

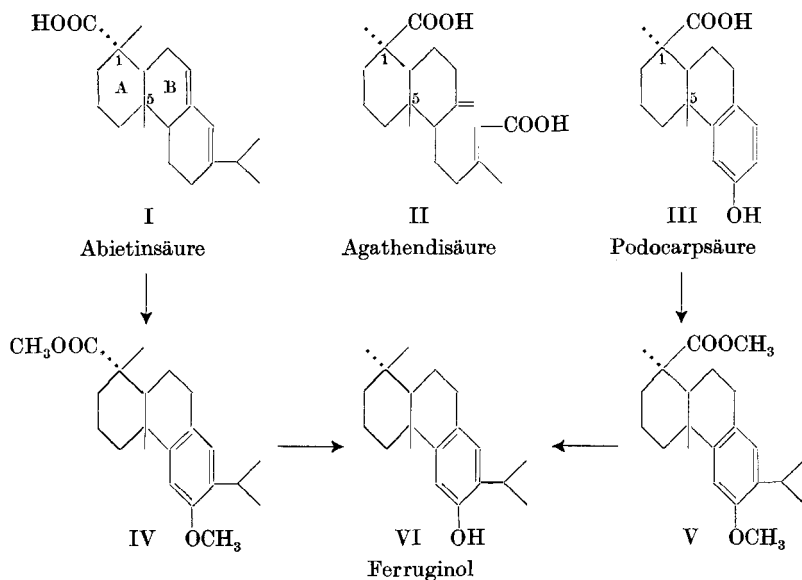
## 286. Zur Kenntnis der Triterpene.

166. Mitteilung<sup>1)</sup>.Zur Konfiguration der Kohlenstoffatome 23 und 24 bei den Triterpenen der  $\beta$ -Amyrin-Oleanolsäure-Gruppe

von Arnold Vogel, O. Jeger und L. Ruzicka.

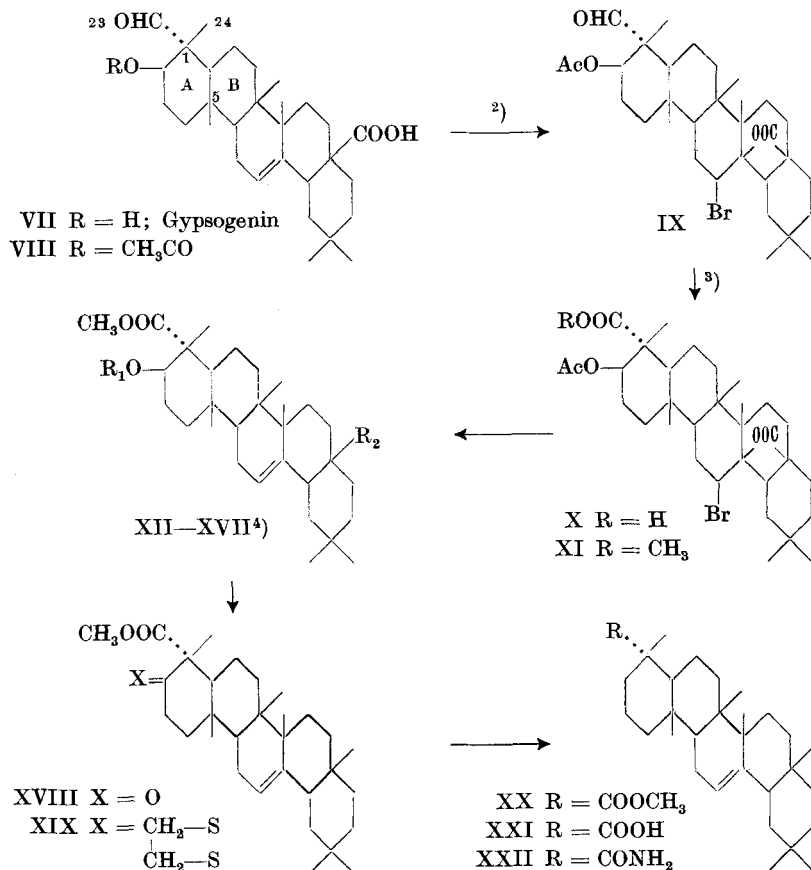
(13. X. 51.)

