

L- β -Amino- γ -(3,5-dijod-4-oxyphenyl)-buttersäure (VI). Zu einer Suspension von 2,5 g der Säure V in 10 cm³ Eisessig wurde eine Lösung von 5 g Jodmonochlorid in 10 cm³ Eisessig zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte man langsam unter öfterem Umschütteln auf 60° und verdünnte bei dieser Temperatur mit 40 cm³ Wasser, die in drei Anteilen zugegeben wurden. Beim zweiten Versetzen schieden sich Kristalle ab. Insgesamt wurde 30 Minuten erwärmt, worauf der Überschuss an Jodmonochlorid mit gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung entfernt und das Reaktionsgemisch abgekühlt wurde. Die abgesaugten Kristalle des Hydrochlorids wurden in 50 cm³ Wasser suspendiert und mit 10-proz. Ammoniak in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit etwas Aktivkohle entfärbt und die freie Aminosäure durch Zugabe von 2-n. Salzsäure (bis pH 6,5) ausgefällt (3,6 g, 63% d. Th.). Zur Analyse wurde mehrmals aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum (0,5 mm, 40°, 6 Stunden) getrocknet. Die Verbindung bildete farblose Nadeln vom Smp. 207° (Zers. unter Braunwerden bei 202°, schnelles Erwärmen, ca. 10° pro Min.).

14,095 mg Subst. gaben 13,96 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O

9,265 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (14°, 756 mm)

11,44 mg Subst. verbrauchten 15,15 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Leipert)

C₁₀H₁₁O₃NJ₂ Ber. C 26,87 H 2,48 N 3,13 J 56,78%

Gef. „ 27,03 „ 2,51 „ 3,04 „ 56,21%

$[\alpha]_D^{22,5} = -20,4^\circ \pm 0,5^\circ$ (c = 2,036 in 25-proz. Ammoniak, 2-dm-Rohr)

Zusammenfassung.

Unter Anwendung der *Arndt-Eistert*'schen Synthese wurden aus L-Tyrosin die L- β -Amino- γ -(p-oxyphenyl)-buttersäure und die L- β -Amino- γ -(3,5-dijod-4-oxyphenyl)-buttersäure, die Homologen des Tyrosins und der Jodgorgonsäure, hergestellt.

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

Chemisches Institut der Universität Zagreb, Jugoslawien.

83. Zur Kenntnis der Triterpene.

160. Mitteilung¹⁾

Zur Konstitution des Ringes C der pentacyclischen Triterpene

von Armin Meyer, O. Jeger, V. Prelog und L. Ruzicka.

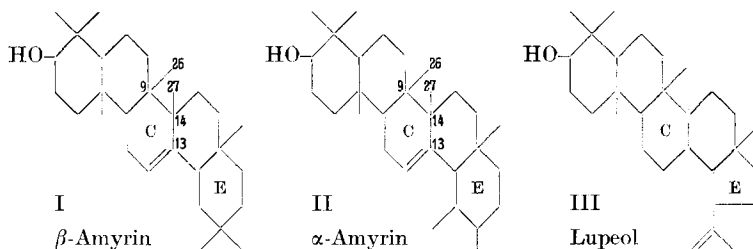
(1. II. 51.)

Die pentacyclischen Triterpene können in drei Gruppen mit verschiedenem Kohlenstoffgerüst aufgeteilt werden. Auf Grund eines sehr umfangreichen Tatsachenmaterials liessen sich für die Hauptvertreter dieser drei Gruppen — das β -Amyrin, das α -Amyrin und

¹⁾ 159. Mitt. Helv. **34**, 555 (1951).

das Lupeol — die Formeln I—III ableiten¹⁾. Demnach unterscheiden sich die Kohlenstoffgerüste der erwähnten drei Gruppen nur im Ringe E.

Wie bei jeder anderen auf chemischem Wege abgeleiteten Konstitution, die noch nicht durch eine eindeutige Synthese bestätigt wurde, kann man sich auch hier fragen, ob die für die Aufklärung verwendeten verschiedenartigen chemischen und physikalischen Methoden wirklich ein in allen Einzelheiten eindeutig gesichertes Resultat vermittelt haben.



