5-Acetyl-amino-thiazol (VII).

1 g Thiazol-5-carbonsäure-azid wird mit einer Mischung von 6 cm³ Eisessig und 30 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und am Rückfluss 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Man entfernt sodann die flüssigen Anteile des Reaktionsgemisches durch Eindampfen im Vakuum. Der Rückstand wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt und dann zur Entfernung des nicht umgesetzten Azids ausgeäthert. Die alkalische Lösung wird wiederum im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand einer sorgfältigen Sublimation bei 175° Badtemperatur und 14 mm unterworfen. Das 5-Acetylamino-thiazol sublimiert hierbei in farblosen Blättchen, welche nach Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Petroläther bei 159—160° schmelzen. Ausbeute ca. 150 mg.

1,731 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N_2 (28°, 741 mm)

$C_5H_6ON_2S$ Ber. N 19,70 Gef. N 19,80%

Der Mischschmelzpunkt mit einem nach *Hellsing* aus Chrysean gewonnenen Präparat (II) vom Smp. 159—160° lag bei 158—159°.

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikrochemischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

---

233. Zur Kenntnis der Triterpene.

(118. Mitteilung[1]))

Herstellung der epimeren Lupanole-4 und des epi-Lupanols-2

von **O. Jeger, M. Montavon, R. Nowak** und **L. Ruzicka.**

(10. IX. 47.)

Für Abbauversuche im Ringe A des Lupeols wurden Derivate mit einer Hydroxyl- oder Oxogruppe am Kohlenstoffatom 4 benötigt. Zur Herstellung solcher, bisher nicht bekannter Verbindungen, haben wir den folgenden Weg eingeschlagen.

Das leicht zugängliche Lupanol-benzoat (I) spaltet beim kurzen Erhitzen auf 330° Benzoesäure ab unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{30}H_{50}$ (II). Dieses Produkt ist isomer mit γ-Lupen, das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lupanol unter Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüstes entsteht[2]). Der Kohlenwasserstoff II lässt sich leicht zum α-Lupan (III) hydrieren, welches vor einiger Zeit durch Reduktion von Lupanon (IV) nach *Wolff-Kishner* bereitet wurde[3]). Da bei der letzten Reaktion erfahrungsgemäss keine Umlagerungen des Kohlenstoffgerüstes stattfinden, so ist im Kohlenwasserstoff II das unveränderte Skelett des Lupanols sichergestellt.

[1]) 117. Mitt. Helv. **30**, 1859 (1947).

[2]) *L. Ruzicka, O. Jeger* und *W. Huber*, Helv. **28**, 942 (1945); *I. M. Heilbron, T. Kennedy* und *F. S. Spring*, Soc. **1938**, 329.

[3]) *J. M. Heilbron, T. Kennedy* und *F. S. Spring*, Soc. **1938**, 329.

Der Beweis für die Lage der Doppelbindung in II liess sich auf folgendem Wege erbringen. Bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure entsteht ein Oxyd $C_{30}H_{50}O$, das bei der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure ein Bromhydrin $C_{30}H_{51}OBr$ liefert. Durch Reduktion des letzteren mit *Raney*-Nickel enstand eine mit Lupanol isomere Verbindung $C_{30}H_{52}O$ (V). Es liess sich zeigen, dass in V das noch unbekannte epi-Lupanol[1]) vorliegt, welches wir zum Vergleich auf folgendem direkten Wege bereiteten. Das durch Oxydation des Lupanols mit Chromsäure erhältliche Lupanon reduzierten wir mit Aluminiumisopropylat nach *Meerwein-Ponndorf* zum Gemisch der epimeren Alkohole, welches sich chromatographisch in Lupanol und epi-Lupanol trennen liess.

