

lose, in grössern Aggregaten blau schimmernde Blättchen, die in sämtlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind.

3,708 mg Subst. gaben 11,792 mg CO₂ und 2,404 mg H₂O

2,058 mg Subst. gaben 0,109 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

C ₁₇ H ₁₇ N	Ber. C 86,76	H 7,28	N 5,95%
	Gef. „ 86,79	„ 7,26	„ 5,94%

Die leichter löslichen und flüchtigeren Anteile des Dehydrierungsproduktes bildeten Nadeln, die zwischen 77—80° schmelzen. Sie müssen noch näher untersucht werden.

Pikrat. Für die Bereitung des Pikrats wurde die analysenreine Substanz verwendet. Es bildet, aus Essigester umgelöst, gelbe Nadeln, die je nach der Art des Erhitzens, unter Zersetzung zwischen 190° und 195° schmelzen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 20° 2 Tage getrocknet.

3,787 mg Subst. gaben 8,265 mg CO₂ und 1,447 mg H₂O

1,102 mg Subst. gaben 0,120 cm³ N₂ (17°, 725 mm)

C ₂₃ H ₂₀ O ₇ N ₄	Ber. C 59,48	H 4,34	N 12,06%
	Gef. „ 59,56	„ 4,28	„ 12,22%

Auch aus den tiefer (80—90°) schmelzenden Anteilen des Dehydrierungsproduktes konnte ein Pikrat erhalten werden, das annähernd die gleichen Analysenwerte lieferte (Gef. C 59,8 H 4,0 N 12,3%) und bei 197—199° schmolz.

Mit Trinitro-benzol erhielten wir aus dem bei 117—118° schmelzenden Präparat des Aza-retens ein Additionsprodukt vom Smp. 100—101°, das aber beim Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol (1:1) anscheinend teilweise zerlegt wurde.

Die Analysen sind in unserem mikroanalyt. Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

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

65. Zur Kenntnis der Triterpene.

(59. Mitteilung¹).

Zwei neue Wege zur Umwandlung von Dihydro-betulin in Dihydro-betulonsäure, sowie Abbau der letzteren im Ringe A

von **L. Ruzicka, M. Brenner** und **Ed. Rey.**

(2. IV. 41.)

In früheren Mitteilungen²) wurde eine Abbaureihe des Dihydro-betulins (IIa) beschrieben, welche die 3-ständige CH₂-Gruppe des Ringes A erfasste. In der Allo-betulinreihe konnte der Abbau bis zur 4-ständigen³) CH₂-Gruppe getrieben werden⁴). Da man aber über das Verhalten des Oxydringes im Allo-betulin gegenüber Oxydations-

¹) 58. Mitt. Helv. **24**, 248 (1941).

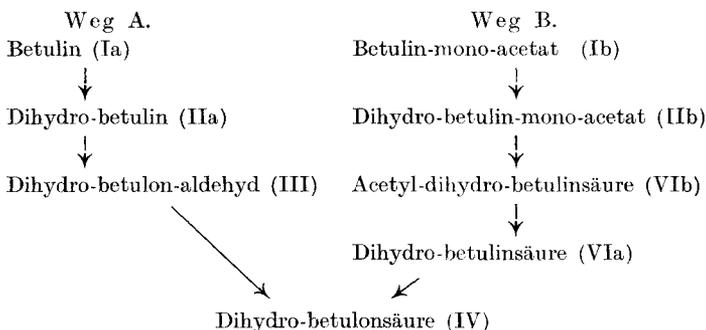
²) Vgl. Helv. **15**, 635 (1932); **17**, 426 (1934).

³) Wegen der Numerierung vgl. Formel II.

⁴) Vgl. Helv. **17**, 429 (1934); **19**, 509 (1936).

mitteln nicht sicher orientiert ist, durften die in der letzteren Reihe erzielten Resultate nicht vorbehaltlos zum Konstitutionsbeweis herangezogen werden. Ausserdem wurde schon früher¹⁾ darauf hingewiesen, dass dem Abbau in der Allo-betulinreihe ein anderer Reaktionsmechanismus als beim Dihydro-betulin zugrunde liegen könnte. Um zu eindeutigen Resultaten für die Konstitutionsaufklärung zu gelangen, war es also vorzuziehen, den oxydativen Abbau des Ringes A am Dihydro-betulin vorzunehmen. Für diesen Zweck wird das Dihydro-betulin zunächst in die Dihydro-betulonsäure (IV)²⁾ umgewandelt. Letztere Ketosäure wurde erstmals bei der Oxydation von Dihydro-betulin mit Permanganat erhalten³⁾. Dieser Weg ist aber wegen geringer Ausbeute für präparative Zwecke wenig geeignet. Wir stellten uns daher die Aufgabe, eine ergiebigere Methode zur Darstellung von Dihydro-betulonsäure auszuarbeiten.

Es wurden in Verfolgung dieses Zieles versuchsweise zwei Wege beschritten, die durch folgendes Schema veranschaulicht sind:



A) Dehydrierung von Dihydro-betulin mit Kupferpulver und Oxydation des entstandenen Gemisches mit Kaliumpermanganat.

Dieser Weg geht aus von einer Beobachtung von *K. Tsuda* und *S. Kitagawa*⁴⁾, die neben anderen Triterpenverbindungen auch Dihydro-betulin mit Kupferpulver auf 330° erhitzten⁵⁾. Dabei wurden beide Alkoholgruppen dehydriert unter Entstehung des Dihydro-betulon-aldehyds (III). Diese Forscher führten die Operation mit ½ g Substanz durch; wir überzeugten uns von der präparativen Brauchbarkeit dieser Methode, da auch bei Anwendung der 100-fachen Substanzmenge die Ausbeuten an III nicht sinken.

Auch die Bereitung von Dihydro-betulin konnten wir vereinfachen. Einer direkten katalytischen Hydrierung von Betulin (I) in

¹⁾ Helv. 17, 429 (1934).

³⁾ Helv. 17, 438 (1934).

²⁾ Helv. 17, 436 (1934).

⁴⁾ B. 71, 1609 (1938).