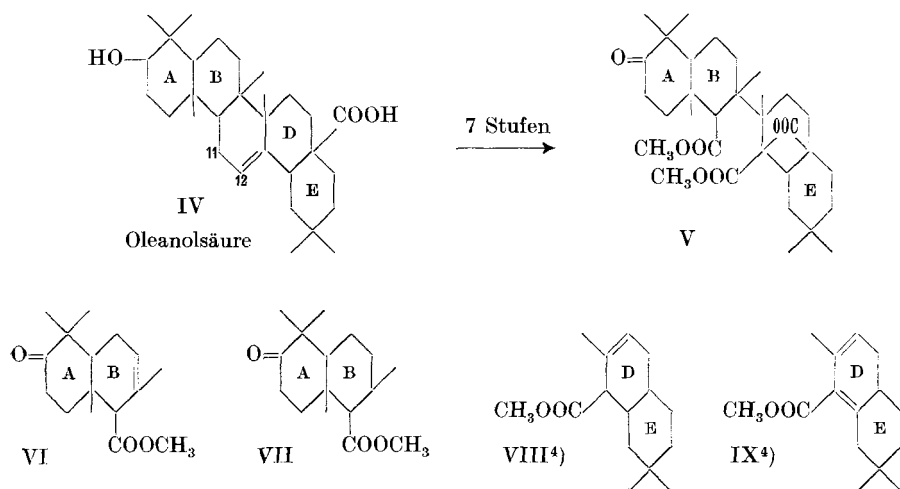
Man wird erst dann die Konstitution einer Naturverbindung als bewiesen betrachten können, wenn für die Lage eines jeden einzelnen Atoms im Kohlenstoffgerüst mindestens ein eindeutiger Beweis erbracht werden kann. Die Kohlenstoffgerüste der pentacyclischen Triterpene sind ursprünglich hauptsächlich auf Grund von Ergebnissen der Dehydrierung unter Anwendung der Isoprenregel abgeleitet worden. Da die Dehydrierungen bei Temperaturen von ungefähr 350° durchgeführt werden müssen, wobei Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts nicht a priori ausgeschlossen sind, wird man bestrebt sein, alle durch Dehydrierung erhaltenen Resultate auf anderem Wege nachzuprüfen. Es kann hier vorgreifend festgestellt werden, dass sich die bei der Dehydrierung der Triterpene erhaltenen Resultate als zuverlässig erwiesen haben.

Eine andere chemische Arbeitsmethode, die bei der Konstitutionsaufklärung der Triterpene eine grosse Rolle spielte, war die pyrolytische Spaltung geeigneter Abbauprodukte der Triterpene bei ungefähr 300°. Auch in diesem Falle wird man zu prüfen haben, ob bei der Pyrolyse nicht eine unvorhergesehene Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden hat.

Wir möchten hier in diesem Sinne die Zuverlässigkeit von zwei für die Konstitutionsaufklärung der Triterpene besonders wichtigen Reaktionsfolgen (unten mit A und B bezeichnet) erörtern, die beide die Pyrolyse eines Triterpenabbauproduktes einschliessen.

¹⁾ Vgl. O. Jeger „Über die Konstitution der Triterpene“ in L. Zechmeister „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“, Bd. VII, S. 15—66, Springer-Verlag, Wien 1950.

Bei der Reaktionsfolge A, welche zuerst in der β -Amyrin-Reihe (bei der Oleanolsäure¹⁾ und Echinocystsäure²⁾) und später in der α -Amyrin-Reihe (beim α -Amyrin selbst³⁾) durchgeführt wurde, öffnete man den Ring C durch Oxydation zwischen den Kohlenstoffatomen 11 und 12. Die pyrolytische Spaltung der Ester der dabei resultierenden Dicarbonsäuren führte zu zwei Paaren von bicyclischen Spaltungsprodukten, deren Konstitution eindeutig bestimmt werden konnte. Die Reaktionsfolge A ist durch die Formeln IV—IX am Beispiel der Oleanolsäure (IV) erläutert.



Eine kritische Analyse der Reaktionsfolge A zeigt zunächst, dass man daraus nicht unbedingt auf die Bindungsstelle der beiden bicyclischen Molekelhälften, wie sie durch Formel V ausgedrückt wird, schliessen kann. Die an den Kohlenstoffatomen 9 und 14 angenommenen Methylene konnten vielleicht erst bei der Pyrolyse aus einer zwischen den beiden bicyclischen Molekelhälften von V liegenden, 1 bis 2 Kohlenstoffe enthaltenden Kette entstanden sein. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten sind durch die Teilformeln Xa—c dargestellt.

