

Zusammenfassung.

Durch Abbau des β -Amyrins (II) wurden zwei isomere Acetoxymethyläther $C_{22}H_{32}O_4$ (XVIII und XIX) hergestellt und mit Abbauprodukten des α -Amyrins (I) identifiziert. Dadurch ist die Identität der Konfiguration der Hydroxylgruppe und der Ringverknüpfungsstelle in 9 im α - und β -Amyrin bewiesen worden.

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

97. Zur Kenntnis der Triterpene.

149. Mitteilung¹⁾.

**Überführung von Betulin und Oleanolsäure in isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{48}$.
Hypothese über die Biosynthese pentacyclischer Triterpene**

von P. Dietrich und O. Jeger.

(21. III. 50.)

Im Zuge von Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung pentacyclischer Triterpene haben wir, ausgehend vom Triterpendiol Betulin (I)²⁾ und von der Oleanolsäure (II), isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{48}$ (IX, XXIV und XXV) hergestellt, welche für Abbaureaktionen in den Ringen D und E der oben angeführten Triterpenverbindungen verwendet werden können.

Nach den früheren Vorschriften wurde zunächst eine grössere Menge der Dihydro-betulonsäure (III) gewonnen³⁾ und diese durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* oder nach *Clemmensen* in die Betulansäure (IV)⁴⁾ übergeführt. Zur Bereitung dieser Säure in reinem Zustande erwies es sich als zweckmässig, zuerst den Methylester V herzustellen und zu reinigen und diesen nachfolgend alkalisch zu verseifen. Aus der Betulansäure haben wir das Chlorid VI hergestellt, daraus durch Erhitzen im Vakuum auf ca. 260° 1 Mol Chlorwasserstoff und 1 Mol Kohlenoxyd abgespalten und auf diesem Wege ein konstant bei 153–154° schmelzendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{29}H_{48}$ (VIII) hergestellt, das durch Kristallisation nicht getrennt werden

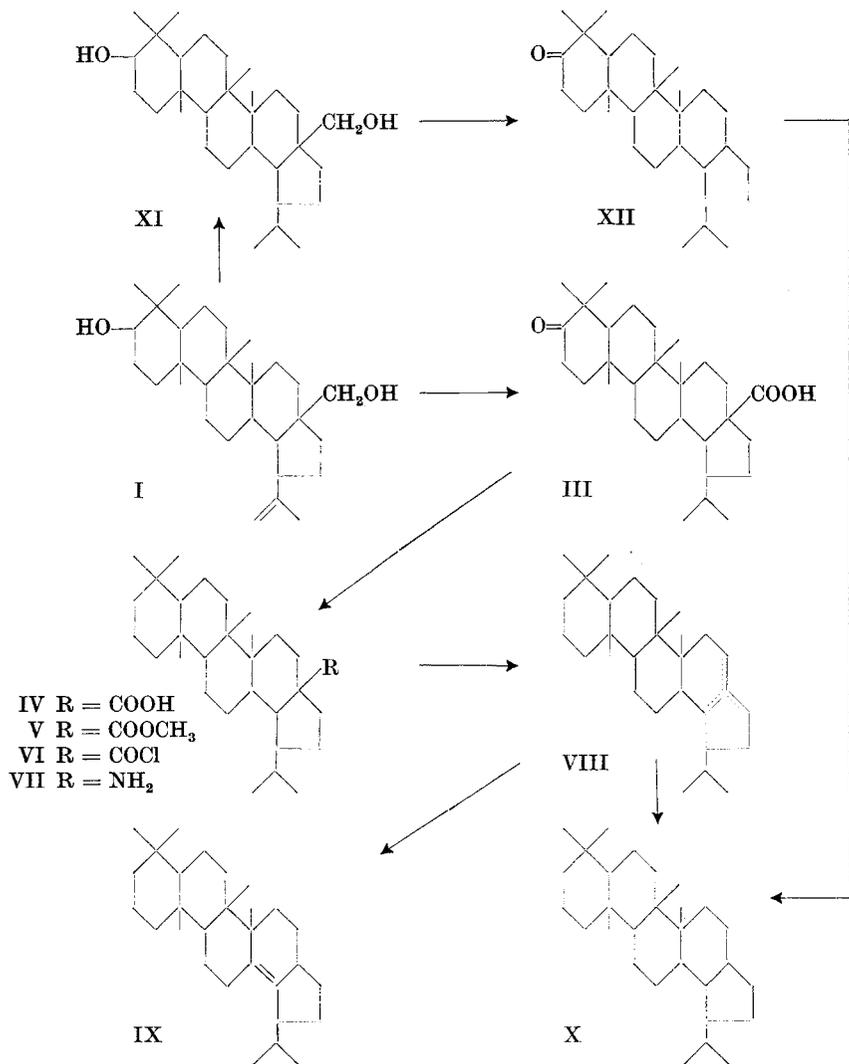
¹⁾ 148. Mitt., Helv. **33**, 700 (1950).