⁵⁾ Nach derselben Methode erhält man aus Allo-betulin Allo-betulon (unveröffentl.).

größerem Masstabe zum Dihydro-Derivat steht die Schwerlöslichkeit des Hydrierungsproduktes im Wege, das nach seiner Abscheidung während der Operation den Katalysator einhüllt und inaktiviert. Diese Schwierigkeit wurde früher¹⁾ durch Hydrierung des Betulin-diacetates umgangen, da das Diacetat der Dihydro-Verbindung relativ leicht löslich ist. Um aber die Acetylierung und Wiederverseifung zu vermeiden, hydrierten wir Betulin im Autoklaven mit *Raney*-Nickel als Katalysator in konzentrierter alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 180° und einem Druck von 100 Atm. Die Ausbeute war dabei quantitativ.

Der Dihydro-betulon-aldehyd liess sich mit Kaliumpermanganat zur Dihydro-betulonsäure (IV) oxydieren. Die Säure ist auf diese Weise in 50—60-proz. Ausbeute aus Betulin herstellbar²⁾.

Als Nebenprodukt bei der Dehydrierung von Dihydro-betulin mit Kupfer erhielten wir ein gesättigtes Keton der Zusammensetzung $C_{29}H_{48}O$. Die Anwesenheit der Ketogruppe konnte durch Bildung eines Oxims und eines Semicarbazons nachgewiesen werden. Auf Grund der Analysenresultate liess sich aber vorerst nicht entscheiden, ob die Bruttoformel wirklich $C_{29}H_{48}O$ ist, oder vielleicht $C_{30}H_{50}O$, denn für die Bildung solcher Ketone bestehen verschiedene Möglichkeiten. Ein Keton $C_{29}H_{48}O$ (V) könnte durch Abspaltung von Formaldehyd aus Dihydro-betulin (2-Oxy-dihydro-lupanol) oder von Kohlenoxyd aus Dihydro-betulon-aldehyd (2-Oxo-dihydro-lupanal) entstehen, während eine reduktive Umwandlung der Aldehydgruppe in ein Methyl zum Keton $C_{30}H_{50}O$ führen würde. *Tsuda* und *Kitagawa* beobachteten beim Hederagenin eine Formaldehydabspaltung. Im Gegensatz dazu konnten wir bei der Dehydrierung des Dihydro-betulins keinen Formaldehyd nachweisen, sondern nur Kohlenmonoxyd. Um ganz sicher zu gehen, analysierten wir das Tribrom-acetat des aus dem Keton bereiteten Carbinols, da die in diesem Falle deutlicher voneinander abweichenden Analysenwerte eine eindeutige Entscheidung erlauben:

$C_{30}H_{50}O$ entspricht	$C_{32}H_{51}O_2Br_3$	Ber. C 54,32	H 7,27	Br. 33,89%
$C_{29}H_{48}O$	„ $C_{31}H_{49}O_2Br_3$	„ „ 53,69	„ 7,12	„ 34,57%
		Gef. „ 53,64	„ 7,07	„ 34,52%

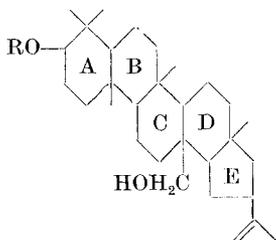
Es liegt also das Keton $C_{29}H_{48}O$ vor. Es wurde zur weiteren Charakterisierung daraus die *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung hergestellt. Aus dem Carbinol $C_{29}H_{50}O$ bereiteten wir auch das Acetat; Verseifung und nachherige Oxydation ergab wieder das ursprüngliche Keton.

Wir versuchten ferner durch Decarboxylierung von Dihydro-betulonsäure dasselbe Keton zu erhalten. Es entstand aber dabei ein ungesättigtes Produkt $C_{29}H_{46}O$, das wohl durch Abspaltung von

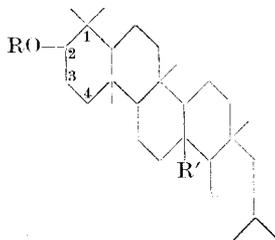
¹⁾ Helv. **15**, 643 (1932).

²⁾ Die nach der früheren Methode maximal erzielbare Ausbeute betrug kaum 10%.

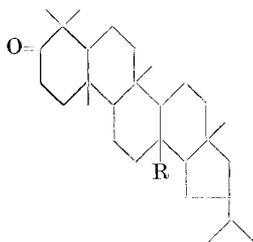
Kohlenmonoxyd und Wasser aus Dihydro-betulonsäure gebildet wird. Dieses ungesättigte Keton (VII) liess sich katalytisch zum gleichen Carbinol hydrieren, dessen Herstellung ausgehend von dem Keton V schon oben beschrieben wurde.



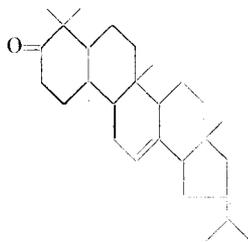
(Ia) R = H
(Ib) R = CH₃·CO



(IIa) R = H, R' = CH₂OH
(IIb) R = CH₃CO, R' = CH₂OH
(VIa) R = H, R' = COOH
(VIb) R = CH₃CO, R' = COOH



(III) R = CHO
(IV) R = COOH
(V) R = H



(VII)
Lage der Doppelbindung unsicher.

B) Oxydation von Dihydro-betulin-monoacetat zur Acetyl-dihydro-betulinsäure und deren Überführung in Dihydro-betulonsäure.

Die energische Einwirkung von Chromsäure auf Betulin-monoacetat (Ib) führt zur Acetyl-betulinsäure¹⁾. Allerdings wird unter den dabei angewandten Bedingungen teilweise auch die Doppelbindung angegriffen, wodurch sich die Ausbeute auf höchstens 30% reduziert. Wir stellten durch katalytische Hydrierung von Betulin-monoacetat das Dihydro-Derivat (IIb) her und führten es durch Oxydation mit Chromsäure in die Acetyl-dihydro-betulinsäure (VIb) über. Sie ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt der Acetyl-betulinsäure¹⁾. Durch Verseifung entsteht daraus Dihydro-betulin-säure (VIa), die bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in die gewünschte Dihydro-betulonsäure übergeht. Die Ausbeute beträgt auch auf diesem Wege 50—60%.

