

absolutem Alkohol, Chromatographie und erneute Umkrystallisation aus absolutem Alkohol bei 328—330°. Gemischt mit dem Lactam VI wurde ein Schmelzpunkt von 325—327° ermittelt.

Zur Analyse wurde das Lactam während 12 Stunden bei 110° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,808 mg Subst. gaben 11,13 mg CO₂ und 1,76 mg H₂O

4,076 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (24°, 738 mm)

C₂₀H₁₆ON₂ Ber. C 79,98 H 5,37 N 9,32%

Gef. „ 79,75 „ 5,17 „ 9,31%

Die Ultravioletspektren wurden im mikrochemischen Laboratorium der ETH, die Infrarotspektren in der physikalischen Anstalt der Universität Basel aufgenommen.

Zusammenfassung.

Für das Keto-yobyrin, ein Selendehydrationsprodukt des Yohimbins, wird eine neue Konstitutionsformel vorgeschlagen, die sich genetisch leicht erklären lässt. Der Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel wird durch die Synthese des Keto-yobyrins erbracht.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

164. Zur Kenntnis der Triterpene.

130. Mitteilung¹⁾.

Herstellung von $\Delta^{12,13}$ -2,7-Dioxy-oleanen, ausgehend von Sumaresinolsäure

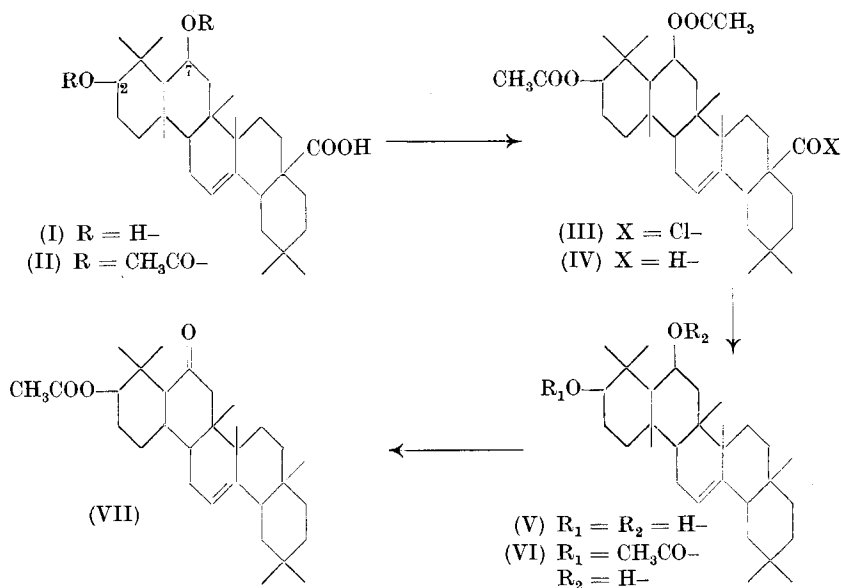
von B. Bisehof und O. Jeger.

(2. VI. 48.)

Vor einigen Jahren wurde in unserem Laboratorium bewiesen, dass in der im Sumatra-benzoeharz vorkommenden Sumaresinolsäure eine 7-Oxy-oleanolsäure (I) vorliegt²⁾. Wir haben nun nach einem mehrmals beschriebenen Verfahren, welches in den nachfolgenden Formelbildern erläutert wird, die Carboxylgruppe der Sumaresinolsäure in eine Methylgruppe umgewandelt und so das $\Delta^{12,13}$ -2,7-Dioxy-oleanen (V) hergestellt. Das Diol V ist mit keinem der in der Literatur bekannten pentacyclischen Triterpendiole C₃₀H₅₀O₂ identisch. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin bei 20° liefert V, ähnlich wie die Sumaresinolsäure²⁾, das 2-Monoacetat VI, das bei der vorsichtigen Oxydation mit Chromsäure in das $\Delta^{12,13}$ -2-Acetoxy-7-keto-oleanen (VII) überging.

