

**155. Zur Kenntnis der Triterpene.**129. Mitteilung<sup>1)</sup>.**Über die Lage der Hydroxylgruppe im Taraxasterol**

von G. Lardelli, Hs. K. Krüsi, O. Jeger und L. Ruzicka.

(4. V. 48.)

In der 127. Mitteilung dieser Reihe konnte durch Umwandlung des Taraxasterols in Hetero-lupan<sup>2)</sup> gezeigt werden, dass das Taraxasterol der Lupeol-Betulin-Untergruppe der Triterpene angehört<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Überführung des Hetero-betulins<sup>4)</sup> in Dihydro-taraxasterol<sup>3)</sup> (Taraxastanol), wodurch der Sitz der Hydroxylgruppe dieses Triterpens bestimmt wurde.

Vor mehreren Jahren haben K. A. Vesterberg und R. Vesterberg<sup>5)</sup> das Betulin-diacetat partiell verseift und dabei das Betulin-monoacetat gewonnen, in welchem die primäre Hydroxylgruppe frei ist. Wir haben nun das Hetero-betulin-diacetat<sup>4)</sup> in analoger Weise durch Einwirkung von 1 Mol Alkali partiell verseift. Auch hier reagierte vorwiegend der Ester der primären Hydroxylgruppe, und es entstand in guter Ausbeute das für weitere Reaktionen benötigte 2-Acetyl-hetero-betulin.

Auf zwei verschiedenen Wegen, durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 320° oder durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure, liess sich aus dem 2-Monoacetat der 2-Acetyl-hetero-betulinaledehyd herstellen, der bei der Reduktion nach Wolff-Kishner in das Hetero-lupeol (= Desoxy-hetero-betulin) überging. Das Hetero-lupeol ist, wie vorauszusehen war, vom Taraxasterol verschieden, da, wie schon früher gezeigt wurde<sup>3)</sup>, die Doppelbindung im Taraxasterol und im Hetero-betulin eine verschiedene Lage im sonst gleichen Kohlenstoffgerüst einnimmt. Bei der katalytischen Hydrierung des Hetero-lupeols und seines Acetats, die zu gesättigten Verbindungen führt, erhielt man schliesslich Dihydroderivate, die in allen Eigenschaften mit dem Taraxastanol<sup>3)</sup> bzw. dem Taraxastanol-acetat<sup>3)</sup> identisch sind.

Dadurch wurde bewiesen, dass die Hydroxylgruppe im Taraxasterol in gleicher sterischer Lage am Kohlenstoffatom 2 im Ringe A wie im Lupeol und Betulin sitzt.

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

<sup>1)</sup> 128. Mitt. Helv. **31**, 818 (1948).

<sup>2)</sup> O. Jeger, Hs. K. Krüsi und L. Ruzicka, Helv. **30**, 1048 (1947).

<sup>3)</sup> G. Lardelli und O. Jeger, Helv. **31**, 813 (1948).

<sup>4)</sup> O. Dischendorfer und H. Grillmayer, M. **47**, 419 (1926).

<sup>5)</sup> C. **1926**, II, 441.

**Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.****2-Acetyl-hetero-betulin.**

10 g Hetero-betulin-diacetat<sup>2)</sup> wurden in 150 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1,1 g (1,05 Mol) Kaliumhydroxyd in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Tage bei 20° verseift. Zur Neutralisation der nicht verbrauchten Lauge wurden danach 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig zugegeben, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt so 8,7 g einer in Nadeln vom Smp. 224—230° krystallisierenden Substanz, die zur Reinigung durch eine Säule von 300 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert wurde.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz	
			Smp.
1—3	750 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	—	—
4—10	1750 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	2,26 g Blättchen	244—247°
11—20	2500 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	1,79 g Nadeln	274—276°
21—25	1250 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	1,49 g Nadeln	274—276°
26—33	2000 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1)	1,28 g Nadeln	266—270°
34—37	1000 cm <sup>3</sup> Benzol	0,11 g Nadeln	275—277°
38—41	1000 cm <sup>3</sup> Äther	0,61 g Nadeln	277—279°

Die Fraktionen 4—10 waren nach der Mischprobe mit dem Hetero-betulin-diacetat identisch.

Die Fraktionen 11—25 wurden vereinigt und aus Chloroform-Methanol bis zum konstanten Smp. 276—277° umkrystallisiert. Das Analysenpräparat wurde über Nacht im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,692 mg Subst. gaben 10,722 mg CO<sub>2</sub> und 3,585 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,28 H 10,81%

Gef. „ 79,25 „ 10,87%

[α]<sub>D</sub> = +54° (c = 0,80)

Es liegt das 2-Acetyl-hetero-betulin vor.

Die Fraktionen 26—41 gaben bei der Mischprobe mit dem Hetero-betulin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

**2-Acetyl-hetero-betulinaldehyd.**

a) Durch Erhitzen mit Kupferpulver. 800 mg 2-Acetyl-hetero-betulin wurden mit 5 g entfettetem Kupferpulver gut vermischt und in einem Reagensglas während 8 Minuten auf 320° erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform extrahiert, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert. Mit Petroläther wurden 650 mg Krystalle eluiert, welche nach Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 265—266° schmolzen. Das im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimierte Analysenpräparat gab bei der Mischprobe mit dem 2-Acetyl-hetero-betulin eine Schmelzpunktserniedrigung von 10°.