Wir haben ferner das Dihydro-betulin-monoacetat (IIb) mit Methansulfochlorid in einen Methansulfo-ester übergeführt und diesen

¹⁾ Ruzicka, Lambertson und Christie, Helv. 21, 1706 (1938).

mit Natriumjodid umgesetzt in der Absicht, das primäre Hydroxyl durch Jod zu ersetzen. Dabei entstand neben unverändertem Ausgangsmaterial eine gut krystallisierende Substanz der Formel $C_{32}H_{52}O_2$, die sich also schematisch durch Wasserabspaltung aus Dihydro-betulin-monoacetat ableitet. Tatsächlich gibt die Substanz mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung. Da das eigentliche Ziel dieser ganzen Operation nicht erreicht werden konnte, wurde das erhaltene ungesättigte Produkt vorläufig nicht weiter untersucht.

C) Abbau im Ringe A der Dihydro-betulonsäure.

Die Dihydro-betulonsäure wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ unter Aufspaltung des Ringes A zur Tricarbonsäure (VIII) oxydiert. Auch für die Cyclisierung der letzteren zur A-nor-Dihydro-betulonsäure (IX)²⁾ konnte eine ältere Vorschrift³⁾ benützt werden. Die nochmalige Öffnung des Ringes A ist bei früheren Versuchen misslungen³⁾. Eine glatte Durchführung dieser Operation ist uns jetzt gelungen durch Erhitzen der nor-Ketosäure (IX) mit Selendioxyd in Dioxanlösung im Einschlussrohr auf 200°. Es entstand dabei in einer Ausbeute von 70 % das Tricarbonsäure-anhydrid $C_{29}H_{44}O_5$ (X). Die freie Carboxylgruppe desselben lässt sich mit Diazomethan leicht verestern. Denselben Methylester erhält man auch bei der Oxydation des A-nor-Dihydro-betulonsäure-methylesters mit Selendioxyd. Somit ist bewiesen, dass die aus der primären Alkoholgruppe stammende Carboxylgruppe bei der Anhydridbildung unbeteiligt ist. Die normale Methoxylbestimmung ergibt bei diesem Ester einen zu geringen Wert (Gef. OCH_3 1,5 %; Ber. OCH_3 6,4 %). Erst bei 4—5-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr⁴⁾ auf 130° werden die für eine Estergruppe berechneten Werte erhalten.

Beim Verseifen des Anhydrids (X) mit methanolischer Kalilauge erhält man die entsprechende Tricarbonsäure. Wird diese Säure mit Essigsäure-anhydrid gekocht, so geht sie wieder in das ursprüngliche Anhydrid über. Die Tricarbonsäure zeigt also das typische Verhalten einer substituierten Glutarsäure, die aus einem 5-Ring-Keton entstanden sein muss. Darin liegt ein neuer Beweis dafür vor, dass der Ring A des Betulins 6-gliedrig ist.

Die aus X erhaltene Tricarbonsäure konnte aus keinem der üblichen Lösungsmittel in gut krystallisierter Form erhalten werden.

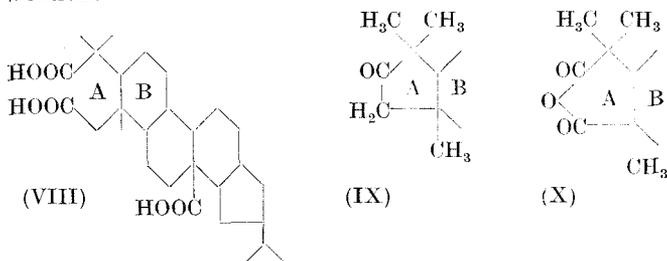
¹⁾ Helv. **19**, 506 (1936).

²⁾ Wegen der Nomenklatur vgl. Helv. **23**, 364 (1940). Die dort für das Ringsystem der Steroide gemachten Vorschläge sollen sinngemäss auch auf das Triterpengengerüst übertragen werden.

³⁾ Helv. **19**, 514—5 (1936).

⁴⁾ Vgl. M. Furter, Helv. **21**, 1151 (1938).

Sie wurde zur besseren Charakterisierung mit Diazomethan in den prächtig krystallisierten Trimethylester übergeführt. Die eine Estergruppe desselben ist schwer verseifbar, da erst bei der sehr energischen Methoxybestimmung die für 3 Methoxygruppen berechneten Werte erhalten werden.



Experimenteller Teil¹⁾

A. Dehydrierung von Dihydro-betulin mit Kupferpulver und Oxydation des entstandenen Gemisches mit Kaliumpermanganat.

Katalytische Hydrierung des Betulins (Ia) mit *Raney-Nickel*.

Für die Versuche stand mittels Carboraffin²⁾ vorgereinigtes Betulin zur Verfügung. Dieses Rohbetulin wurde zunächst im Extraktionsapparat (nach *Soxhlet*) in Portionen von 50 g mit tiefsiedendem Petroläther je einen halben Tag extrahiert. Es wurden ungefähr 1% Verunreinigungen herausgelöst. Das so behandelte Betulin krystallisierte man aus Alkohol um, wobei es für die Hydrierbarkeit keine Rolle spielt, ob man Feinsprit oder mit Benzol denaturierten Alkohol nimmt. Das Betulin krystallisierte in schönen Nadeln aus, die nach dem Trocknen im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 256—257° aufwiesen.

Dieses Produkt wurde in Ansätzen von bis zu 70 g in einem Schüttelautoklaven hydriert. Als Lösungsmittel wurde die 4-fache Menge Feinsprit verwendet. Als Katalysator erwies sich $\frac{1}{10}$ Gewichtsteil *Raney-Nickel* geeignet. Der Autoklav wurde mit ungefähr 100 Atm. Wasserstoff gefüllt und auf 180° erhitzt. Nach einer Betriebsdauer von 14 Stunden war quantitative Hydrierung eingetreten. Das mit dem Katalysator gemischte Dihydro-betulin³⁾ wurde in Alkohol heiss gelöst und durch eine Schicht von Aluminiumoxyd filtriert. Dadurch wird der feinverteilte Nickelkatalysator restlos zurückgehalten. Aus dem Filtrat krystallisiert das Dihydro-betulin in Nadelchen vom Smp. 276—277° aus.