Die Triterpene der  $\beta$ -Amyrin-Oleanolsäure-Gruppe weisen bekanntlich die gleiche Konstitution und Konfiguration der Ringe A und B auf wie die bi- und tricyclischen Diterpene<sup>2)</sup>. Bei den Diterpenverbindungen sind auch die sterischen Verhältnisse der beiden am C-Atom 1 im Ring A gebundenen Seitenketten untersucht worden. Die Carboxyl-Gruppe der Abietinsäure (I) steht in trans-, diejenige der Agathendisäure (II) in cis-Stellung zum Methyl an der Verknüpfungsstelle der Ringe A/B (C-Atom 5)<sup>3)</sup>. Bei den Triterpenen dagegen war man über die Konfiguration der entsprechenden als C<sub>23</sub> und C<sub>24</sub> bezeichneten Atome noch nicht orientiert.

<sup>1)</sup> 165. Mitt., Helv. **34**, 1975 (1951).<sup>2)</sup> L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger & E. Lederer, Helv. **31**, 1746 (1948); O. Jeger, O. Dürst & G. Büchi, Helv. **30**, 1853 (1947).<sup>3)</sup> L. Ruzicka & L. Sternbach, Helv. **21**, 565 (1938); D. H. R. Barton & G. A. Schmeidler, Soc. **1948**, 1197.

Eine Bestimmung des räumlichen Baues dieser Atome ist mit allem Vorbehalt auf Grund der folgenden Überlegungen möglich. Die Abietinsäure (I) und die Podocarpsäure (III) wurden bereits früher in die epimeren Methoxy-carbonsäure-methylester IV bzw. V übergeführt<sup>1)</sup>. Diese unterscheiden sich lediglich durch eine Isomerie am C-Atom 1, da beide bei der Aufhebung des Asymmetrie-zentrums an diesem C-Atom dasselbe Umwandlungsprodukt, das Ferruginol (VI) liefern. Die Verbindungen IV und V weisen ein stark verschiedenes optisches Drehungsvermögen auf, der Ester IV (aus Abietinsäure)

## Formelschema A.



<sup>1)</sup> W. P. Campbell & D. Todd, Am. Soc. **64**, 929 (1942).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka & G. Giacomello, Helv. **19**, 1136 (1936).

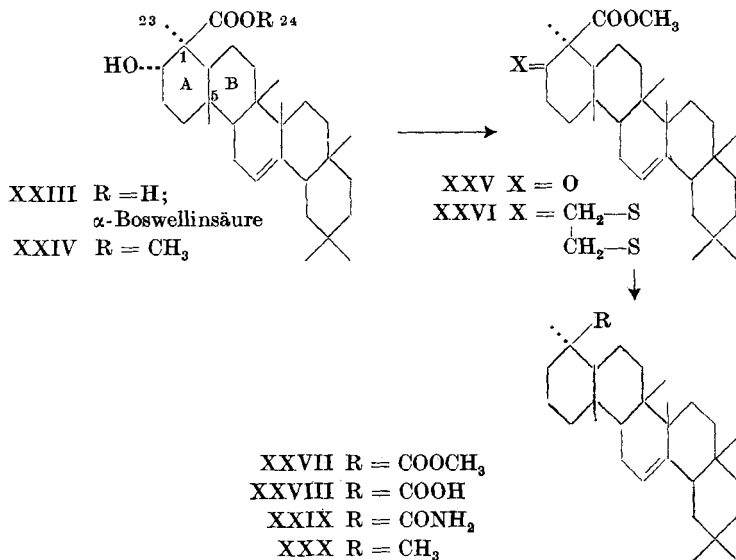
<sup>3)</sup> Idem, Helv. **20**, 299 (1937).