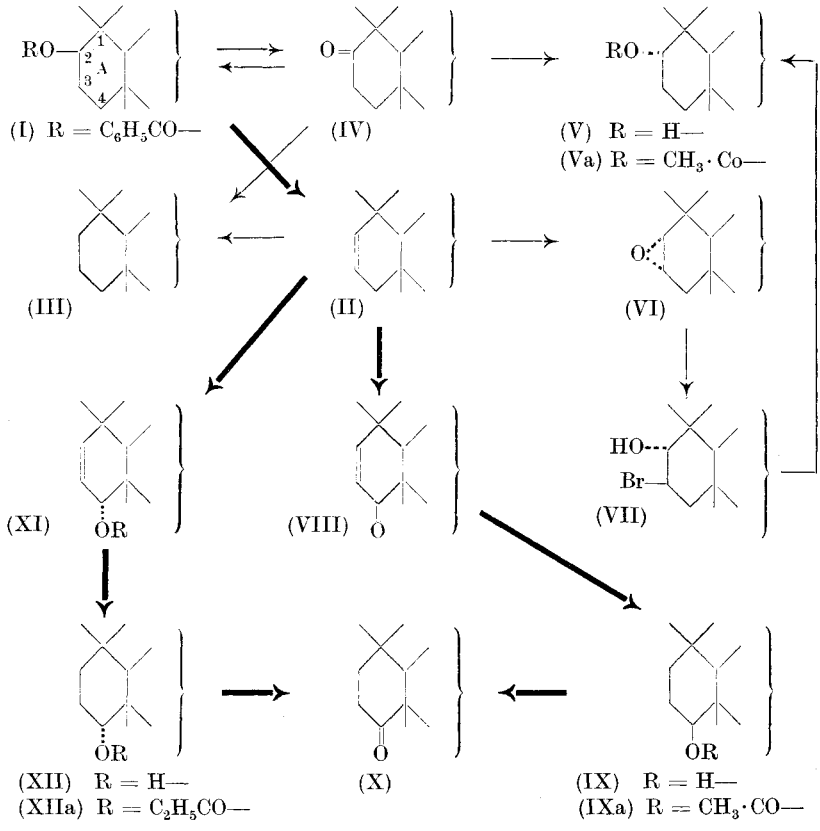
Dadurch ist die Lage der Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs II zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 festgelegt; dem Oxyd des Δ^2-Lupens kommt dann die Teilformel VI zu und im Bromhydrin liegt das 2-epi-Oxy-3-brom-lupan (VII) vor.

Durch Umsetzung mit Selendioxyd in Dioxan bei 200° kann aus Δ^2-Lupen ein α,β-ungesättigtes Keton hergestellt werden, welches ebenfalls, aber in schlechterer Ausbeute, bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht. Wir konnten uns überzeugen, dass in dem Oxydationsprodukt, welchem offenbar die Formel VIII zukommt, das unveränderte Kohlenstoff-Gerüst des Lupeols vorliegt; das α,β-ungesättigte Keton liefert nämlich bei der katalytischen Hydrierung als Hauptprodukt das α-Lupan (III). Bei der Hydrierung unter milderen Bedingungen entsteht neben wenig α-Lupan das gesuchte Lupanol-4 (IX). Das Hydroxyl in IX erweist sich als sehr reaktionsträge; es kann nämlich erst in der Wärme mit Acetanhydrid-Pyridin zum Acetat IXa verestert werden. Durch vorsichtige Behandlung mit Chromsäure wird IX zum Lupanon-4 (X) oxydiert.

Das epimere Lupanol-4 liess sich auf folgendem Wege gewinnen. Bei der Oxydation des Δ^2-Lupens mit Selendioxyd in Propionsäure-Lösung bildet sich eine ungesättigte Verbindung $C_{33}H_{54}O_2$, in der sehr wahrscheinlich der Propionsäure-ester XI vorliegt. Durch Hydrierung mit Platindioxyd-Katalysator entsteht daraus der gesättigte Ester XIIa, der alkalisch zu XII verseift wurde. Die so gewonnene Verbindung $C_{30}H_{52}O$ ist mit Lupanol-4 (IX) epimer, da sie bei der Oxydation mit Chromsäure das Keton X liefert.

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

[1]) Auf die relative Lage der Hydroxyle bei den epimeren Paaren der 2- und 4-Lupanole in bezug auf die anderen Asymmetriezentren werden wir in späteren Abhandlungen zurückkommen.



Experimenteller Teil[1]).

Thermische Zersetzung von Lupanol-benzoat (I)[2]).