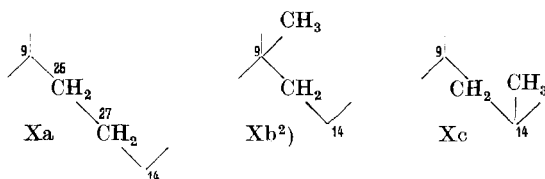
¹⁾ L. Ruzicka, *F. Ch. van der Sluys-Veer & S. L. Cohen*, *Helv.* **22**, 350 (1939); *L. Ruzicka, F. Ch. van der Sluys-Veer & O. Jeger*, *Helv.* **26**, 280 (1943); *L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger & E. Lederer*, *Helv.* **31**, 1746 (1948); *H. Gutmann, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **33**, 937 (1950).

²⁾ B. Bischof, *O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1911 (1949).

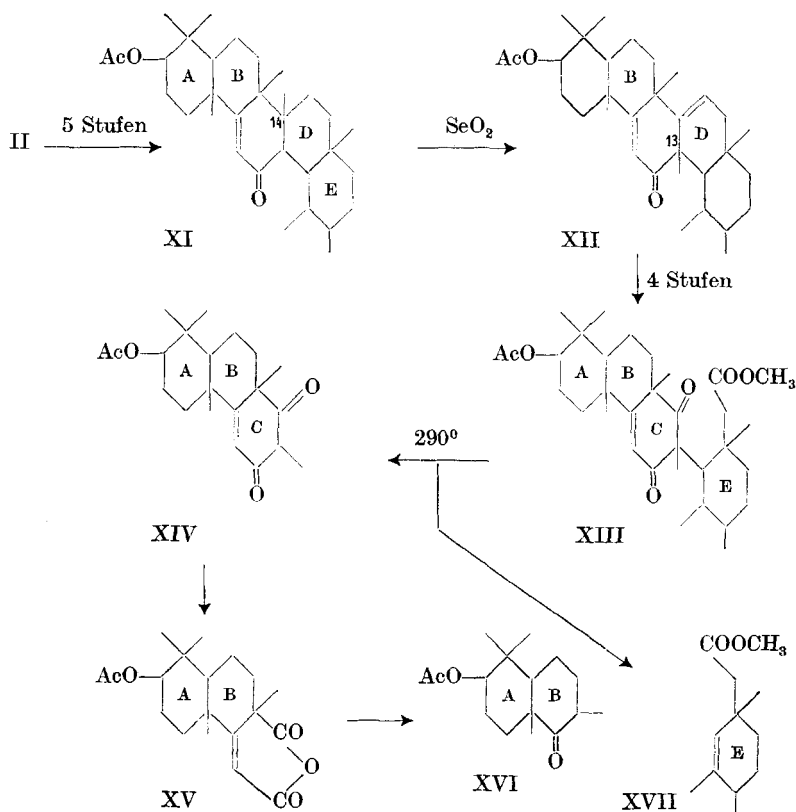
³⁾ A. Meisels, *O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1075 (1949).

⁴⁾ Die Lage der Doppelbindungen in den Verbindungen VIII und IX wurde nicht bestimmt.

Die Reaktionsfolge B schliesst die erörterten Teilformeln Xa und b aus. Diese Reaktionsfolge, die wir zuerst beim α -Amyrin¹⁾ und



dann beim β -Amyrin³⁾ durchgeführt hatten, und die wir hier am Beispiel des α -Amyrins formulieren (XI—XVII), kann nur unter Zuhilfenahme einer Retropinakolinumlagerung (XI—XII) erklärt werden, wobei eine Methylgruppe an das Kohlenstoffatom 13 wandert, die ur-



¹⁾ L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli & O. Jeger, *Helv.* **30**, 140 (1947); O. Jeger, R. Rüegg & L. Ruzicka, *Helv.* **30**, 1294 (1947); R. Rüegg, J. Dreiding, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **33**, 889 (1950).

²⁾ Diese Alternative wurde in einer privaten Mitteilung von Prof. R. B. Woodward, Harvard University, diskutiert.