²⁾ Zur Konstitution des Betulins vgl. O. Jeger „Über die Konstitution der Triterpene“ in L. Zechmeisters Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. VI, Springer-Verlag, Wien (im Druck).

³⁾ L. Ruzicka, M. Brenner & Ed. Rey, Helv. **24**, 515 (1941).

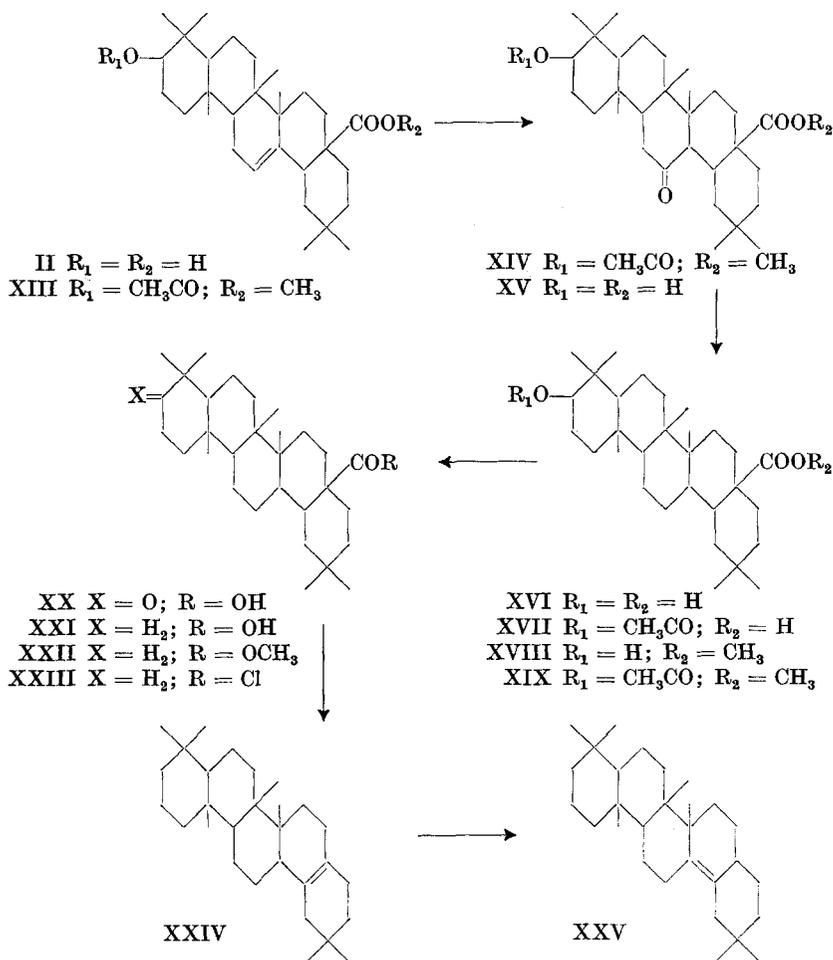
⁴⁾ P. Bilham, G. A. R. Kon & W. C. J. Ross, Soc. **1942**, 35.

konnte. Dieses Gemisch weist im IR. das in Figur A, Kurve 3 abgebildete Absorptionsspektrum auf¹⁾. Auf Grund dieses Spektrums ist anzunehmen, dass hier zu ca. je 50% ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe mit einer vollständig substituierten Doppelbindung und Kohlenwasserstoffe mit einer dreifach substituierten Doppelbindung vorliegen. Das gleiche Gemisch liess sich auch durch Abbau des Betulansäure-chlorids nach *Curtius* zum (in reiner Form nicht isolier-