<sup>4)</sup> XII R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = COOH. XIII R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = COCl. XIV R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = CHO. XV R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = CH  $\begin{matrix} \text{S}-\text{CH}_2 \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ . XVI R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>. XVII R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.

ist um ca.  $40^\circ$  schwächer rechtsdrehend als das Epimere V (aus Podocarpsäure). *L. F. Fieser & M. Fieser*<sup>1)</sup> haben diesen Unterschied im optischen Drehungsvermögen von IV und V besonders hervorgehoben und stellten die Regel auf, dass das schwächer rechtsdrehende Isomere eines Epimerenpaares vom Typus IV bzw. V am C-Atom 1 die gleiche Konfiguration aufweisen soll wie die Abietinsäure. Wir sind der Meinung, dass eine solche Schlussfolgerung nicht endgültig ist, da auch vom C-Atom 1 entfernte Asymmetriezentren seinen Drehungsbeitrag beeinflussen können. Daher kann der Vergleich des optischen Drehungsvermögens nur Anhaltspunkte zur vorläufigen Konfigurationszuteilung geben, die erst auf ihre Zuverlässigkeit durch eindeutige Methoden geprüft werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir zwei Vertreter der  $\beta$ -Amyrin-Oleanolsäure-Gruppe, das Gypsogenin (VII)<sup>2)</sup> und die  $\alpha$ -Boswellinsäure (XXIII)<sup>3)</sup>, welche an den Kohlenstoffatomen 23 oder 24 eine Aldehyd- bzw. eine Säure-Gruppe enthalten, durch übersichtliche, in den Formelschemata A und B beschriebenen Reaktionen in das Epimerenpaar XXI und XXVIII übergeführt. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, besitzen die aus Gypsogenin bereitete  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure (XXI), ihr Methylester XX und Amid XXII, eine um ca.  $40^\circ$  geringere positive Drehung als die entsprechenden, aus der  $\beta$ -Boswellinsäure hergestellten epimeren Verbindungen XXVIII,

Formelschema B.



<sup>1)</sup> Natural Products Related to Phenanthrene, 3rd Edition, S. 74, 1949.

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka & G. Giacomello*, *Helv.* **19**, 1136 (1936).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka & W. Wirz*, *Helv.* **23**, 132 (1940).

XXVII und XXIX mit einer funktionellen Gruppe am C<sub>24</sub>. An Hand dieser Beobachtungen kann man mit Vorbehalt annehmen, dass die Carboxyl-Gruppe bei der  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure die gleiche sterische Lage einnimmt, wie die Carboxyl-Gruppe der Abietinsäure, also in trans-Stellung zum Methyl am C<sub>5</sub> liegt. Eine endgültige Konfigurationszuteilung wird jedoch erst auf Grund der Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester XX und XXVII möglich sein, da diese bei der Verseifung sich analog verhalten müssen, wie das Verbindungspaar Abietinsäure-methylester — Podocarpsäure-methylester, in dem die räumliche Lage der Carboxyl-Gruppen bekannt ist.

Tabelle 1.

Verbindung	$[\alpha]_D$	$M_D$
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure-methylester (XX) . . .	+ 97°; + 96°	+ 441°; + 437°
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure-methylester (XXVII) .	+ 138°; + 135°	+ 627°; + 613°
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure (XXI) . . . . .	+ 108°	+ 475°
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure (XXVIII) . . . . .	+ 144°	+ 634°
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säureamid (XXII) . . . . .	+ 91°	+ 400°
$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säureamid (XXIX) . . . . .	+ 140°	+ 615°

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

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

#### A. Versuche in der Gypsogenin-Reihe.

Das 13,28-Lacton des 2-Acetoxy-13-oxo-12-brom-oleanan-23,28-disäure-monomethylesters (Acetyl-gypsogeninsäure-methyl-ester-bromlacton XI) wurde nach der Vorschrift von L. Ruzicka & G. Giacomello<sup>2)</sup> aus dem Gypsogenin bereitet. Aus Methylchlorid-Methanol erhielt man Nadeln vom Smp. 255—256° (unter Zersetzung). Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 84 Std. bei 100° getrocknetes Präparat.