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>2)</sup> O. Dischendorfer und H. Grillmayer, M. 47, 419 (1926).

3,576 mg Subst. gaben 10,411 mg CO<sub>2</sub> und 3,333 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,61 H 10,44%  
Gef. „ 79,43 „ 10,43%

$[\alpha]_D = +51^\circ$  (c = 1,28)

Oxim. 40 mg Aldehyd wurden mit 60 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 120 mg wasserfreiem Natriumacetat in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol-Benzol-Mischung (1:1) 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus Chloroform-Methanol Krystalle vom Smp. 253—255°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 16 Stunden bei 80° getrocknet.

3,722 mg Subst. gaben 10,492 mg CO<sub>2</sub> und 3,305 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 77,21 H 10,33%  
Gef. „ 76,93 „ 9,93%

b) Durch Oxydation mit Chromsäure. 2 g 2-Acetyl-hetero-betulin wurden in Ansätzen zu 1 g in 40 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und die Lösung mit 600 mg Chromtrioxyd in 24 cm<sup>3</sup> 65-proz. Essigsäure bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1,9 g neutrale Oxydationsprodukte, die in Petroläther-Benzol-Mischung (3:1) gelöst durch eine Säule aus 50 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert wurden.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz	
			Smp.
1	250 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	220 mg Krystalle	261—262°
2	250 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	110 mg Krystalle	160—170°
3	250 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	160 mg Krystalle	270—290°
4—11	2000 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (3:1)	960 mg Krystalle	290—315°
12—14	800 cm <sup>3</sup> Benzol	—	—
15—17	800 cm <sup>3</sup> Äther	270 mg amorph	—

Fraktion 1 des Chromatogramms wurde viermal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Das bei 266—267° schmelzende Analysenpräparat ist nach der Mischprobe mit dem durch Dehydrierung mit Kupferpulver gewonnenen Aldehyd identisch.

4,002 mg Subst. gaben 11,645 mg CO<sub>2</sub> und 3,744 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,61 H 10,44%  
Gef. „ 79,41 „ 10,47%

$[\alpha]_D = +53^\circ$  (c = 0,78)

Die weiteren Fraktionen des Chromatogramms wurden noch nicht näher untersucht.

#### Hetero-lupeol.

100 mg 2-Acetyl-hetero-betulinaledehyd wurden kurz mit 0,8 cm<sup>3</sup> Hydrazin-hydrat und 8 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol erhitzt, dann mit Natriumäthylat, hergestellt aus 300 mg Natrium und 6 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, versetzt und im Einschlussrohr über Nacht auf 200—210° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt in Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) filtriert. Das aus Chloroform-Methanol umkrystallisierte und im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimierte Analysenpräparat schmilzt bei 217—219°.

3,752 mg Subst. gaben 11,619 mg CO<sub>2</sub> und 3,956 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81%  
Gef. „ 84,51 „ 11,80%

$[\alpha]_D = +50^\circ$  (c = 0,92)

## Hetero-lupeol-acetat.

Das in gewohnter Weise mit Acetanhydrid-Pyridin hergestellte Hetero-lupeol-acetat liefert aus Chloroform-Methanol Krystalle vom Smp. 240—241°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,705 mg Subst. gaben 11,110 mg CO<sub>2</sub> und 3,690 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 81,99	H 11,18%
	Gef. „ 81,83	„ 11,15%

## Hetero-lupanol.

16 mg Hetero-lupeol wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 20 mg Platinkatalysator hydriert. Nach der Aufarbeitung erhielt man aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 216—218°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 175° Blocktemperatur sublimiert.

3,566 mg Subst. gaben 10,971 mg CO<sub>2</sub> und 3,913 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	Ber. C 84,04	H 12,23%
	Gef. „ 83,95	„ 12,27%

$[\alpha]_D = +9^\circ$  ( $c = 0,68$ )

Das Hetero-lupanol ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem Taraxastanol<sup>1)</sup> identisch.

## Hetero-lupanol-acetat.

40 mg Hetero-lupeol-acetat in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden mit 15 mg Platinkatalysator 48 Stunden hydriert. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Hetero-lupanol-acetat krystallisiert aus Chloroform-Methanol in Nadeln vom Smp. 261—262°.

$[\alpha]_D = +19^\circ$  ( $c = 0,80$ )

Es liegt das Hetero-lupanol-acetat vor, welches nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem Taraxastanol-acetat<sup>1)</sup> identisch ist.

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

## Zusammenfassung.

Durch Überführung des Hetero-betulins in Taraxastanol wurde die Lage der Hydroxylgruppe im Taraxastanol bestimmt.

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

---

<sup>1)</sup> G. Lardelli und O. Jeger, *Helv.* **31**, 813 (1948).