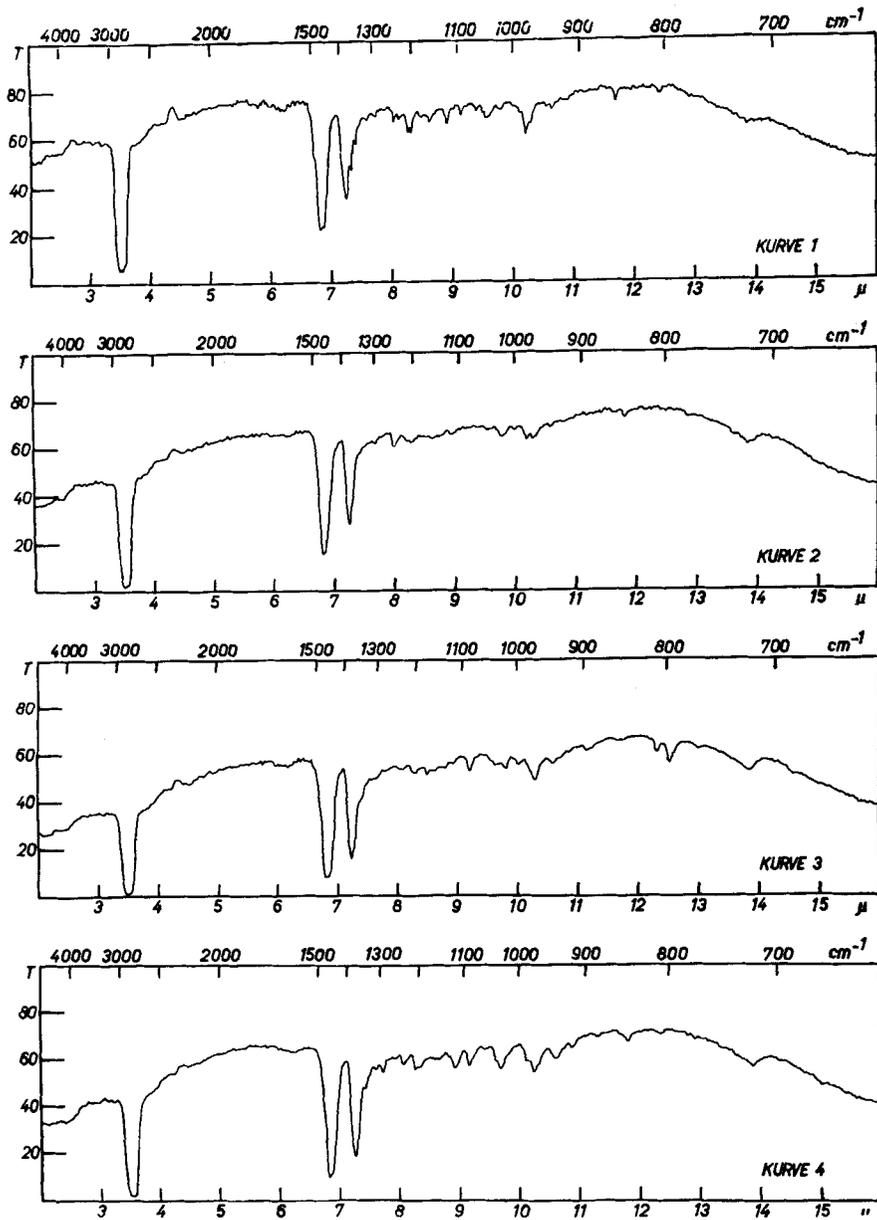
¹⁾ Herrn Dr. *Hs. H. Günthard* danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR.-Spektren. Die Spektren wurden auf einem *Baird*-Spektrographen in Nujol-Paste aufgenommen.

ten) Amin VII und Erhitzen der letzteren Verbindung in siedendem Eisessig herstellen.



Durch Kochen des Kohlenwasserstoffgemisches VIII in Eisessig-Schwefelsäure erhielten wir ein bei 188—189° schmelzendes einheitliches Präparat, worin an Hand des IR.-Absorptionsspektrums (Figur A, Kurve 4) die Doppelbindung vollständig substituiert ist (IX). Schliesslich wurde VIII katalytisch hydriert und dabei ein bei 159—160° schmelzender gesättigter Kohlenwasserstoff $\text{C}_{29}\text{H}_{50}$ (X) (oder Stereoisomere) erhalten. Dieses Hydrierungsprodukt weist die gleichen physikalischen Konstanten auf wie ein vor mehreren Jahren in unserem Laboratorium ausgehend von Dihydro-betulin (XI) über das nor-Lupanon (XII) hergestellter Kohlenwasserstoff¹⁾.

¹⁾ Ed. Rey, Zur Kenntnis von Betulin und Lupeol, Diss. ETH. Zürich, 1943, S. 38.



Figur A.

Kurve 1: Kohlenwasserstoff XXIV

Kurve 2: Kohlenwasserstoff XXV

Kurve 3: Kohlenwasserstoff VIII

Kurve 4: Kohlenwasserstoff IX

Beim Abbau der Oleanolsäure (II) haben wir den folgenden Weg gewählt. Ausgehend von Acetyl-oleanolsäure-methylester (XIII) lässt sich nach *L. Ruzicka & S. L. Cohen*¹⁾ durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung der 2-Acetoxy-12-oxo-oleanan-28-säure-methylester (XIV) herstellen. Durch Reduktion dieser Verbindung nach *Wolff-Kishner* entstand die gesättigte 2-Oxy-oleanan-28-säure (XVI), die über die 2-Oxo-oleanan-28-säure (XX) in die Oleanan-28-säure (XXI) umgewandelt wurde.