4,169 mg Subst. gaben 9,729 mg CO<sub>2</sub> und 2,916 mg H<sub>2</sub>O

8,212 mg Subst. gaben 2,446 mg AgBr

4,422 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach Vieböck & Brecher

2,129 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub>Br Ber. C 63,76 H 7,95 Br 12,86 1 OCH<sub>3</sub> 4,99%

Gef. „ 63,70 „ 7,83 „ 12,66 „ 4,98%

$[\alpha]_D = +80^\circ$  (c = 1,16)

$\Delta^{12,13}$ -2-Acetoxy-oleanen-23-säure-methylester-28-säure (XII). 1,46 g 13,28-Lacton des 2-Acetoxy-13-oxo-12-brom-oleanan-23,28-disäure-monomethylesters (XI) löste man in 35 cm<sup>3</sup> Eisessig und erhitzte die Lösung nach Zugabe von 6 g Zinkstaub 5½ Std. am Rückfluss. Darauf wurde vom unverbrauchten Zink abfiltriert, die Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Methylchlorid-Methanol erhielt man Nadeln, die scharf bei 258—259° schmolzen und mit Tetra-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Helv. 19, 1136 (1936); 20, 299 (1937).

nitromethan eine gelbe Farbreaktion gaben. Zur Analyse gelangte ein 4mal umkristallisiertes und im Hochvakuum 52 Std. bei 90° getrocknetes Präparat; Smp. 259°.

3,670 mg Subst. gaben 9,806 mg CO<sub>2</sub> und 2,996 mg H<sub>2</sub>O

5,065 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck & Brecher* 2,837 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 73,03 H 9,29 1 OCH<sub>3</sub> 5,72%

Gef. „ 72,92 „ 9,13 „ 5,79%

[α]<sub>D</sub> = +72° (c = 0,89)

*Δ*<sup>12,13</sup>-2-Acetoxy-oleanen-23-säure-methylester-28-säurechlorid (XIII). 410 mg des Disäure-monomethylesters XII wurden in wenig absolutem Benzol gelöst, die Lösung mit 5 Tropfen Pyridin und 2,5 g Thionylchlorid versetzt und bei Zimmertemperatur 24 Std. stehengelassen. Darauf dampfte man die Lösung im Vakuum zur Trockene ein und kristallisierte den Rückstand 4mal aus absolutem Aceton. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 48 Std. bei 80° getrocknetes Präparat; Smp. 237—239° (unter Zersetzung).

3,755 mg Subst. gaben 9,684 mg CO<sub>2</sub> und 2,998 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>O<sub>5</sub>Cl Ber. C 70,62 H 8,80% Gef. C 70,38 H 8,90%

*Δ*<sup>12,13</sup>-2-Acetoxy-28-oxo-oleanen-23-säure-methylester (XIV). 410 mg des Säurechlorids XIII wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Xylol gelöst und nach *Rosenmund* in Gegenwart von 200 mg eines 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysators bei 140° reduziert. Nach 4 Std. waren 70% der berechneten Menge Chlorwasserstoff abgespalten, worauf die Reduktion unterbrochen wurde. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt wurde durch eine Säule aus 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (9 : 1)-, (4 : 1)- und (2 : 1)-Gemischen liessen sich insgesamt 210 mg Substanz eluieren, die aus Methylenchlorid-Methanol in glänzenden Blättchen vom Smp. 261—262° kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein 3mal umkristallisiertes und im Hochvakuum 15 Std. bei 150° getrocknetes Präparat vom Smp. 263—264°.

3,610 mg Subst. gaben 9,929 mg CO<sub>2</sub> und 3,061 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 75,24 H 9,57% Gef. C 75,06 H 9,49%

[α]<sub>D</sub> = +68° (c = 0,89)

*Δ*<sup>12,13</sup>-2-Acetoxy-oleanen-23-säure-methylester (XVI). Durch eine Lösung von 150 mg *Δ*<sup>12,13</sup>-2-Acetoxy-28-oxo-oleanen-23-säure-methylester (XIV) in 2 cm<sup>3</sup> absolutem Methylenchlorid und 0,3 cm<sup>3</sup> Äthylendithioglykol wurde unter Eiskühlung während 75 Min. ein trockener Chlorwasserstoffstrom geleitet. Die Lösung wurde dann in der Kälte im Vakuum eingedampft, das so bereitete, amorphe Äthylendithioketal XV in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Dioxan gelöst, die Lösung mit *Raney*-Nickel (hergestellt aus 3 g Legierung) versetzt und 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde vom *Raney*-Nickel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert; glänzende Blättchen vom Smp. 246°. Das Analysenpräparat wurde noch 3mal umkristallisiert und im Hochvakuum bei 190° sublimiert. Smp. 246°.