¹⁾ 129. Mitt. Helv. **31**, 1159 (1948).

²⁾ L. Ruzicka, O. Jeger, A. Grob und H. Hösli, Helv. **26**, 2283 (1943); L. Ruzicka, J. Norymberski und O. Jeger, Helv. **28**, 380 (1945).



Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Diacetyl-sumaresinolsäure-chlorid (III).

200 mg Diacetyl-sumaresinolsäure (II)²⁾ wurden mit 10 cm³ absolutem Benzol und 1 cm³ Thionylchlorid 1½ Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde am Vakuum zur Trockne eingedampft und das überschüssige Thionylchlorid über Nacht im Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd entfernt. Das so gewonnene Säurechlorid wurde direkt ohne weitere Reinigung verarbeitet.

Diacetyl-sumaresinol-aldehyd (IV).

1140 mg 6-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator wurden in 2 cm³ absolutem Xylol aufgeschwemmt und 1140 mg Diacetyl-sumaresinolsäure-chlorid in 30 cm³ absolutem Xylol hinzugefügt. Durch das auf 100° vorgewärmte Reaktionsgefäß (Glasfilternutsche) wurde ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoff durchgeleitet. Nach 7½ Stunden, während welcher Zeit die Temperatur von 100° beibehalten wurde, waren durch den bei der Reaktion frei gewordenen Chlorwasserstoff 9,5 cm³ einer vorgelegten 0,1-n. Kalilauge neutralisiert, was einer ca. 50-proz. Umsetzung des Säurechlorids entspricht. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, zur Trockne eingedampft, in Äther-Chloroform aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge (Eiszusatz) gewaschen, wobei nur wenig saure Produkte anfielen. Der Rückstand wog 840 mg. Durch einen weiteren analogen Ansatz von 570 mg Säurechlorid konnten 410 mg Rohaldehyd erhalten werden. Die beiden Ansätze wurden vereinigt, in Petroläther gelöst und über eine Säule von 37 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert.

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

²⁾ L. Ruzicka, O. Jeger, A. Grob und H. Hösl, *Helv.* **26**, 2283 (1943).

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—6	800 cm ³ Petroläther	Spuren Öl
7—8	40 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	Spuren Öl
9	50 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	20 mg Krystalle Smp. 164—171°
10—12	150 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	90 mg Krystalle Smp. 185—193°
13	100 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	40 mg Krystalle Smp. 174—182°
14—20	1800 cm ³ Petroläther-Benzol (3:1)	160 mg Krystalle Smp. 186—193°
21—24	220 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	90 mg Krystalle Smp. 180—191°
25	200 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	60 mg Krystalle Smp. 156—182°
26—30	1800 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	55 mg Krystalle Smp. 211—249°
31—38	1050 cm ³ Benzol	185 mg Krystalle Smp. 230—236°
39—45	850 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	20 mg Öl
46—48	250 cm ³ Äther	Spuren Öl
49—55	720 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	175 mg Öl
56—59	550 cm ³ Methanol	50 mg Öl

Die Fraktionen 14—24 wurden vereinigt und aus Chloroform-Methanol dreimal umgelöst. Nadeln vom Smp. 187—190°. Zur Analyse wurde zweimal im Hochvakuum bei 165° Blocktemperatur sublimiert, wobei der Schmelzpunkt des Präparates auf 192—193° stieg.

3,723 mg Subst. gaben 10,302 mg CO₂ und 3,203 mg H₂O

C₃₄H₅₂O₅ Ber. C 75,51 H 9,69%

Gef. „ 75,51 „ 9,63%

$[\alpha]_D = +15,7^\circ$ (c = 0,362)

Semicarbazon. Bei grösseren Ansätzen ist die direkte Isolierung des Aldehyds durch Chromatogramm des Rohaldehyds nicht günstig, da die Substanz von den Nebenprodukten nur schwer trennbar ist. Der Rohaldehyd wurde deshalb mit Acetanhydrid und Pyridin in der Kälte nachacetyliert und Diacetyl-sumaresinol-aldehyd als Semicarbazon von den Nebenprodukten abgetrennt.