2 Ansätze zu je 500 mg Lupanol-benzoat werden bei Atmosphärendruck 30 Minuten auf 320—330° erhitzt (gemessen im Metallbad). Zur Verseifung des nicht zersetzten Benzoats wird hierauf mit 100 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluss gekocht, das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. 400 cm³ Petroläther eluieren 720 mg Substanz, die aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert werden: farblose Blättchen vom Smp. 192—193°, die mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung geben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 160° Blocktemperatur sublimiert.

3,729 mg Subst. gaben 11,973 mg CO_2 und 4,119 mg H_2O

$C_{30}H_{50}$ Ber. C 87,73 H 12,27%
Gef. „ 87,62 „ 12,36%

$[\alpha]_D = +13{,}9°$ (c = 0,98)

Es liegt Δ^2-Lupen (II) vor.

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

[2]) Soc. **1938**, 329.

Hydrierung. 80 mg Δ^2-Lupen werden in 45 cm³ Eisessig heiss gelöst und mit 15 mg Platindioxyd-Katalysator bei ca. 80° 20 Stunden hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Platin wird auf 10 cm³ eingeengt und erkalten gelassen. Die dabei abgeschiedene Substanz wird mehrmals aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert; feine Nadeln vom Smp. 188°, die eine negative Farbreaktion mit Tetranitromethan zeigen; der Mischschmelzpunkt mit Δ^2-Lupen zeigt eine deutliche Erniedrigung, während mit einem aus Lupanon nach *Wolff-Kishner* bereiteten Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung eintritt. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,668 mg Subst. gaben 11,736 mg CO_2 und 4,138 mg H_2O

$C_{30}H_{52}$ Ber. C 87,30 H 12,70%

Gef. „ 87,31 „ 12,62%

$[\alpha]_D = -4^0$ (c = 1,182)

Es liegt das bereits von *Heilbron, Kennedy* und *Spring*[1]) beschriebene α-Lupan (III) vor.

Oxydation von Δ^2-Lupen (II) mit Phthalmonopersäure.

1,12 g Substanz vom Smp. 190° werden in 10 cm³ Chloroform gelöst und mit 50 cm³ einer 4,28-n. ätherischen Phthalmonopersäure-Lösung versetzt. Nach einer Woche zeigt die Titration einer Probe die Aufnahme von 0,93 Atomen Sauerstoff an. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. 500 cm³ Petroläther eluieren 730 mg einer aus Chloroform-Methanol in Blättchen vom Smp. 215—216,5° krystallisierenden Substanz, die gegen Tetranitromethan gesättigt ist. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 2 Tage bei 110° getrocknet.

3,658 mg Subst. gaben 11,319 mg CO_2 und 3,882 mg H_2O

$C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,44 „ 11,88%

$[\alpha]_D = -11,5^0$ (c = 0,992)

Es liegt das 2,3-Oxido-lupan (VI) vor.

Umsetzung von 2,3-Oxido-lupan (VI) mit Bromwasserstoff.

200 mg Substanz werden in 3 cm³ Chloroform gelöst, mit 3 cm³ einer 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 30 Minuten stehen gelassen. Die Lösung wird dann mit viel Äther verdünnt und erschöpfend mit Wasser gewaschen. Aus Chloroform-Methanol erhält man lange Nadeln, die bei 126—132° sintern und erst bei 178—180° schmelzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 24 Stunden bei 85° getrocknet.

3,752 mg Subst. gaben 9,712 mg CO_2 und 3,307 mg H_2O

$C_{30}H_{51}OBr$ Ber. C 70,98 H 10,13%

Gef. „ 70,64 „ 9,86%

$[\alpha]_D = +39,5^0$ (c = 1,302)

Es liegt das epi-2-Oxy-3-brom-lupan (VII) vor.

Katalytische Hydrierung des epi-2-Oxy-3-brom-lupans (VII).