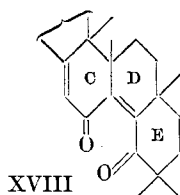
³⁾ O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **28**, 209 (1945); A. Meisels, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **33**, 700 (1950).

sprünglich an dieser Stelle nicht anwesend sein konnte, da sich dort die Doppelbindung befand. Das gewanderte Methyl konnte nur vom Kohlenstoff 14 (siehe XI) hergekommen sein. Es handelt sich hier um das Kohlenstoffatom 27 des Triterpengerüsts.

Die bei dieser Retropinakolinumlagerung in den Ring D eingeführte Doppelbindung (XII) ermöglichte eine oxydative Spaltung dieses Ringes. Das so erhaltene tetracyclische Abbauprodukt XIII wurde pyrolytisch gespalten, wobei sich zwei Spaltstücke — ein tricyclisches XIV und ein monocyclisches XVII — bildeten, deren Konstitution eindeutig feststeht.

Danach steht noch die Teilformel Xc zur Diskussion und muss einer genaueren experimentellen Prüfung unterzogen werden. Es ist also zu entscheiden, ob das Kohlenstoffatom 26 am Ringglied 9 als Methyl vorhanden ist oder aber als Glied des Ringes C. Der Ring C wäre in diesem Falle ein 7-Ring, der bei der Dehydrierung in einen 6-Ring übergehen würde. Eine solche Ringverengung bei der Dehydrierung ist bei 7gliedrigen alicyclischen Verbindungen schon lange bekannt. Das Cycloheptan selbst gibt ja bei der Dehydrierung Toluol¹⁾. Es wäre also denkbar, dass bei der pyrolytischen Herstellung des tricyclischen Acetoxy-diketons XIV bei 290° aus einer Verbindung mit einem 7-Ring eine solche mit einem 6-Ring hätte entstehen können.

Gegen eine 7-Ring-Alternative scheinen die Ergebnisse der energischen Oxydation mit Selendioxyd in der β -Amyrin-Reihe²⁾ zu sprechen. Es bilden sich dabei Verbindungen mit einer Dien-dion-Gruppierung der allgemeinen Formel XVIII, die ausserordentlich beständig sind gegen weitere Einwirkung von Selendioxyd. Man hat ein solches Verhalten auf die Abgrenzung des erwähnten ungesättigten Systems durch quaternäre Kohlenstoffatome zurückgeführt. Eine solche Abgrenzung ist in Formel I des β -Amyrins vorhanden, sie würde dagegen fehlen, wenn das Kohlenstoffatom 26 ein Glied des Ringes C wäre. Es handelt sich hier um eine negative und deshalb nicht zwingende Beweisführung.



Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass einige Autoren auf die Wünschbarkeit einer Revision der bisherigen Triterpenformeln im Ringe C hingewiesen haben. So hat C. R. Noller³⁾ die Tatsache hervorgehoben, dass die UV.-Absorptionsspektren gewisser

¹⁾ L. Ruzicka & C. F. Seidel, *Helv.* **19**, 424 (1936).

²⁾ L. Ruzicka & O. Jeger, *Helv.* **24**, 1236 (1941).

³⁾ *Am. Soc.* **66**, 1269 (1944).

Triterpen-Derivate, welche konjugierte Systeme im Ring C aufweisen, nicht mit den bekannten Regeln¹⁾ über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Lage der Absorptionsbande übereinstimmen. Die Maxima wurden durchwegs etwas höher gefunden, als diesen Regeln entsprechen würde. Dieser Einwand stützt sich aber auf die nicht bewiesene Allgemeingültigkeit der erwähnten Regel.

*P. G. Stevens & S. C. Spalding*²⁾ lehnen die übliche Formulierung des Ringes C auf Grund gewisser theoretischer Überlegungen über die Cyclisierungsvorgänge ab, ohne aber zu bedenken, dass man über die Entstehungsweise der Triterpene in der Natur nicht die geringsten Anhaltspunkte hat.

Zur endgültigen Entscheidung über das Vorliegen des Kohlenstoffatoms 26 als Methyl müsste man unter Vermeidung von Umlagerungen ein Abbauprodukt bekannter Konstitution herstellen, in welchem dieses Methyl enthalten ist. Über solche Versuche soll später berichtet werden. Vorläufig können wir eine physikalische Beweisführung gegen die Teilformel Xc mitteilen.