Dehydrierung von Dihydro-betulin (IIa) mit Kupferbronze und nachherige Oxydation des entstandenen Gemisches mit Kaliumpermanganat.

12 g reines Dihydro-betulin wurden mit 50 g Kupferbronze im Mörser innig zerrieben und in einem 200 cm³ fassenden *Claisen-*

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und in einer zugeschmolzenen Kapillare bestimmt.

²⁾ *Ruzicka* und *Isler*, *Helv.* **19**, 511 (1936).

³⁾ Vgl. *Helv.* **15**, 643 (1932).

Kolben bei gewöhnlichem Druck im Metallbad erhitzt¹⁾. Die Temperatur wurde innerhalb 40 Minuten von 250⁰ auf 320⁰ gesteigert. Gegen 300⁰ begann eine etwa 5 Minuten dauernde lebhaft Gasentwicklung. Nach beendeter Dehydrierung wurde im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil ging zwischen 270—300⁰ (0,01 mm) über und erstarrte zu einer gelblichen, krystallinen Masse (11 g). Dieses Produkt wurde in 150 cm³ Pyridin gelöst und mit 1,5 Mol²⁾ Kaliumpermanganat versetzt. Das Gemisch wurde während 7 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt³⁾. Es scheidet sich Braunstein aus. Das überschüssige Permanganat wurde mit einigen Kubikzentimetern Methanol zerstört und die Lösung zur Trockene verdampft. Nachdem man mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert hatte, wurde mit 30 cm³ konz. Natriumhydrogensulfidlösung versetzt und mit Äther in einen Scheidetrichter gespült. Aus der mit Wasser gewaschenen Ätherlösung wurden die sauren Bestandteile mit 15 cm³ 2-n. Natronlauge gefällt; das Natriumsalz wurde abgenutscht und mit viel Wasser gewaschen (vgl. a). Über die im Filtrat vorhandenen neutralen Anteile wird unter b) berichtet.

Die Dehydrierungsgase wurden auf Formaldehyd und Kohlenmonoxyd geprüft. 2 g frisch sublimiertes Dihydro-betulin wurden dazu mit Kupferpulver erhitzt und die abgespaltenen Gase mit trockenem Stickstoff nacheinander durch eine Dimedonlösung und eine Palladium(II)-chlorid-Lösung geleitet. Die Dimedonlösung wurde nicht getrübt. Dagegen wurde aus der Palladium(II)-chlorid-Lösung Palladium ausgeschieden. Diese Reduktionswirkung rührt sehr wahrscheinlich von abgespaltenem Kohlenoxyd her.

a) Saurer Bestandteil. Das lufttrockene Natriumsalz wurde in der gerade ausreichenden Menge kongosaurem Alkohol heiss gelöst, mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt und auf — 10⁰ abgekühlt. Es schied sich Dihydro-betulonsäure⁴⁾ (IV) in feinen Nadelchen (6,2 g) ab, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 256—257⁰ schmolz und mit reiner Dihydro-betulonsäure, bereitet durch Oxydation von Dihydro-betulinsäure (VIa) mit Chromsäure, keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Es wurde zum weiteren Vergleich eine kleine Menge Methylester hergestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 194⁰, $[\alpha]_D = + 7,8^{\circ}$ ($c = 1,0$ in Chloroform). Das Vergleichspräparat schmolz bei 194⁰, $[\alpha]_D = + 8,4^{\circ}$ (in Chloroform).

b) Neutraler Bestandteil. Die ätherische Lösung wurde bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet und im Vakuum verdampft. Der Rückstand (5,0 g) wurde aus Aceton bis zum konstanten Schmelzpunkt von 208—209⁰ umkrystallisiert (bei 206⁰ tritt

1) *K. Tsuda und S. Kitagawa*, B. **71**, 1609 (1938); *Ruzicka und Rey*, Helv. **24**, 529 (1941).

2) Berechnet auf 100-proz. Dihydro-betunaldehyd.

3) Anstelle des Pyridins kann man auch die doppelte Menge Aceton verwenden und zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmen.

4) Helv. **15**, 645 (1932); **17**, 436 (1934).

Sinterung ein). Zur Analyse sublimierte man das erhaltene Keton (V) im Hochvakuum.

Das Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung weist ein Maximum bei 2850 Å (log $\epsilon = 1,4$) auf.

$$[\alpha]_D = +80^\circ \quad (c = 1,0 \text{ in Chloroform})$$

3,550; 3,767 mg Subst. gaben 10,993; 11,651 mg CO₂ und 3,700; 3,965 mg H₂O

C ₂₉ H ₄₈ O	Ber. C 84,40	H 11,73%
	Gef. „ 84,51; 84,41	„ 11,69; 11,78%

Oxim. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umlösen aus Chloroform-Alkohol bei 280° (unter Zersetzung).

3,895 mg Subst. gaben 11,605 mg CO₂ und 3,981 mg H₂O

6,012 mg Subst. gaben 0,186 cm³ N₂ (20°, 712 mm)

C ₂₉ H ₄₉ ON	Ber. C 81,43	H 11,55	N 3,28%
	Gef. „ 81,31	„ 11,44	„ 3,38%

Semicarbazon. Man liess eine alkoholische Lösung des Ketons zwei Tage lang mit überschüssigem Semicarbazid-acetat stehen. Das durch Zusatz von Wasser gefällte Semicarbazon schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol-Chloroform bei ungefähr 270°.