Zur Charakterisierung der Verbindungen XIV, XVI und XXI haben wir ihre Derivate XV, XVII, XVIII, XIX und XXII hergestellt.

Das Oleanan-28-säure-chlorid (XXIII) wurde nun bei gleichen Bedingungen wie das Betulansäure-chlorid thermisch zersetzt. Es entstand dabei ein anscheinend einheitlicher Kohlenwasserstoff, dem auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums (Figur A, Kurve 1) die Struktur XXIV zukommen könnte. Dieses Abbauprodukt wurde schliesslich mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt und lieferte so ein bei 216—218° schmelzendes Isomeres, das ebenfalls eine vollständig substituierte Doppelbindung aufweist (wohl XXV) (IR.-Absorptionsspektrum Figur A, Kurve 2).

Die isomeren pentacyclischen Triterpenalkohole α -Amyrin, β -Amyrin, Lupeol, Taraxasterol, ψ -Taraxasterol²⁾ und Germanicol kommen oft gemeinsam in veresterter oder freier Form in gleichen Pflanzenteilen oder pflanzlichen Ausscheidungsprodukten vor. Bei diesen Verbindungen, die an Hand von Abbaureaktionen eine weitgehende strukturelle und konfigurative Übereinstimmung in den Ringen A, B, C und D sowie in der Lage der im Ring A am Kohlenstoffatom 2 gebundenen Hydroxylgruppe aufweisen und sich sehr wahrscheinlich nur durch eine verschiedene Lage von 1—3 Kohlenstoffatomen im Ring E unterscheiden, kann folgende Hypothese der Biosynthese angenommen werden³⁾.

Ausgehend von einem bisher unbekanntem Präcursor der pentacyclischen Triterpene, dem vollständig gesättigten Diol 2,19-Dioxy-oleanan (XXVI), können sich die 6 angeführten Triterpenalkohole auf folgendem Wege ableiten. Von den 2 Hydroxylgruppen bei XXVI sollte diejenige am Kohlenstoffatom 19 sehr reaktionsträge sein und dürfte sich leicht abspalten lassen, ähnlich wie das analoge Hydroxyl der Siarasinolsäure⁴⁾. Je nach dem Verlauf der Stabilisierung des

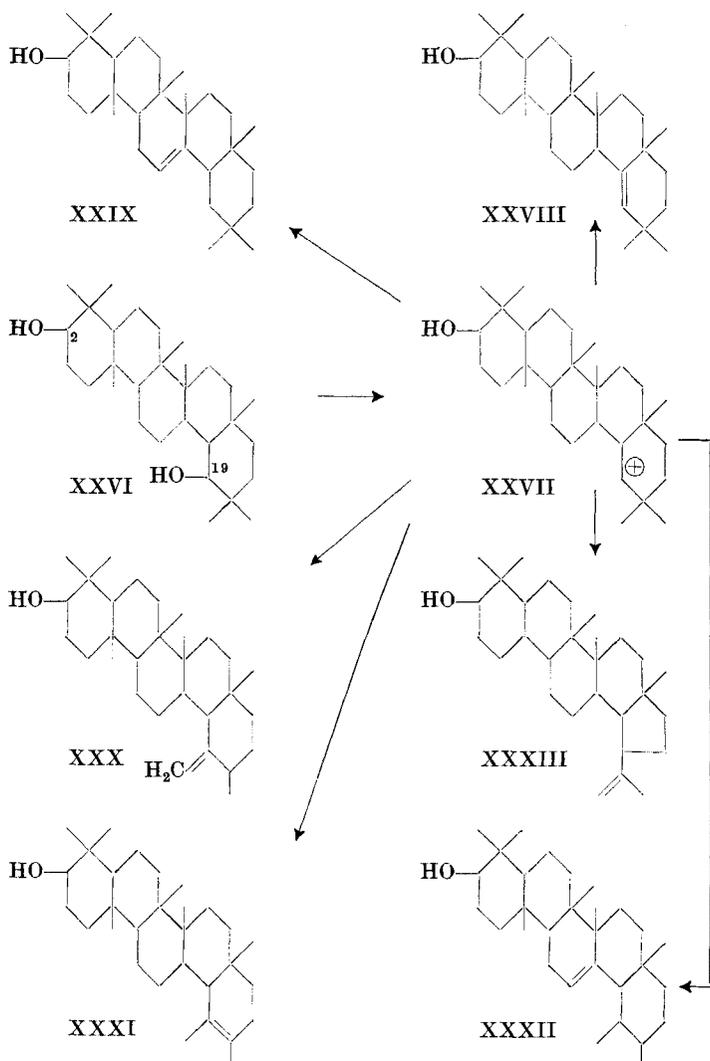
¹⁾ *Helv.* **20**, 804 (1937).

