wird in Petroläther (Sdp. 60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	120 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	100 mg Prismen, Smp. ca. 125°
2	150 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	50 mg, Smp. 176—178°
3	150 cm <sup>3</sup> Petroläther . . . . .	30 mg, Smp. 168—170°

<sup>1)</sup> Dieser Befund ist wegen der Eigenfarbe der Substanz unsicher.



Die Fraktion 1 wird in Petroläther gelöst und nochmals durch eine Säule aus 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert, wobei die ersten und letzten Eluate (je ca. 15 mg) verworfen werden. Umkrystallisieren des mittleren Anteils aus wässrigem Aceton gibt Blättchen, die bei 145—147° schmelzen. Das Präparat zeigt mit Tetranitromethan eine starke Braunfärbung, in konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum 21 Stunden über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

3,566 mg Subst. gaben 10,968 mg CO<sub>2</sub> und 3,013 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 84,32 H 9,44%  
Gef. „ 83,94 „ 9,46%

Es liegt das  $\Delta^{2,3; 6,7; 8,9}$ -23-Nor-2-benzoyloxy- $\alpha$ -amyratrien (XI) vor.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden noch nicht näher untersucht.

Umsetzung des Acetyl- $\beta$ -boswellinsäure-methylesters (Ib) mit N-Brom-succinimid.

510 mg Substanz und 510 mg 70-proz. Brom-succinimid werden in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das amorphe Reaktionsprodukt in Petroläther (Sdp. 60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 12 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Mit Tetrachlorkohlenstoff-Benzol-Gemisch (1 : 1) werden 440 mg farbloser Substanz eluiert, die aus Chloroform-Methanol umgelöst werden. Prismen vom Smp. 175°, welche mit Tetranitromethan eine starke Braunfärbung geben. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate, wovon eines im Hochvakuum 15 Stunden bei 100° getrocknet, das andere bei 165° Blocktemperatur sublimiert wurde.

3,646; 3,790 mg Subst. gaben 10,360; 10,774 mg CO<sub>2</sub> und 3,243; 3,345 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,60 H 9,87%  
Gef. „ 77,54; 77,58 „ 9,95; 9,87%  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +338° (c = 0,937)

Es liegt der  $\Delta^{6,7; 8,9}$ -2-Acetoxy- $\alpha$ -amyradien-23-säure-methylester (V) vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

## 222. Steroide und Sexualhormone.

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

### Über die Konfiguration des „cis“-Cholestan-triols-(3 $\beta$ , 5, 6)

von V. Prelog und E. Tagmann.

(27. X. 44.)

Durch Oxydation von Cholesterin-acetat mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig<sup>2)</sup> oder durch Aufspaltung der beiden Cholesterin-oxyde<sup>3)</sup> entsteht Cholestan-triol (3 $\beta$ , 5, 6) mit den Hydroxyl-Gruppen an den Kohlenstoffatomen 5 und 6 in trans-Stellung (weiterhin als „trans“-

<sup>1)</sup> 104. Mitt. Helv. **27**, 1544 (1944).

<sup>2)</sup> R. H. Piccard und J. Yates, Soc. **93**, 1678 (1908).

<sup>3)</sup> Pl. A. Plattner und W. Lang, Helv. **27**, 1872 (1944).