Wir gingen von der Tatsache aus, dass die genaue Lage der IR.-Absorptionsbande der Carbonyl-Gruppe in der Nähe von $6\ \mu$ bei cyclischen Ketonen von der Ringgrösse abhängig ist. Besonders stark unterscheiden sich in dieser Hinsicht die 5gliedrigen von den 6- und mehrgliedrigen Ringketonen. Um zu zeigen, dass dieser Unterschied, welcher zuerst bei monocyclischen Verbindungen³⁾ und in neuerer Zeit besonders bei Steroiden⁴⁾ beobachtet werden konnte, auch in der Triterpen-Reihe besteht, haben wir zuerst die Lage der Carbonyl-Absorptionsbande bei einigen Triterpen-Ketonen von bekannter Konstitution mit der Carbonyl-Gruppe in den Ringen A, B, D und E gemessen⁵⁾. Die Formeln der untersuchten Verbindungen sind zusammen mit den beobachteten Lagen der Absorptionsbande in der Tabelle 1 angegeben.

Es folgt daraus — in Übereinstimmung mit den zahlreichen Beobachtungen an Steroiden —, dass die Verbindungen mit der Carbonyl-Gruppe in einem Fünfring eine Absorptionsbande bei etwas oberhalb 1730 cm^{-1} aufweisen, während dieselbe Absorptionsbande bei 6gliedrigen Ringketonen bei etwa $1705 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ liegt.

¹⁾ *R. B. Woodward*, Am. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 72, 76 (1942); *L. K. Evans & A. E. Gillam*, **1940**, 1453; Soc. **1941**, 815; **1943**, 565; **1945**, 432; *L. F. Fieser & M. Fieser*, „Natural Products Related to Phenanthrene“; *Reinhold*, Publishing Corporation, S. 184—196, New York 1949.

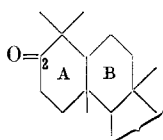
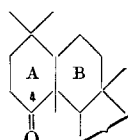
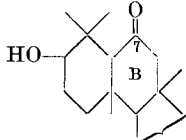
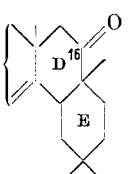
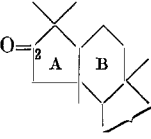
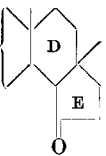
²⁾ Am. Soc. **71**, 1687 (1949).

³⁾ *L. Piauz*, C. r. **197**, 1647 (1933); *M. Godchot, Cauquil & R. Calas*, C. r. **202**, 1129 (1936).

⁴⁾ *R. N. Jones, V. Z. Williams, M. J. Whalen & K. Dobriner*, Am. Soc. **70**, 2024 (1948); *R. N. Jones, P. Humphries & K. Dobriner*, Am. Soc. **71**, 241 (1949); **72**, 956 (1950).

⁵⁾ Die Aufnahme und Diskussion der hier erwähnten IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Dr. *Hs. H. Günthard*. Die Spektren wurden in Schwefelkohlenstoff-Lösung auf einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen aufgenommen und der Einfluss der Raumtemperatur an Hand des Wasserspektrums eliminiert.

Tabelle 1.

 <p>β-Amyron (XIX)¹⁾ $\nu(\text{CO}) = 1707 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>Lupanon-(4) (XX)²⁾ $\nu(\text{CO}) = 1706 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>$\Delta^{12,13}$-2-Oxy-7-keto-oleanen-28-säure-methylester (XXI)³⁾ $\nu(\text{CO}) = 1713 \text{ cm}^{-1}$</p>
 <p>$\Delta^{12,13}$-2-Acetoxy-16-keto-oleanen (XXII)⁴⁾ $\nu(\text{CO}) = 1704 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>XXXIII⁵⁾ $\nu(\text{CO}) = 1736 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>Tris-nor-lupanon (XXIV)⁶⁾ $\nu(\text{CO}) = 1736 \text{ cm}^{-1}$</p>

Daraufhin haben wir aus den beiden bekannten Verbindungen XXV⁷⁾ (β -Amyrin-Reihe) und XXVIII⁸⁾ (α -Amyrin-Reihe) die beiden Dicarbonsäuren XXVI und XXIX⁹⁾ hergestellt (Formeln S. 754). Diese liessen sich durch Erhitzen ihrer kristallinen Anhydride in die entsprechenden C-Nor-ketone XXVII und XXX überführen.