3,565 mg Subst. gaben 10,060 mg CO<sub>2</sub> und 3,354 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. C 77,03 H 10,52%

[α]<sub>D</sub> = +84° (c = 1,12)

*Δ*<sup>12,13</sup>-2-Oxy-oleanen-23-säure-methylester (XVII). 320 mg Acetyl-methylester XVI wurden in wenig Benzol gelöst und mit 50 cm<sup>3</sup> 5-proz. methanolischer Kalilauge 3¼ Std. bei Siedehitze verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus Methylenchlorid-Methanol feine Nadeln vom Smp. 203—204°. Das Analysenpräparat wurde 4mal aus gleichem Gemisch umkristallisiert und im Hochvakuum bei 180° sublimiert. Smp. 206—207°.

3,522 mg Subst. gaben 10,154 mg CO<sub>2</sub> und 3,326 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. C 78,68 H 10,57%

[α]<sub>D</sub> = +97° (c = 0,77)

*$\Delta^{12,13}$ -2-Oxo-oleanen-23-säure-methylester (XVIII).* 130 mg  *$\Delta^{12,13}$ -2-Oxy-oleanen-23-säure-methylester (XVII)* wurden in 10 cm<sup>3</sup> Benzol und 2 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 90 Min. mit 2 cm<sup>3</sup> einer aus 60 g Natriumdichromat, 80 g konz. Schwefelsäure und 270 cm<sup>3</sup> Wasser bereiteten Oxydationsmischung gut geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Oxydationsprodukt aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert; schöne Nadeln vom Smp. 183—183,5°. Zur Analyse gelangte ein 4mal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 165—170° sublimiertes Präparat vom Smp. 183,5—184°.

3,530 mg Subst. gaben 10,250 mg CO<sub>2</sub> und 3,304 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,43 H 10,30% Gef. C 79,24 H 10,47%  
 $[\alpha]_D = +98^\circ$  (c = 1,11)

*$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure-methylester (XX).* 160 mg  *$\Delta^{12,13}$ -2-Oxo-oleanen-23-säure-methylester (XVIII)* wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Methylenchlorid und 0,5 cm<sup>3</sup> Äthylen-dithiol gelöst und durch die Lösung unter Eiskühlung während 1 Std. ein trockener Chlorwasserstoffstrom geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft, das kristallisierte, in reiner Form nicht isolierte Äthylen-dithioketal XIX in 45 cm<sup>3</sup> absolutem Dioxan gelöst und die Lösung nach Zugabe von Raney-Nickel (hergestellt aus 15 g Legierung) 15 Std. am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung löste man das Reduktionsprodukt in Petroläther und chromatographierte über eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Akt. I). Mit 1,2 l Petroläther und 600 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol (9 : 1)-Gemisch liessen sich insgesamt 140 mg Substanz eluieren. Zur Analyse wurden die bei 155—156° schmelzenden Petroläther-Fractionen 4mal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und die erhaltenen feinen Nadeln im Hochvakuum bei 150° sublimiert; Smp. 156—156,5°.

3,528 mg Subst. gaben 10,573 mg CO<sub>2</sub> und 3,523 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,88 H 11,08% Gef. C 81,78 H 11,18%  
 $[\alpha]_D = +96^\circ; +97^\circ$  (c = 1,109; 1,064).

*$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure (XXI).* 290 mg des  *$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure-methylesters (XX)* verseifte man durch 16 1/2 stündiges Erhitzen mit 10 cm<sup>3</sup> 15-proz. methanolischer Kalilauge im Einschlussrohr auf 190—200°. Das kristalline Rohprodukt bildete aus Methylenchlorid-Methanol umgelöst lange Blättchen vom Smp. 282—285°. Zur Analyse gelangte ein 5mal umkristallisiertes und im Hochvakuum 68 Std. bei 100—105° getrocknetes Präparat vom Smp. 285—288° (nach schwachem Sintern).