3,511 mg Subst. gaben 9,901 mg CO₂ und 3,456 mg H₂O

3,740 mg Subst. gaben 0,302 cm³ N₂ (20°, 719 mm)

C ₃₀ H ₅₁ ON ₃	Ber. C 76,70	H 10,95	N 8,95%
	Gef. „ 76,96	„ 11,02	„ 8,90%

m-Nitrobenzyliden-Verbindung. 400 mg reines Keton wurden in einem Gemisch von 12 cm³ Eisessig und 7,2 cm³ Chloroform gelöst und mit 380 mg frisch destilliertem m-Nitrobenzaldehyd versetzt. In der Kälte wurde 2 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und das gut verschlossene Gemisch 5 Tage stehen gelassen. Nun wurde die Lösung im Scheidetrichter mit Wasser, verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser gründlich gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl krystallisierte nach wochenlangem Stehen mit wenig Alkohol. Die Krystalle zeigten aber nach der *Beilstein*-Probe einen starken Chlorgehalt. Man löste daher das ganze Produkt in siedendem Alkohol und fügte konz. Natronlauge zu bis zur alkalischen Reaktion. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand einmal mit Wasser ausgekocht. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Alkohol bildet die Substanz bei 163–164° konstant schmelzende, mikroskopisch gut sichtbare Prismen. Zur Analyse wurde 24 Stunden im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,650 mg Subst. gaben 10,592 mg CO₂ und 3,084 mg H₂O

4,735 mg Subst. gaben 0,121 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C ₃₈ H ₅₁ O ₃ N	Ber. C 79,22	H 9,42	N 2,57%
	Gef. „ 79,19	„ 9,45	„ 2,84%

Katalytische Hydrierung des Ketons C₂₉H₄₈O (V).

200 mg Platin(IV)-oxyd (nach *Adams-Shriver*) wurden unter 20 cm³ Eisessig reduziert und dann 1 g Keton mit 160 cm³ reinstem Eisessig zugespült. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch und hörte auf, nachdem die für 1 Mol berechnete Menge aufgenommen war. Ein Teil des Hydrierungsproduktes war aus der Lösung ausgefallen. Durch schwaches Erwärmen wurde wieder gelöst und vom Katalysator abfiltriert. Aus der eingeeengten Lösung fielen farblose Nadeln aus, die sich aus Chloroform-Alkohol umkrystallisieren liessen.

Zur Analyse wurde das Carbinol (bei V Ketogruppe hydriert) bei 145° (0,05 mm) sublimiert. Smp. 171—173°.

$$[\alpha]_D = +37^\circ \quad (c = 1,1 \text{ in Chloroform})$$

3,734; 3,788 mg Subst. gaben 11,487; 11,665 mg CO₂ und 4,034; 4,088 mg H₂O

C ₂₉ H ₅₀ O	Ber. C 83,99	H 12,15%
	Gef. ,, 83,95; 83,98	,, 12,10; 12,08%

Behandlung mit Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur liefert das ursprüngliche Keton C₂₉H₄₈O zurück.

Acetat. 370 mg Carbinol C₂₉H₅₀O, gelöst in 10 cm³ absolutem Pyridin, wurden mit 10 cm³ Acetanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aufgearbeitet wurde wie üblich. Beim Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man glänzende Blättchen vom Smp. 206—208°.

$$[\alpha]_D = +45^\circ \quad (c = 1,4 \text{ in Chloroform})$$

3,512; 3,718 mg Subst. gaben 10,537; 11,135 mg CO₂ und 3,632; 3,849 mg H₂O

C ₃₁ H ₅₂ O ₂	Ber. C 81,52	H 11,48%
	Gef. ,, 81,88; 81,73	,, 11,54; 11,58%

Tribromacetat. 130 mg Carbinol wurden in 10 cm³ Benzol gelöst und mit 100 mg Pyridin versetzt. Dann wurde eine Lösung von 250 mg Tribrom-acetyl bromid¹⁾ in 20 cm³ Benzol zugegeben und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Natriumcarbonat und nochmals mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde die Benzollösung eingeeengt und mit Aceton versetzt, wobei sich bei 232° schmelzende Blättchen abschieden. Zur Analyse wurden 4 Stunden im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,890 mg Subst. gaben 7,646 mg CO₂ und 2,458 mg H₂O

5,140 mg Subst. gaben 4,170 mg AgBr

C ₃₂ H ₅₁ O ₂ Br ₃	Ber. C 54,32	H 7,27	Br 33,89%
C ₃₁ H ₄₉ O ₂ Br ₃	Ber. ,, 53,69	,, 7,12	,, 34,57%
	Gef. ,, 53,64	,, 7,07	,, 34,52%

Decarboxylierung der Dihydro-betulonsäure (IV).

750 mg Dihydro-betulinsäure (VIa) wurden mit 3,5 g Kupferpulver zerrieben und bei gewöhnlichem Druck im Metallbad auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Als Destillat wurde ein bei ungefähr 280° (0,05 mm) siedendes, krystallines, hellgelbes Produkt aufgefangen, das in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde. In der Zwischenschicht scheidet sich die nicht umgesetzte Dihydro-betulonsäure als Natriumsalz ab. Die Ätherlösung wurde verdampft und das erhaltene Öl (510 mg) durch Anreiben mit kaltem Aceton zur Krystallisation gebracht. Bei der Reinigung durch mehrmaliges Sublimieren und Umkrystallisieren wurden die schwerlöslichen Anteile verworfen. Es resultierte ein Produkt, welches in Nadeln krystallisiert und nach vorangehender Sinterung bei 167—170° schmilzt.

Mit Tetranitromethan tritt eine intensive Gelbfärbung auf. Die Analyse stimmt auf ein ungesättigtes Keton C₂₉H₄₆O (VII). Es dürfte aber ein Gemisch vorliegen.

¹⁾ Helv. 20, 1567 (1937).

$$[\alpha]_D = +50^{\circ} \quad (c = 0,7 \text{ in Chloroform})$$

3,540 mg Subst. gaben 10,991 mg CO₂ und 3,572 mg H₂O

C ₂₉ H ₄₆ O	Ber. C 84,81	H 11,29%
	Gef. „ 84,73	„ 11,29%

Hydrierung. 120 mg des Ketons C₂₉H₄₆O (VII) wurden in 20 cm³ Eisessig mit einem vorhydrierten Platinkatalysator (aus 40 mg Platinoxyd) hydriert. Es wurden genau 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung etwas eingedampft und die Substanz krystallisieren gelassen. Das erhaltene Produkt schmolz bei 171⁰ und gab mit dem Carbinol C₂₉H₅₀O (Smp. 171—173⁰, $[\alpha]_D = +37,2^{\circ}$), erhalten durch Hydrierung des Ketons C₂₉H₄₈O, keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Tetranitromethanprobe war negativ.

$$[\alpha]_D = +36,0 \quad (c = 1,3 \text{ in Chloroform})$$

Es wurde noch das Acetat hergestellt. Es erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem Acetat des Carbinols C₂₉H₅₀O identisch.