²⁾ Das ψ -Taraxasterol ist an Hand des Vergleiches seiner physikalischen Konstanten mit dem Heterolupeol identisch. Vgl. *G. Lardelli*, Über Triterpene mit dem Kohlenstoffgerüst des Heterolupans, Diss. ETH. Zürich 1949, S. 12.

³⁾ Erstmals von einem von uns (*O. Jeger*) am 1. Juni 1949 anlässlich eines Vortrages in der Zürcher Chemischen Gesellschaft zur Diskussion gestellt.

⁴⁾ *P. Bilham, G. A. R. Kon & W. C. J. Ross*, *Soc.* **1942**, 540; *L. Ruzicka, A. Grob, R. Egli & O. Jeger*, *Helv.* **26**, 1218 (1943).

Carboniumiones XXVII, die entweder ohne oder unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts verlaufen kann, sind dann die Verbindungen des β -Amyrintypus XXVIII und XXIX, des α -Amyrintypus XXX, XXXI und XXXII und des Lupeoltypus XXXIII zu erwarten. Die ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts entstehenden Isomeren XXVIII und XXIX stellen das Germanicol¹⁾ bzw. das β -Amyrin dar. Bei der Bildung der Verbindungen XXX, XXXI und XXXII ist die eine der beiden geminalen, am Kohlenstoffatom 20 gebundenen Methylgruppen in die Stellung 19 gewandert. In XXX und XXXI



¹⁾ Die Strukturformeln von XXVIII, XXX und XXXI sind provisorisch.

liegen die nahe verwandten Alkohole Taraxasterol und ψ -Taraxasterol vor¹⁾; in XXXII finden wir das α -Amyrin. Und wenn schliesslich die Stabilisierung des Carboniumionens XXVII unter Retropinakolinumlagerung und Ringverengerung stattfindet, entsteht das Lupeol (XXXIII). Wir sind zur Zeit mit der Überprüfung dieser Hypothese beschäftigt und möchten nur noch darauf hinweisen, dass die drei hier zur Diskussion gestellten Reaktionsmechanismen bei den bekannten und gut aufgeklärten Wasserabspaltungsreaktionen im Ring A der pentacyclischen Triterpene tatsächlich festgestellt werden konnten²⁾.

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

Experimenteller Teil³⁾.

A. Umsetzungen des Betulins.

Herstellung der Betulansäure (IV).

a) Durch Reduktion der Dihydro-betulonsäure (III)⁴⁾ nach *Wolff-Kishner*. 2,5 g Substanz löste man in 50 cm³ Methanol und erhitzte mit 2,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 2,5 cm³ Pyridin $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückfluss. Nach dem Erkalten schied sich das Semicarbazon aus. Dieses wurde abfiltriert und über Nach in einem Einschliessrohr mit 50 cm³ 5-proz. Natriumäthylat und 1 cm³ Hydrazinhydrat erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2,5 g Substanz, die in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert wurde. Den so hergestellten Methyl ester chromatographierte man anschliessend durch eine Säule aus 75 g Aluminiumoxyd (Akt. I). Mit 1,5 l Petroläther-Benzol-(3:1)-Gemisch liessen sich aus der Säule 2,14 g Substanz vom Smp. 163–165° eluieren. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol schmolz das Präparat konstant bei 167°. Zur Analyse wurde eine Probe davon im Hochvakuum bei 160° sublimiert.

3,706 mg Subst. gaben 11,050 mg CO₂ und 3,756 mg H₂O

C₃₁H₅₂O₂ Ber. C 81,52 H 11,48% Gef. C 81,37 H 11,34%

$[\alpha]_D = -14^\circ$ (c = 0,83)

Es liegt der Betulansäure-methylester (V) vor, der durch Verseifung mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge bei 170° die Betulansäure (IV) lieferte. Das Präparat war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit der unter b) hergestellten Betulansäure identisch.

b) Durch Reduktion nach *Clemmensen*. Nach der Vorschrift von *Bilham, Kon & Ross*⁵⁾ haben wir ausgehend von 1 g Dihydro-betulonsäure 0,95 g eines Reduktionsproduktes erhalten, welches nach Umlösen aus Äther-Aceton bei 292–295° schmolz. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 100° 2 Tage getrocknet.