Während die Absorptionsbanden der Ausgangsprodukte XXV und XXVIII bei 1700 bzw. 1694 cm^{-1} liegen, weisen die beiden C-Nor-ketone eine solche bei 1735 cm^{-1} auf. Daraus kann man schliessen, dass der Ring C bei den C-Nor-ketonen 5gliedrig ist. Da zu ihrer Herstellung Reaktionen verwendet wurden, bei welchen erfahrungsgemäss keine Umlagerungen zu erwarten sind, so folgt daraus, dass der Ring C bei den pentacyclischen Triterpenen — wie schon früher immer angenommen wurde — 6gliedrig ist.

¹⁾ A. Vesterberg, B. **24**, 3836 (1891).

²⁾ O. Jeger, M. Montavon, R. Nowak & L. Ruzicka, Helv. **30**, 1869 (1947).

³⁾ L. Ruzicka, O. Jeger, A. Grob & H. Hösl, Helv. **26**, 2283 (1943); dort als Verbindung IIc bezeichnet.

⁴⁾ O. Jeger, M. Montavon & L. Ruzicka, Helv. **29**, 1124 (1946); dort als „Keto-acetat $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$ “ bezeichnet.

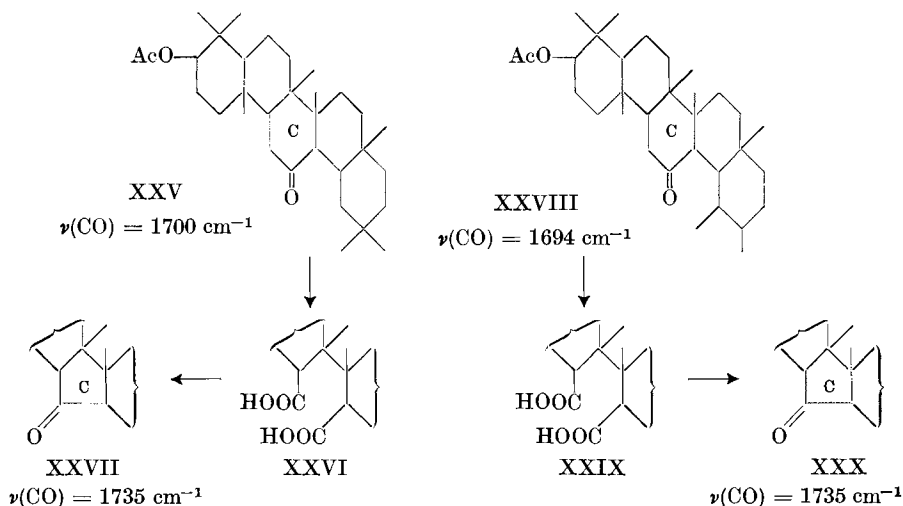
⁵⁾ L. Ruzicka & F. Ch. van der Sluys-Veer, Helv. **21**, 1371 (1938), von den Autoren als „Methylester der Ketosäure X“ bezeichnet.

⁶⁾ L. Ruzicka, W. Huber & O. Jeger, Helv. **28**, 195 (1945).

⁷⁾ F. S. Spring, Soc. **1933**, 1345; L. Ruzicka, G. Müller & H. Schellenberg, Helv. **22**, 758 (1939).

⁸⁾ L. Ruzicka, O. Jeger, J. Redel & E. Volli, Helv. **28**, 195 (1945).

⁹⁾ A. Meisels, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **32**, 1075 (1949).



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

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Umsetzungen des β -Amyrins (I).

Oxydation von 2-Acetoxy-12-oxo-oleanan (XXV)²⁾ zur Acetoxycarbonyldicarbonsäure $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (XXVI). 5,2 g Substanz wurden in Ansätzen zu 1 g in 35 cm³ einer Mischung gleicher Teile rauchender Salpetersäure und Eisessig bei 0° gelöst und 16–20 Stunden bei 0° belassen. Anschliessend wurde die Lösung 1 Stunde auf 50° erwärmt und dann in 3 Liter Wasser gegossen. Den abfiltrierten Niederschlag wusch man sorgfältig mit Wasser und nahm in Äther auf. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 4,66 g saure und 1,12 g neutrale Oxydationsprodukte. Der saure Teil schmolz nach 7maligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Äther-Petroläther konstant bei 300–301° (unter Zersetzung). Zur Analyse gelangte ein über Nacht im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat.