Eine Semicarbazid-acetat-Lösung in Methanol, hergestellt aus 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat, wurde zu 1 g nachacetyliertem Rohaldehyd gegeben und mit einigen Tropfen Pyridin 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, in Äther-Chloroform aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (1,1 g) in Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) gelöst und über eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—7	850 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	215 mg Krystallgemisch
8—10	150 cm ³ Benzol	10 mg Krystallgemisch
11—14	200 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	Spuren Öl
15—18	350 cm ³ Äther	30 mg Öl
19—22	200 cm ³ Äther mit 2% Methanol	45 mg Öl
23	50 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	330 mg Krystalle Smp. 270—273°
24—26	300 cm ³ Äther-Methanol (1:1)	115 mg Öl
27—29	350 cm ³ Methanol	Spuren Öl

Die Fraktion 23 ergab nach viermaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 273—274°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum 48 Stunden bei 100° getrocknet.

3,622 mg Subst. gaben 9,381 mg CO₂ und 3,031 mg H₂O

2,384 mg Subst. gaben 0,156 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

C₃₅H₅₅O₅N₃ Ber. C 70,31 H 9,27 N 7,05%

Gef. „ 70,68 „ 9,36 „ 7,34%

[α]_D = -2,8° (c = 1,234)

Es liegt das Semicarbazon des Diacetyl-sumaresinol-aldehyds vor.

Δ^{12,13}-2,7-Dioxy-oleanen (V). 200 mg Semicarbazon¹ wurden im Einschlussrohr mit Natriumäthylat (hergestellt aus 0,5 g Natrium und 5 cm³ Alkohol) über Nacht auf 200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 180 mg Rohprodukt, welches durch eine Säule von 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) filtriert wurde. 100 cm³ Petroläther-Benzol (1:1) eluierten 120 mg Krystalle vom Smp. 255—259°. Durch dreimaliges Umlösen aus Aceton-Wasser und zweimaliges Sublimieren im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur stieg der Schmelzpunkt auf 271—272°.

3,740 mg Subst. gaben 11,144 mg CO₂ und 3,797 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39%

Gef. „ 81,31 „ 11,35%

[α]_D = +68° (c = 1,484)

2-Monoacetat VI. 130 mg Diol wurden mit 8 cm³ Acetanhydrid und 5 cm³ Pyridin über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand durch eine Säule von 3 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. 80 cm³ Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) eluierten 100 mg Krystalle, welche nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol Nadeln vom Smp. 250—251° lieferten. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert, wobei der Schmelzpunkt auf 252—253° stieg.

3,684 mg Subst. gaben 10,696 mg CO₂ und 3,522 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₃ Ber. C 79,28 H 10,81%

Gef. „ 79,23 „ 10,70%

[α]_D = +40° (c = 1,006)

Δ^{12,13}-2-Acetoxy-7-keto-oleanen (VII). 60 mg Monoacetat VI wurden in 10 cm³ Benzol gelöst und mit einer Lösung von 12 mg Chromtrioxyd in 5 cm³ Eisessig 5 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde mit wenig Methanol versetzt, in Wasser gegossen, in Äther-Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Rückstand durch eine Säule von 2 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. 120 cm³ Petroläther-Benzol (4:1) eluierten 50 mg Krystalle vom Smp. 243—245°. Nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 256—256,5°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,560 mg Subst. gaben 10,395 mg CO₂ und 3,340 mg H₂O

C₃₂H₅₀O₃ Ber. C 79,61 H 10,44%

Gef. „ 79,69 „ 10,51%

[α]_D = +62° (c = 0,961)

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

Zusammenfassung.

Durch Umwandlung der Carboxylgruppe der Sumaresinolsäure in eine Methylgruppe ließ sich das bisher unbekannte Triterpendiol Δ^{12,13}-2,7-Dioxy-oleanen herstellen.

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