3,618 mg Subst. gaben 10,779 mg CO₂ und 3,655 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,39 H 11,39% Gef. C 81,30 H 11,30%

$[\alpha]_D = -12^\circ$ (c = 1,0)

Es liegt die Betulansäure (IV) vor.

¹⁾ Die Strukturformeln von XXVIII, XXX und XXXI sind provisorisch.

²⁾ Vgl. *R. Nowak, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 323 (1949); *L. Ruzicka, S. Szpilfogel & O. Jeger*, *Helv.* **31**, 498 (1948).

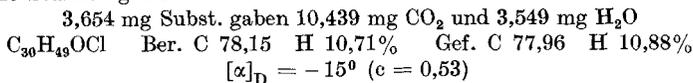
³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spezifischen Drehungen wurden in Chloroform-Lösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

⁴⁾ *L. Ruzicka, M. Brenner & Ed. Rey*, *Helv.* **24**, 515 (1941).

⁵⁾ *P. Bilham, G. A. R. Kon & W. C. J. Ross*, *Soc.* **1942**, 35.

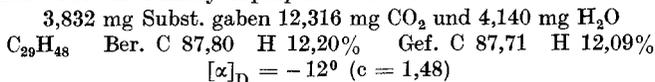
Betulansäure-chlorid (VI).

1,3 g Betulansäure (IV) löste man in 40 cm³ trockenem Chloroform, versetzte die Lösung mit 5 g Thionylchlorid und einigen Tropfen Pyridin und liess sie über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Darnach wurde das Gemisch in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nacheinander mit eisgekühlter 1-proz. Kalilauge und mit Wasser erschöpfend gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1,15 g kristalline Reaktionsprodukte, welche nach dem Umlösen aus Äther-Aceton bei 240—247° unter Zersetzung schmelzende Nadeln lieferten. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° während 48 Stunden getrocknet.



Abbau des Betulansäure-chlorids (VI) zum Gemisch der Kohlenwasserstoffe C₂₉H₄₈ (VIII).

a) Durch thermische Zersetzung. 4,5 g Substanz erhitze man im Wasserstrahlvakuum während 40 Minuten auf ca. 260° (Temperatur gemessen im Metallbad), wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Nach dem Erkalten wurden die Reaktionsprodukte in Petroläther gelöst und die Lösung durch eine Säule von 90 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit 400 cm³ Petroläther liessen sich 3,65 g Substanz vom Smp. 140—145° eluieren, welche mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung gaben. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol schmolzen die dicken Nadeln bei 153—154°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 145° sublimiert.



Es liegt das Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe VIII vor.

Mit 200 cm³ Äther konnten aus der Säule weitere 200 mg Substanz eluiert werden, welche nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spezifischer Drehung mit dem Betulansäurechlorid identisch waren.

b) Nach Curtius. 500 mg Betulansäure-chlorid (VI) gelöst in 70 cm³ Äther wurden mit 0,1 cm³ Hydrazinhydrat während 4 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 480 mg einer bei ca. 260—262° schmelzenden Substanz, die man in Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch löste und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographierte. Mit 300 cm³ dieses Gemisches liessen sich 300 mg einer äusserst schwer löslichen Substanz eluieren, die stickstoffhaltig war und bei 270—272° schmolz. 200 mg davon löste man nun in 30 cm³ Eisessig und versetzte die Lösung bei 10—15° tropfenweise mit einer Lösung von 50 mg Natriumnitrit in 1 cm³ Wasser. Nach kurzer Zeit schied sich ein gallertiger Niederschlag aus. Nach 20 Minuten setzte man nun 30 cm³ Wasser zu und filtrierte den Niederschlag ab; Smp. 100—107° unter Zersetzung. Der noch feuchte Niederschlag wurde in 45 cm³ 85-proz. Essigsäure suspendiert und das Gemisch 1 Stunde auf 55° und eine weitere auf 100° erhitzt. Unter schwacher Gasentwicklung ging dabei die Substanz in Lösung. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt über eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert.

Fraktionen	Lösungsmittel	Menge eluierter Subst.
1 75 cm ³	Petroläther	10 mg; Smp. 149—152°
2— 3 150 cm ³	Petroläther	—
4— 6 150 cm ³	Petroläther-Benzol (1:1)	Spuren
7— 9 150 cm ³	Benzol	Spuren
10—13 350 cm ³	Benzol-Äther (1:1)	180 mg
14—15 200 cm ³	Äther	Spuren

Die unscharf schmelzenden Fraktionen 10–13 wurden nochmals in 50 cm³ Eisessig aufgenommen und die Lösung weitere 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Durch erneutes Chromatographieren konnten nun aus dem Reaktionsgemisch mit Petroläther weitere 80 mg Substanz eluiert werden, die bei 150–152° schmolzen und mit den Petrolätherfraktionen des vorangehenden Chromatogramms nach der Mischprobe identisch waren. Nach 5maligem Umlösen aus Chloroform-Methanol erhielt man bei 152–153° schmelzende Kristalle, die nach der Mischprobe mit dem durch thermische Zersetzung erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisch identisch sind. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 140° sublimiert.