100 mg Substanz werden in 30 cm³ Feinsprit und 8 cm³ Dioxan gelöst und 16 Stunden in Wasserstoff-Atmosphäre mit einem Nickel-Katalysator, hergestellt aus 2 g *Raney*-Nickel, hydriert. Nach dieser Zeit wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingedampft, das amorphe Reaktionsprodukt acetyliert und in Petroläther-Lösung durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Das so gewonnene Öl krystallisiert aus Methylenchlorid-Aceton in Nadeln vom Smp. 144—146°. Die Misch-

probe mit epi-Lupanol-acetat (Va) zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das Analysenpräparat wurde 2 Tage bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,634 mg Subst. gaben 10,866 mg CO_2 und 3,737 mg H_2O

$C_{32}H_{54}O_2$ Ber. C 81,64 H 11,56%
Gef. „ 81,60 „ 11,51%

$[\alpha]_D = -46{,}5^0$ (c = 1,100)

Reduktion von Lupanon (IV)[1]) nach *Meerwein-Ponndorf*.

1,1 g Substanz werden mit 6 g Aluminium-isopropylat in 100 cm³ absolutem Isopropylalkohol 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 35 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	150 cm³ Benzol	Spuren
2	100 cm³ Benzol-Äther (1:1)	70 mg amorph
3—6	600 cm³ Benzol-Äther (1:1)	480 mg amorph
7	450 cm³ Benzol-Äther (1:1)	140 mg amorph
8	400 cm³ Benzol-Äther (1:1)	240 mg Kryst. Smp. 195—199°

Die Fraktionen 2—7 werden einzeln mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Die Acetate der Fraktionen 3—6 schmelzen bei 144—147° und werden aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert: 340 mg verfilzte Nadeln vom Smp. 145—147°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant bleibt. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° 20 Stunden getrocknet und das Analysenpräparat vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,781 mg Subst. gaben 11,278 mg CO_2 und 3,839 mg H_2O

$C_{32}H_{54}O_2$ Ber. C 81,63 H 11,56%
Gef. „ 81,40 „ 11,36%

$[\alpha]_D = -48{,}6^0$ (c = 1,11)

Es liegt epi-Lupanol-acetat (Va) vor.

Das Acetat der Fraktion 2, Smp. 120—130°, ist mit Ausgangsmaterial verunreinigtes epi-Lupanol-acetat.

Das Acetat der Fraktion 7 schmilzt unscharf bei 165—200°: Gemisch von Lupanol-acetat und epi-Lupanol-acetat.

Fraktion 8 ist nach dem Schmelzpunkt (195—199°) fast reines Lupanol.

Verseifung. 250 mg epi-Lupanol-acetat (Va) werden mit 25 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge 1½ Stunden gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man epi-Lupanol als harziges Produkt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Herstellung von Δ^2-Lupenon-4 (VIII).

a) Durch Oxydation von Δ^2-Lupen (II) mit Chromtrioxyd. 250 mg Δ^2-Lupen werden in 90 cm³ Eisessig warm gelöst und mit 250 mg Chromtrioxyd, gelöst in 1 cm³ Wasser und 5 cm³ Eisessig, 20 Minuten auf dem Wasserbad oxydiert. Nach Aufarbeitung erhält man 200 mg Neutralprodukte, die in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 7 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert werden. 40 cm³ Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) eluieren 90 mg einer in Tafeln vom Smp. 188—189° krystallisierenden Substanz, die bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial eine

[1]) Soc. **1938**, 329.

schwache Schmelzpunktserniedrigung aufweist. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,655 mg Subst. gaben 11,332 mg CO_2 und 3,685 mg H_2O

$C_{30}H_{48}O$ Ber. C 84,84 H 11,39%
Gef. „ 84,61 „ 11,27%

$[\alpha]_D = +40^0$ (c = 1,273)

b) Durch Oxydation von Δ^2-Lupen (II) mit Selendioxyd. 400 mg Substanz werden mit 400 mg Selendioxyd in 30 cm³ Dioxan 6 Stunden bei 160° im Einschlussrohr erhitzt. Es wurde dann vom Selen abfiltriert, die Lösung mit Äther verdünnt und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Man erhielt so 410 mg neutrales Produkt, das durch eine Säule aus 12 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert wurde. 500 cm³ Benzol eluieren 300 mg Substanz, die eine negative Farbreaktion mit Tetranitromethan geben. Aus Methylenchlorid-Methanol erhält man Tafeln vom Smp. 190—191°, die mit dem durch Oxydation von II mit Chromsäure gewonnenen Präparat identisch sind. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

3,628 mg Subst. gaben 11,269 mg CO_2 und 3,664 mg H_2O

$C_{30}H_{48}O$ Ber. C 84,84 H 11,39%
Gef. „ 84,77 „ 11,30%

$[\alpha]_D = +45{,}9^0$ (c = 1,089)

Katalytische Hydrierung von Δ^2-Lupenon-4 (VIII) zu Lupanol-4 (IX).