3,677 mg Subst. gaben 11,014 mg CO<sub>2</sub> und 3,597 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,77 H 10,95%  
 $[\alpha]_D = +108^\circ$  (c = 1,20)

*$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säureamid (XXII).* Eine Lösung von 170 mg  *$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure (XXI)* in ca. 10 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wurde mit einigen Tropfen Pyridin und 5 g Thionylchlorid versetzt und 15 Std. bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockene eingedampft, das kristalline, in reiner Form nicht isolierte  *$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säurechlorid* in einem Gemisch gleicher Volumenteile Benzol und Methylenchlorid gelöst und durch die Lösung bei 20° ein trockener Ammoniakstrom geleitet. Das Reaktionsgemisch verdünnte man dann mit Äther und wusch die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser. Aus Methylenchlorid-Petroläther kristallisierten dünne, verfilzte Nadeln, die für die Analyse 4mal umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 200° sublimiert wurden. Smp. 269—270°.

3,510 mg Subst. gaben 10,498 mg CO<sub>2</sub> und 3,481 mg H<sub>2</sub>O  
 3,253 mg Subst. gaben 0,096 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°/723 mm)  
 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>ON Ber. C 81,94 H 11,23 N 3,19%  
 Gef. „ 81,62 „ 11,10 „ 3,24%  
 $[\alpha]_D = +91^\circ$  (c = 1,40)

B. Umsetzungen in der  $\alpha$ -Boswellinsäure-Reihe.

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure-methylester (XXVII). 400 mg  $\Delta^{12,13}$ -2-Oxo-oleanen-24-säure-methylester ( $\alpha$ -Boswellenon-säure-methylester, XXV<sup>1</sup>) wurden in 3 cm<sup>3</sup> absolutem Methylenchlorid und 0,4 cm<sup>3</sup> Äthylendithiol gelöst und durch die mit Eis gekühlte Lösung leitete man während 75 Min. trockenes Chlorwasserstoffgas. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man in quantitativer Ausbeute das Äthylendithioaketal XXVI, welches bei 232–233° schmolz. Dieses wurde in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Dioxan gelöst und mit Raney-Nickel, hergestellt aus 7 g Legierung, 5½ Std. zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das kristalline Reduktionsprodukt (330 mg) durch eine Säule von 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit 1,2 l Petroläther liessen sich insgesamt 300 mg Substanz eluieren, die aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert Blättchen vom Smp. 178–179° bildete. Das Analysenpräparat wurde 4mal umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 150° sublimiert. Smp. 179–180°.

3,658 mg Subst. gaben 10,957 mg CO<sub>2</sub> und 3,604 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,88 H 11,08% Gef. C 81,75 H 11,02%

$[\alpha]_D = +138^\circ$ ;  $+135^\circ$  ( $c = 0,85$ ;  $0,92$ )

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure (XXVIII) wurde durch 21stündiges Erhitzen des  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure-methylesters (XXVII) mit 15-proz. methanolischer Kalilauge im Einschlussrohr auf 180–190° bereitet. Die Säure kristallisierte aus Methylenchlorid-Methanol in Prismen vom Smp. 296–297°. Zur Analyse gelangte ein 5mal umkristallisiertes Präparat, welches im Hochvakuum bei 90–100° 3 Tage getrocknet wurde; Smp. 298–299°.

3,660 mg Subst. gaben 10,956 mg CO<sub>2</sub> und 3,573 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,70 H 10,92%

$[\alpha]_D = +144^\circ$  ( $c = 1,08$ )

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säureamid (XXIX) wurde in gleicher Weise bereitet wie das isomere  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säureamid. Das Säureamid XXIX kristallisierte aus Methylenchlorid-Petroläther in dünnen verfilzten Nadeln. Zur Analyse gelangte ein 3mal umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat vom Smp. 264–265°.