2,578 mg Subst. gaben 8,294 mg CO₂ und 2,832 mg H₂O
 C₂₉H₄₈ Ber. C 87,80 H 12,20% Gef. C 87,80 H 12,29%

Katalytische Hydrierung des Gemisches der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C₂₉H₄₈ (VIII).

500 mg Substanz wurden zusammen mit 100 cm³ Feinsprit und einem frisch aus 1 g *Raney*-Legierung hergestellten Nickel-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre während 15 Stunden bei 160 atü und 100° hydriert. Nach der Aufarbeitung erhielt man gegen Tetranitromethan gesättigte, bei 150–152° schmelzende Kristalle, die mit dem Ausgangsmaterial eine starke Schmelzpunktserniedrigung gaben. Nach 6maligem Umlösen aus Chloroform-Methanol schmolzen die Nadeln bei 159–160°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum bei 155° sublimiertes Präparat.

3,716 mg Subst. gaben 11,860 mg CO₂ und 4,130 mg H₂O
 C₂₉H₅₀ Ber. C 87,36 H 12,64% Gef. C 87,10 H 12,44%
 $[\alpha]_D = +49^{\circ}$ (c = 1,0)

Es liegt die Verbindung X vor.

Isomerisierung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe C₂₉H₄₈ (VIII).

1 g Substanz löste man in 70 cm³ Eisessig, versetzte die Lösung mit 3,5 cm³ 2-n. Schwefelsäure und erhitzte das Gemisch 2½ Stunden am Rückfluss. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Nach 3maliger Kristallisation schmolz das Präparat konstant bei 188–189° und wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

3,712 mg Subst. gaben 11,950 mg CO₂ und 4,044 mg H₂O
 C₂₉H₄₈ Ber. C 87,80 H 12,20% Gef. C 87,85 H 12,19%
 $[\alpha]_D = +59^{\circ}$ (c = 1,5)

Es liegt die Verbindung IX vor.

B. Umsetzungen der Oleanolsäure.

2-Acetoxy-12-oxo-oleanan-28-säure-methylester (XIV).

Diese Verbindung wurde nach der früheren Vorschrift¹⁾ hergestellt. Das Analysenpräparat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol konstant bei 194° und wurde im Hochvakuum bei 190° Blocktemperatur sublimiert.

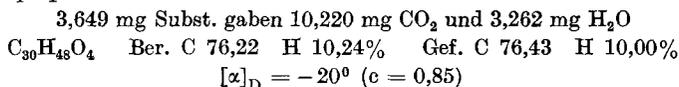
C₃₃H₅₂O₅ Ber. C 74,95 H 9,91% Gef. C 75,01 H 9,91%
 $[\alpha]_D = -12^{\circ}$ (c = 1,4)

2-Oxy-12-oxo-oleanan-28-säure (XV).

1 g des Acetyl-methylesters XIV erhitzte man im Einschlussrohr mit einer Lösung von 1 g Kalilauge in 20 cm³ Methanol 12 Stunden auf 170°. Nach üblicher Aufarbeitung

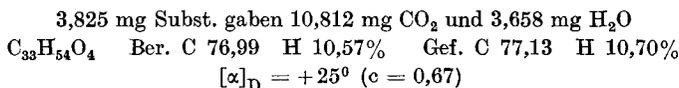
¹⁾ L. Ruzicka & S. L. Cohen, *Helv.* **20**, 804 (1937).

wurde aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Das im Hochvakuum bei 270° sublimierte Analysenpräparat schmolz bei 319—320°.



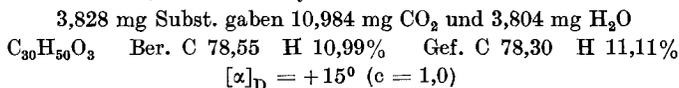
2-Oxy-oleanan-28-säure (XVI).

1 g des Acetyl-methylesters XIV erhitzte man im Einschussrohr während 14 Stunden mit 20 cm³ 5-proz. Natriumäthylat und 1 cm³ Hydrazinhydrat auf 230—240°. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit ätherischer Diazomethanlösung verestert und nachher mit Acetanhydrid und Pyridin nachacetyliert. Den nun neutralen Rückstand löste man in 240 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch und filtrierte die Lösung durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II). Man erhielt so 400 mg Substanz, die bei 195° schmolz und deren Schmelzpunkt nach 3maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol auf den nun konstanten Wert von 199° erhöht wurde. Das gegen Tetranitromethan gesättigte Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 190° sublimiert.