100 mg Substanz werden in 20 cm³ Dioxan und 25 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 mg Platindioxyd-Katalysator bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme hydriert (2 Mol). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. 50 cm³ Petroläther eluieren 10 mg bei 188° schmelzende Nadeln, die eine spez, Drehung von $[\alpha]_D = -7{,}5^0$ (c = 1,046) aufweisen. Die Substanz ist nach Schmelzpunkt. Mischprobe und Drehung mit dem α-Lupan (III) identisch.

Weitere 100 cm³ Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) eluieren 80 mg eines Produktes, das aus Chloroform-Methanol in verfilzten Nadeln krystallisiert. Smp. 222—223°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 190° Blocktemperatur sublimiert.

3,719 mg Subst. gaben 11,450 mg CO_2 und 4,084 mg H_2O

$C_{30}H_{52}O$ Ber. C 84,04 H 12,23%
Gef. „ 84,02 „ 12,30%

$[\alpha]_D = -29{,}5^0$ (c = 0,741)

Es liegt das Lupanol-4 (IX) vor.

Acetylierung. 150 mg Lupanol-4 werden mit 2 cm³ Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wird der ölige Rückstand durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. 200 cm³ Petroläther eluieren 50 mg Substanz, die beim Bespritzen mit Methanol zum Teil krystallisiert. 100 cm³ Petroläther-Benzol (1:1)-Mischung eluieren 70 mg eines öligen Produktes. Die Petroläther-Eluate werden mehrmals aus Methylenchlorid-Methanol umkrystallisiert, wobei Nadeln vom Smp. 170° erhalten werden, die eine negative Tetranitromethanprobe aufweisen. Zur Analyse wurde die Substanz während 3 Tage bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

3,530 mg Subst. gaben 10,544 mg CO_2 und 3,604 mg H_2O

$C_{32}H_{54}O_2$ Ber. C 81,64 H 11,56%
Gef. „ 81,50 „ 11,43%

$[\alpha]_D = -20^0$ (c =0,751)

Es liegt das Lupanol-4-acetat (IXa) vor.

Oxydation von Lupanol-4 (IX) zu Lupanon-4 (X).

57 mg Lupanol-4 werden in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 50 mg Chromtrioxyd, gelöst in 1 cm³ 90-proz. Essigsäure, versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird zur Zerstörung der überschüssigen Chromsäure Methanol zugegeben und wie üblich aufgearbeitet. Die neutralen Anteile der Oxydation werden aus Methylenchlorid-Methanol umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom Smp. 188—189°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,448 mg Subst. gaben 10,667 mg CO_2 und 3,647 mg H_2O

$C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81%
Gef. „ 84,43 „ 11,84%

$[\alpha]_D = +35^0$ (c = 0,935)

Es liegt das Lupanon-4 (X) vor.

Oxydation von Δ^2-Lupen (II) mit Selendioxyd in Propionsäure-Lösung

1 g Substanz wird in 40 cm³ Propionsäure warm gelöst, mit 1,5 g Selendioxyd versetzt und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem Chromatogramm mit 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) eluieren 300 cm³ Petroläther 670 mg Substanz. Weitere 200 cm³ Petroläther und 100 cm³ Petroläther-Benzol (1 :1)-Mischung eluieren noch 30 mg Nadeln. Die ersten Petroläther-Eluate krystallisieren aus Methylenchlorid-Methanol in langen Nadeln vom Smp. 149—150°. Zur Analyse wird im Hochvakuum bei 140° Blocktemperatur sublimiert.

3,730 mg Subst. gaben 11,214 mg CO_2 und 3,737 mg H_2O

$C_{33}H_{54}O_2$ Ber. C 82,10 H 11,28%
Gef. „ 82,05 „ 11,21%

$[\alpha]_D = +151^0$ (c = 1,061)

Es liegt die Verbindung XI vor.