B. Oxydation von Dihydro-betulin-monoacetat zur Acetyl-dihydro-betulin-säure und deren Überführung in Dihydro-betulonsäure.

Dihydro-betulin-monoacetat (Iib).

20 g Betulin-monoacetat¹⁾ (Ib) wurden in einer Mischung von 520 cm³ Dioxan, 320 cm³ Feinsprit und 60 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 800 mg Platin(IV)-oxyd (nach Adams und Shriner) über Nacht in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Substanz nahm 1 Mol Wasserstoff auf. Man filtrierte vom Platin ab, fällte das Hydrierungsprodukt mit Wasser aus und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Dihydro-betulin-monoacetat schmilzt bei 258—259⁰. Es gibt keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

$$[\alpha]_D = -5,1^{\circ} \quad (c = 0,98 \text{ in Chloroform})$$

3,949 mg Subst. gaben 11,41 mg CO₂ und 3,86 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₄ O ₃	Ber. C 78,96	H 11,18%
	Gef. „ 78,85	„ 10,94%

Methansulfo-ester. Eine Lösung von 1 g Dihydro-betulin-monoacetat (1 Mol) in 20 cm³ absolutem Pyridin wurde bei -4⁰ tropfenweise mit 350 mg Methan-sulfochlorid (1,5 Mol) in 2,5 cm³ Pyridin versetzt und hierauf während 18 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt. Man versetzte das Reaktionsgemisch nach Ablauf dieser Zeit mit etwas Eis, schüttelte um und fügte 20 Minuten später noch einmal eine grössere Menge Eis zu. Nach einer Stunde wurde der ausgefällte Ester abfiltriert und in Äther gelöst. Die mit eiskalter verdünnter Salzsäure, eiskalter Sodalösung und Wasser gewaschene, über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde durch schwaches Erwärmen eingengt. Auf Zusatz von Pentan schieden sich zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Der Ester, der durch Umlösen aus Äther-Pentan leicht völlig rein erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei 165—166⁰. Zur Analyse wurde 18 Stunden im Hochvakuum bei 60⁰ getrocknet.

3,920 mg Subst. gaben 10,064 mg CO₂ und 3,458 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₆ O ₅ S	Ber. C 70,17	H 9,99%
	Gef. „ 70,36	„ 9,87%

¹⁾ Helv. 21, 1708 (1938).

Acetat $C_{32}H_{52}O_2$. 900 mg Methansulfo-ester, 3 g wasserfreies Natriumjodid und 25 cm³ trockenes Aceton wurden im Rohr 3 Stunden auf 135° erhitzt. Man engte die stark dunkle Lösung im Vakuum ein, nahm den Rückstand in Äther und Wasser auf, wusch die Äther-Schicht zweimal mit Thiosulfatlösung, wobei die braune Farbe völlig verschwand, und darauf mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther durch Erwärmen im Vakuum. 500 mg des zurückbleibenden farblosen Rückstandes wurden in wenig Hexan gelöst und durch eine Säule von 20 g Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) filtriert. Hexan eluierte, nach Abzug eines Nachlaufes von 20 mg, 300 mg Substanz, während sich die restlichen 180 mg erst mit Benzol ablösen liessen.

Einmaliges Umlösen des durch Hexan eluierten Produkts aus Äther-Methanol ergab 250 mg Krystalle, die bei etwa 215° unscharf schmolzen. Dieselben chromatographierte man ein zweites Mal (9,5 g Aluminiumoxyd) wobei Hexan eine Hauptfraktion von 180 mg sowie 20 mg Nachlauf ablöste, während Benzol noch 45 mg Substanz eluierte. Die Hauptfraktion liess sich leicht aus Äther-Methanol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt stieg dabei langsam auf 231—234°, war aber noch nicht konstant. Die Substanz ist möglicherweise nicht ganz einheitlich. Mit Tetranitromethan gibt sie eine starke Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = -54^\circ \quad (c = 1,0 \text{ in Chloroform})$$

3,703; 4,093 mg Subst. gaben 11,145; 12,29 mg CO₂ und 3,691; 4,04 mg H₂O
7,728 mg Subst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach *Viditz* 6,246 cm³ 0,0025-n. Colaminlösung.

$C_{32}H_{52}O_2$	Ber. C 81,99	H 11,18	COCH ₃ 9,17%
	Gef. „ 82,14; 81,94	„ 11,15; 11,05	„ 8,70%

Diese Substanz, die aus dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Jodid unter Jodwasserstoffabspaltung und Umlagerung entstanden ist, liess sich nicht katalytisch hydrieren.

Im Benzol-Eluat war ein schwefel- und jodhaltiges Gemisch enthalten.

Acetyl-dihydro-betulinsäure (VIb).

5 g Dihydro-betulin-monoacetat (IIb) wurden in 250 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 13,5 g Chromtrioxyd in 110 cm³ 75-proz. Essigsäure versetzt. Man liess unter zeitweiligem Umschütteln 48 Stunden stehen, versetzte hierauf mit 50 cm³ Methanol und erwärmte 10 Minuten auf 60°, um das nicht verbrauchte Oxydationsmittel zu zerstören. Die Lösung wurde nun in das gleiche Volumen 0,1-n. Salzsäure gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Man löste ihn in Äther und schüttelte diese Lösung nacheinander mit 2-n. Salzsäure, Wasser und 2-n. Sodalösung, um die Hauptmenge der Chromverbindungen zu entfernen. Beim Ausziehen mit eiskalter Natronlauge bildete sich das schwerlösliche Salz der Acetyl-dihydro-betulinsäure, welches abfiltriert und mit Wasser und Äther gewaschen wurde. Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Natriumsalz in der nötigen Menge heissem Alkohol gelöst; die heisse Lösung versetzte man bis zur kongosauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser, bis eine deutliche Trübung eintrat. Beim Erkalten krystallisierte die Säure in Nadelchen aus. Sie wurde durch Umlösen aus Aceton-Petroläther oder aus Aceton gereinigt und schmolz bei 311—312,5°.

$$[\alpha]_D = -11,3^{\circ} \quad (c = 1,5 \text{ in Chloroform})$$

Präp. a: 4,043 mg Subst. gaben 11,39 mg CO ₂ und 3,76 mg H ₂ O		
Präp. b: 3,617 mg Subst. gaben 10,178 mg CO ₂ und 3,394 mg H ₂ O		
C ₃₂ H ₅₂ O ₄	Ber. C 76,75	H 10,47%
	Gef. „ 76,88; 76,79	„ 10,41; 10,50%

Die Ausbeute betrug 50—60%. Der Neutralkörper, welcher nach dem Ausziehen der Säure im Äther zurückblieb, war kein unverändertes Ausgangsmaterial. Er wurde noch nicht näher untersucht.