3,761 mg Subst. gaben 9,951 mg CO_2 und 3,275 mg H_2O

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_6$ Ber. C 72,14 H 9,84% Gef. C 72,20 H 9,74%

$[\alpha]_{\text{D}} = +39^\circ$ ($c = 0,76$ in Pyridin)

Anhydrid. 2,20 g Substanz wurden in 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und 3 Stunden bei 100° belassen, wobei das Anhydrid der Dicarbonsäure auskristallisierte. Nachdem während einer Stunde auf 0° gekühlt war, wurde abfiltriert. Man erhielt so 1,43 g bei 315–316,5° schmelzende Blättchen. Das Analysenpräparat schmolz nach 6maligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol konstant bei 317–318° (unter Zersetzung). Nach 48stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 95° schmolz das Präparat bei 313–315°.

3,680 mg Subst. gaben 10,103 mg CO_2 und 3,243 mg H_2O

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5$ Ber. C 74,67 H 9,79% Gef. C 74,92 H 9,86%

$[\alpha]_{\text{D}} = -27^\circ$ ($c = 0,79$)

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden, wenn kein anderes Lösungsmittel angegeben ist, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

²⁾ F. S. Spring, Soc. 1933, 1345; L. Ruzicka, G. Müller & H. Schellenberg, Helv. 22, 758 (1939).

C-Nor-keton XXVII. 36,0 g Acetoxy-dicarbonsäure-anhydrid wurden auf 107 starkwandige, einseitig zugeschmolzene Glasröhrchen verteilt. Diese Röhrchen waren 50 mm über dem Boden verengt, so dass sie leicht abgeschmolzen werden konnten. Die Röhrchen wurden auf 150° erhitzt, eine halbe Stunde an einer Hochvakuumpumpe evakuiert und dann zugeschmolzen. Zum Schmelzen der Substanz wurden sie in die Bohrung eines auf 330° ($\pm 2^\circ$) erhitzten Messingblocks verbracht (Dauer 3 Minuten) und anschliessend 30 Minuten bei 290° belassen. Nach dem Erkalten wurden die Röhrchen zerschlagen und mit Chloroform im *Soxhlet*-Apparat extrahiert. Das zum grössten Teil kristalline Rohprodukt wurde durch dreistündiges Kochen mit 5-proz. methanolischer Kalilauge, der etwas Benzol zugesetzt wurde, verseift und der so erhaltene amorphe Neutralteil reacctyliert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol wurden 6,4 g Kristalle (Smp. 268–270°) erhalten. Das Analysenpräparat schmolz nach 5maligem Umkristallisieren und Sublimation im Hochvakuum bei 269,5–270,5°.

3,610 mg Subst. gaben 10,466 mg CO₂ und 3,452 mg H₂O
 C₃₁H₅₀O₃ Ber. C 79,09 H 10,71% Gef. C 79,12 H 10,71%
 $[\alpha]_D = +87^\circ$ ($c = 1,04$)

B. Umsetzungen des α -Amyrins (II).

Überführung des Acetoxy-dicarbonsäure-anhydrids C₃₂H₅₀O₅¹⁾ ins C-Nor-keton (XXX). Die Pyrolyse und die Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte erfolgte unter denselben Bedingungen, wie oben für das analoge Abbauprodukt des β -Amyrins beschrieben. Aus 1,50 g Substanz wurden nach der üblichen Aufarbeitung 1,30 g Neutralteile und 0,20 g Säuren erhalten (beides amorph). Die Neutralteile der Pyrolyse wurden mit 5 cm³ Acetanhydrid und 5 cm³ Pyridin über Nacht reacctyliert. Nach Aufarbeitung und 5maligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man ein bei 197,5–199° schmelzendes Präparat. Eine kleine Probe davon wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,562 mg Subst. gaben 10,313 mg CO₂ und 3,406 mg H₂O
 C₃₁H₅₀O₃ Ber. C 79,09 H 10,71% Gef. C 79,03 H 10,70%
 $[\alpha]_D = +94^\circ$ ($c = 1,09$)

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

Zusammenfassung.

Auf Grund der Lage der Carbonyl-Bande im IR.-Absorptionsspektrum einer Reihe von pentacyclischen Triterpen-Ketonen wurde bestätigt, dass der Ring C bei den pentacyclischen Triterpenen 6gliedrig ist. Es wurde dadurch ein neuer Beweis für die bisher angenommene Lage des Kohlenstoffatoms 26 im Gerüst dieser Triterpene erbracht.

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

¹⁾ A. Meisels, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **32**, 1075 (1949).