Die schwerer eluierbaren Anteile schmolzen nach Umkrystallisieren aus Methylenchlorid-Methanol bei 173—175°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 165° Blocktemperatur sublimiert.

3,728 mg Subst. gaben 11,526 mg CO_2 und 3,935 mg H_2O

$C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81%
Gef. „ 84,37 „ 11,81%

$[\alpha]_D = +46{,}2^0$ (c = 0,736)

Katalytische Hydrierung. 80 mg Substanz werden in 5 cm³ Dioxan und 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 mg Platindioxyd-Katalysator hydriert. Es wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus Methylenchlorid-Methanol Krystalle vom Smp. 132—133°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 125° Blocktemperatur sublimiert.

4,030 mg Subst. gaben 12,090 mg CO_2 und 4,247 mg H_2O

$C_{33}H_{56}O_2$ Ber. C 81,75 H 11,64%
Gef. „ 81,87 „ 11,79%

$[\alpha]_D = +23^0$ (c = 0,873)

Es liegt das epi-Lupanol-4-propionat (XIIa) vor.

Verseifung. 300 mg Substanz werden in 5 cm³ Benzol gelöst, mit 15 cm³ 15-proz. äthanolischer Kalilauge versetzt und 3 Stunden am Rückfluss gekocht. (Die Substanz blieb nach 2-stündigem Kochen mit einer 5-proz. Kalilauge unverändert.) Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt in Petroläther gelöst und durch eine Säule von 13 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. 100 cm³ Petroläther-Benzol-

Mischung (1:1) eluieren 90 mg Ausgangsmaterial. 400 cm³ Benzol-Äther-Mischung (1:1) eluieren 160 mg einer aus Methylenchlorid-Methanol in Nadeln krystallisierenden Substanz. Smp. 212—213°.

Zur Analyse wird das Produkt im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,713 mg Subst. gaben 11,413 mg CO_2 und 4,085 mg H_2O

$C_{30}H_{52}O$ Ber. C 84,04 H 12,23%

Gef. „ 83,88 „ 12,31%

$[\alpha]_D = +38^0$ (c = 1,450)

Es liegt das epi-Lupanol-4 (XII) vor.

Oxydation von epi-Lupanol-4 (XII) zu Lupanon-4 (X).

90 mg epi-Lupanol-4 werden in 3 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 180 mg Chromtrioxyd, gelöst in 5 cm³ 90-proz. Essigsäure, versetzt und 40 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 90 mg neutrales Produkt, das durch eine Säule von 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert wird. 50 cm³ Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) eluieren 90 mg Substanz, die aus Methylenchlorid-Methanol umkrystallisiert werden. Prismatische Nadeln vom Smp. 186—187°.

Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 175° Blocktemperatur sublimiert.

3,696 mg Subst. gaben 11,448 mg CO_2 und 3,946 mg H_2O

$C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,53 „ 11,95%

$[\alpha]_D = +37^0$ (c = 0,914)

Es liegt nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung das Lupanon-4 (X) vor.

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

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

---

234. Über Steroide.

72. Mitteilung[1])

Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette XI[2]). Weitere Versuche zum Abbau der Seitenkette der 3β-Oxy-allo-cholansäure

von **P. Wieland** und **K. Miescher.**

(10. IX. 47.)

In einer früheren Arbeit[3]) wurde die Gewinnung von Δ^{23}-3β-Acetoxy-24,24-diphenyl-allo-cholen (I) aus 3β-Oxy-allo-cholansäure und seine Überführung mit N-Brom-succinimid unter Belichtung in das unbeständige Allylbromid II und anschliessend in $\Delta^{20;23}$-3β-Acetoxy-24,24-diphenyl-allo-choladien (III) beschrieben. Wir versuchten nun,

[1]) 71. Mitt. siehe *G. Anner* und *K. Miescher*, Helv. **30**, 1422 (1947).

[2]) X. siehe *A. Wettstein* und *Ch. Meystre*, Helv. **30**, 1262 (1947).

[3]) *Ch. Meystre* und *K. Miescher*, Helv. **29**, 42 (1946).