Speziell zur Aufarbeitung grösserer Mengen des Oxydationsprodukts, wobei das Natriumsalz der Acetyl-dihydro-betulinsäure nicht immer in gut filtrierbarer Form erhalten wird, eignete sich eine chromatographische Trennung besser. Man löste in Benzol und filtrierte durch die 30-fache Menge¹⁾ Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*). Benzol und Äther lösen die neutralen Bestandteile ab, während die Acetyl-dihydro-betulinsäure erst von Methanol eluiert wird. Zur Reinigung fällt man sie gleichfalls zuerst aus verdünntem, angesäuertem Alkohol um und geht dann weiter wie oben angegeben vor.

Methylester. Man liess in Äther gelöste Acetyl-dihydro-betulinsäure mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanlösung 15 Stunden bei 0° stehen und arbeitete wie üblich auf. Umkrystallisieren aus Acetanhydrid lieferte den reinen Ester, der bei 238,5—239° schmilzt. Die Mischung mit einem gleichschmelzenden Präparat, das durch katalytische Hydrierung der Acetyl-betulinsäure und nachfolgende Veresterung bereitet worden war²⁾, ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$$[\alpha]_D = -12,5^{\circ} \quad (c = 0,98 \text{ in Chloroform})$$

3,751 mg Subst. gaben 10,572 mg CO ₂ und 3,491 mg H ₂ O		
C ₃₃ H ₅₄ O ₄	Ber. C 76,99	H 10,57%
	Gef. „ 76,92	„ 10,42%

Dihydro-betulinsäure (VIa).

2 g Acetyl-dihydro-betulinsäure wurden 2 Stunden mit 50 cm³ 1-n. methanolischer Kalilauge am Wasserbad gekocht. Die rohe Säure, die durch Ausfällen mit 50 cm³ 2-n. Salzsäure, Absaugen und Waschen mit Wasser erhalten wurde, gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln, die bei 323—324° schmelzen.

$$[\alpha]_D = -28,2^{\circ} \quad (c = 0,8 \text{ in Dioxan})$$

4,012 mg Subst. gaben 11,55 mg CO ₂ und 3,97 mg H ₂ O		
C ₃₀ H ₅₀ O ₃	Ber. C 78,55	H 10,99%
	Gef. „ 78,56	„ 11,07%

Methylester. Umsetzung einer ätherischen Lösung von Dihydro-betulinsäure mit Diazomethan und nachfolgendes Krystallisieren aus Methanol lieferte den Ester, der bei 234° sintert und bei 239° klar schmilzt. Die Mischung mit dem Methylester der Acetyl-dihydro-betulinsäure vom Smp. 238,5—239° schmolz unterhalb 210°.

$$[\alpha]_D = -18,9^{\circ} \quad (c = 0,51 \text{ in Chloroform})$$

3,800 mg Subst. gaben 10,963 mg CO ₂ und 3,765 mg H ₂ O		
C ₃₁ H ₅₂ O ₃	Ber. C 78,76	H 11,09%
	Gef. „ 78,73	„ 11,09%

¹⁾ Wahrscheinlich genügt schon die 10-fache Menge.

²⁾ *Ruzicka, Lamberton und Christie, Helv. 21, 1707 (1938).*

Dihydro-betulonsäure (IV). Die Dihydro-betulinsäure lässt sich in Eisessiglösung mit 1 Mol Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur glatt oxydieren. Aus dem rohen Oxydationsprodukt wurde die Ketsäure als Semicarbazon isoliert. Letzteres war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem Semicarbazon der Dihydro-betulonsäure¹⁾. In gleicher Weise konnte die aus dem Semicarbazon regenerierte Ketsäure mit der Dihydro-betulonsäure identifiziert werden.

C. Abbau im Ringe A der Dihydro-betulonsäure.

Bereitung der Tricarbonsäure VIII und der A-nor-Dihydro-betulonsäure (IX).

Es wurde in der Hauptsache nach den alten Angaben²⁾ gearbeitet. Die Tricarbonsäure zeigt in Übereinstimmung mit der früheren Mitteilung den Smp. 276—277°, $[\alpha]_D = -8,4^\circ$ ($c = 0,8$ in absolutem Feinsprit). Zur Cyclisierung wurde die frühere¹⁾ Vorschrift wie folgt abgeändert:

Wenn man die Trisäure VIII im guten Hochvakuum zum Schmelzen erhitzt und dann die Temperatur bis auf 320° steigert, sublimiert ein grosser Teil der Säure, ohne die Umwandlung in die Ketsäure (IX) erlitten zu haben. Eine quantitative Umwandlung dagegen konnte erzielt werden, wenn man bei 11 mm und 270° Badtemperatur arbeitete. Das Sublimat war schneeweiss. Die derben Nadeln schmolzen bei 258—259°.

$$[\alpha]_D = +86,3^\circ \quad (c = 0,6 \text{ in Chloroform})$$

$$\text{Methylester: } [\alpha]_D = +84,6^\circ \quad (c = 1,2 \text{ in Chloroform})$$

Oxydation von A-nor-Dihydro-betulonsäure-methylester (Ester von IX) mit Selendioxyd.