3,648 mg Subst. gaben 10,952 mg CO<sub>2</sub> und 3,660 mg H<sub>2</sub>O

3,768 mg Subst. gaben 0,108 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 727 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>ON Ber. C 81,94 H 11,23 N 3,19%

Gef. „ 81,93 „ 11,22 „ 3,20%

$[\alpha]_D = +140^\circ$  ( $c = 1,23$ )

C. Überführung der  $\Delta^{12,13}$ -2-Oxo-oleanen-24-säure (XXVIII) in  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen.

610 mg der oben beschriebenen, aus dem Keto-ester XXV bereiteten  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure wurden in absolutem Benzol gelöst, die Lösung mit 5 Tropfen Pyridin und 5 g Thionylchlorid versetzt und 15 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch zur Trockene eingedampft und das  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säurechlorid aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt so 400 mg Substanz vom Smp. 170–173°.

Diese wurden in absolutem Xylol gelöst und in bekannter Weise in Anwesenheit eines Palladium-Bariumsulfat-Katalysators nach Rosenmund bei 140° reduziert. Das Reaktionsprodukt chromatographierte man über eine Säule aus Aluminiumoxyd (Akt. I). Die dabei gewonnenen Petroläther-Benzol- und Benzol-Eluate — insgesamt 130 mg — wurden in 3 cm<sup>3</sup> absolutem Methylenchlorid gelöst und durch die Lösung, nach Zugabe von 0,3 cm<sup>3</sup> Äthylendithioglykol, 50 Min. unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum in der Kälte vom Lösungsmittel

<sup>1</sup>) W. Wirz, Dissertation ETH., Zürich 1942, vgl. auch Helv. 33, 686 (1950).

befreit, in Methanol aufgenommen und zur Trockene eingedampft. Das teilweise kristalline Produkt wurde in 25 cm<sup>3</sup> abs. Dioxan gelöst und mit *Raney*-Nickel (hergestellt aus 4 g Legierung) 4 ½ Std. am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt (110 mg) durch eine Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit 50 cm<sup>3</sup> Pentan liessen sich 70 mg kristalline Substanz vom Smp. 149—151° eluieren. Diese wurde ein zweites Mal an 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Schon mit 35 cm<sup>3</sup> Pentan kam die gesamte Menge des Kohlenwasserstoffes (70 mg), der jetzt bei 150—153° schmolz. Dieser kristallisierte aus Methylenchlorid-Methanol in gut ausgebildeten Nadeln. Zur Analyse wurde 5mal umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 130° sublimiert. Das Präparat schmolz bei 159° und gab mit dem  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen (XXX)<sup>1)</sup>, das durch Reduktion des  $\Delta^{12,13}$ -2-Oxo-oleanens<sup>2)</sup> nach *Wolff-Kishner* erhalten worden war, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,310 mg Subst. gaben 10,652 mg CO<sub>2</sub> und 3,637 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. C 87,82 H 12,30%  
 $[\alpha]_D = +99^\circ$  ( $c = 0,75$ )

Die in Nujol-Paste aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren der beiden Präparate von  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen waren in jeder Hinsicht identisch.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Die pentacyclischen Triterpene Gypsogenin (VII) und  $\alpha$ -Boswellinsäure (XXIII) wurden in das Epimerenpaar  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-23-säure (XXI) und  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-24-säure (XXVIII) übergeführt. Die aus Gypsogenin bereitete Verbindung XXI sowie ihre Derivate XX und XXII weisen eine um ca. 40° geringere positive Drehung auf, als die entsprechenden, aus  $\alpha$ -Boswellinsäure gewonnenen Isomeren XXVIII, XXVII und XXIX.

An Hand dieser optischen Drehungen lässt sich provisorisch folgern, dass die Aldehyd-Gruppe des Gypsogenins (C<sub>23</sub>) in trans- und die Carboxyl-Gruppe der  $\alpha$ -Boswellinsäure (C<sub>24</sub>) in cis-Stellung zum Methyl am C<sub>5</sub> liegt.

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

<sup>1)</sup> *A. Winterstein & G. Stein*, A. **502**, 223 (1934); *L. Ruzicka, H. Schellenberg & M. W. Goldberg*, Helv. **20**, 791 (1937).

<sup>2)</sup> *A. Vesterberg*, B. **24**, 3836 (1891); *L. Ruzicka & W. Wirz*, Helv. **24**, 248 (1941).