250 mg Substanz wurden in 15 cm³ gereinigtem Dioxan³⁾ gelöst und mit 1 g sublimiertem Selendioxyd 16 Stunden im Einschlussrohr auf 200° erhitzt. Dann wurde vom Selen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Öl wurde in 150 cm³ Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers konnte das zurückbleibende gelbe Öl durch Anreiben mit kaltem Essigester zur Krystallisation gebracht werden. Nach einmaligem Umlösen aus Essigester-Alkohol waren die Krystalle (210 mg) noch nicht farblos und wurden daher im Hochvakuum bei 180—210° Blocktemperatur sublimiert. Oberhalb des schneeweissen Sublimats schlägt sich das leichter flüchtige Selen als roter Kranz nieder. Das Sublimationsrohr wurde nun an der Berührungsstelle der beiden Schichten durchgeschnitten und die Substanz aus Essigester-Alkohol umgelöst. Die

¹⁾ Ruzicka und Frame, Helv. **17**, 436 (1934).

²⁾ Helv. **19**, 513ff. (1936).

³⁾ Hess und Frahm, B. **71**, 2629 (1938).

weissen Nadelchen schmelzen bei 269—270⁰ und sind in Dioxan und Essigester leicht löslich. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

$[\alpha]_D = +42,5^0$ ($c = 0,9$ in Chloroform)		
3,711 mg Subst.	gaben	10,069 mg CO ₂ und 3,152 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₆ O ₅	Ber.	C 74,03 H 9,53%
	Gef. „	74,05 .. 9,49%

Es liegt das Anhydrid des Trisäure-monomethylesters (Ester von X) vor.

Oxydation von A-nor-Dihydro-betulonsäure (IX) mit Selendioxyd.

500 mg Säure wurden in 25 cm³ gereinigtem Dioxan gelöst und mit 2 g Selendioxyd 16 Stunden auf 200⁰ erhitzt. Dann wurde wie im vorigen Abschnitt aufgearbeitet. Die erhaltenen 440 mg Krystalle schmolzen bei 310—311⁰. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,958 mg Subst. gaben 10,671 mg CO ₂ und 3,262 mg H ₂ O		
C ₂₉ H ₄₄ O ₅	Ber.	C 73,69 H 9,38%
	Gef. „	73,58 .. 9,22%

Es liegt das Anhydrid der Trisäure (X) vor.

Veresterung. 10 mg dieses Anhydrids wurden in ätherischer Lösung auf übliche Weise mit Diazomethan verestert. Das erhaltene Produkt schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol bei 267—269⁰. Die Mischung mit dem oben beschriebenen Präparat, das durch Oxydation des A-nor-Dihydro-betulonsäure-methylesters bereitet wurde, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Verseifung des Anhydrids. 200 mg Substanz wurden in 40 cm³ methanolischer 2-n. Kalilauge gelöst und 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde im Vakuum zur Hälfte verdampft und mit 50 cm³ verdünnter Salzsäure gefällt. Der flockige Niederschlag wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man die Trisäure als weisses Pulver, das sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel krystallisieren liess. Nach mehrmaligem Umfällen aus Äther-Pentan zeigt die Substanz bei der Schmelzpunktsbestimmung (in offener Kapillare) nach vorangehender schwacher Sinterung einen ersten Schmelzpunkt bei 260⁰ (unter Gasentwicklung). Beim weiteren Erhitzen erstarrt die Masse wieder und schmilzt ein zweites Mal bei 305—308⁰ (dem Schmelzpunkt des Anhydrids).

Kochen der Trisäure mit Acetanhydrid. 10 mg der amorphen Trisäure wurden mit 5 cm³ Acetanhydrid 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Aufarbeiten zeigten die erhaltenen Krystalle keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Anhydrid vom Smp. 310—311⁰, das durch Oxydation der A-nor-Dihydro-betulonsäure mit Selendioxyd bereitet war.

Veresterung der Trisäure. Da die Trisäure nicht krystallin erhalten werden konnte, wurden 120 mg mit Diazomethan verestert.

Aufgearbeitet wurde wie üblich. Nach langem Stehen bildeten sich aus verdünntem Methanol zentrisch angeordnete Nadelchen. Es wurde filtriert und auf Ton abgepresst. Nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Methanol und 60-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° war die Substanz analysenrein. Sie schmilzt scharf bei 123—124°.

$$[\alpha]_D = 0^\circ \quad (c = 0,6 \text{ in Chloroform})$$

3,495 mg Subst. gaben 9,23 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O

2,362 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung (es wurde 4—5 Stunden auf 130° erhitzt¹⁾) 3,965 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₃₂ H ₅₂ O ₆	Ber. C 72,14	H 9,84	3 OCH ₃	17,48%
	Gef. „ 72,07	„ 9,77	3 „	17,36%

Es liegt also der Trimethylester vor.

Die Analysen sind in unserem mikrochemischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

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

66. Zur Kenntnis der Triterpene.

(60. Mitteilung²⁾).

Oxydationen an den Alkoholgruppen des Betulins

von **L. Ruzicka** und **Ed. Rey**.

(2. IV. 41.)

Bei den meisten bisher am Betulin durchgeführten Oxydationsreaktionen wurden Produkte isoliert, die durch Angriff an der Doppelbindung entstanden waren. In dieser Arbeit beschreiben wir einige neue Umwandlungsprodukte des Betulins, welche bei der Oxydation der Alkoholgruppen nach verschiedenen Methoden entstehen, wobei aber die Doppelbindung erhalten bleibt.

Zu diesem Zwecke haben wir das Betulin (I) zunächst einer Dehydrierung mit Kupferpulver bei 300° unterzogen³⁾. Dabei wird das primäre Hydroxyl zur Aldehydgruppe und das sekundäre zur Keto-Gruppe oxydiert; die Doppelbindung bleibt in der Hauptsache unversehrt. Im so erhaltenen, gut krystallisierenden Betulon-aldehyd (Lupen-2-on-ol) (II) konnte die Anwesenheit der Keto- und der Aldehydgruppe durch die Bildung eines Dioxims nachgewiesen werden. Durch Reduktion des Betulon-aldehyds nach der Methode von *Wolff-Kishner* erhielt man erwartungsgemäss das schon bekannte α -Lupen (III).

¹⁾ Vgl. *M. Furter*, *Helv.* **21**, 1151 (1938): Beiträge zur Mikro-Zeisel-Reaktion (III).

²⁾ 59. Mitt. *Helv.* **24**, 515 (1941).

³⁾ Vgl. zur Methodik *Helv.* **24**, 515 (1941).