Es liegt der 2-Acetoxy-oleanan-28-säure-methylester (XIX) vor.

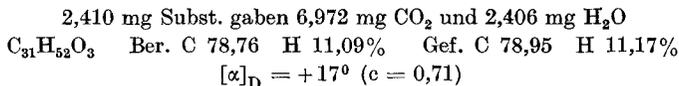
Bei grösseren Reduktionsansätzen konnte die 2-Oxy-oleanan-28-säure durch direktes Umkristallisieren des rohen, bei ca. 290° schmelzenden Reaktionsproduktes aus Methanol erhalten werden. Nach 4maliger Kristallisation wurde ein Produkt vom konstanten Smp. 297—300° erhalten, das zur Analyse im Hochvakuum bei 250° sublimiert wurde.



Es liegt die Verbindung XVI vor.

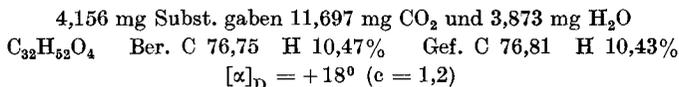
2-Oxy-oleanan-28-säure-methylester (XVIII).

100 mg von XVI wurden mit ätherischer Diazomethanlösung verestert und der so gewonnene Ester aus Chloroform-Methanol kristallisiert. Das Analysenpräparat sublimierte man im Hochvakuum bei 180°, wonach es scharf bei 198° schmolz.



2-Acetoxy-oleanan-28-säure (XVII).

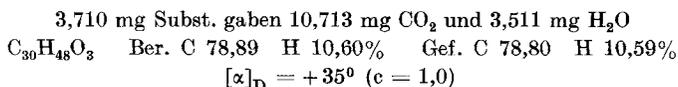
100 mg der Oxy-säure XVI wurden mit je 1 cm³ Acetanhydrid und Pyridin über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Chloroform-Methanol Kristalle vom Smp. 296—297°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 260° sublimiert.



2-Oxo-oleanan-28-säure (XX).

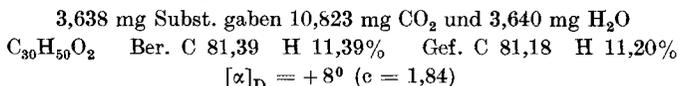
200 mg 2-Oxy-oleanan-28-säure (XVI) wurden in 25 cm³ Benzol gelöst und zusammen mit einer Lösung von 70 mg Chromtrioxyd in 25 cm³ 75-proz. Essigsäure über Nacht

bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 170 mg Substanz, die nach 4maliger Umkristallisation aus Chloroform-Methanol scharf bei 268–269° schmolz. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 260° sublimiert.

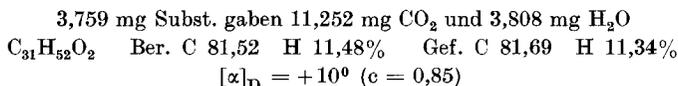


Oleanan-28-säure (XXI).

150 mg von XX erhitzte man im Einschlussrohr zusammen mit 10 cm³ 10-proz. Natriumäthylat und 0,5 cm³ Hydrazinhydrat während 12 Stunden auf 200–210°. Nach der Aufarbeitung und 3maligem Kristallisieren aus Äther-Aceton erhielt man Kristalle vom Smp. 293°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 260° sublimiert.



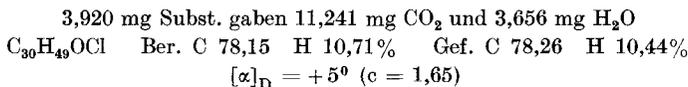
Methylester: 80 mg Säure wurden auf übliche Weise mit Diazomethan verestert. Aus Chloroform-Methanol Kristalle vom Smp. 173°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert.



Es liegt Oleanan-28-säure-methylester (XXII) vor.

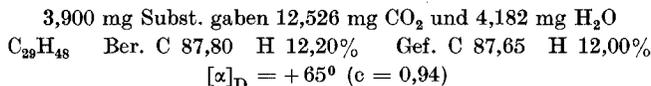
Oleanan-28-säure-chlorid (XXIII).

1,5 g Oleanan-28-säure (XXI) löste man in 60 cm³ Chloroform, versetzte die Lösung mit 5 g Thionylchlorid und 3 Tropfen Pyridin und liess 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach der Aufarbeitung wurden 1,4 g Substanz erhalten, die nach der Umkristallisation aus Methylenchlorid-Aceton unter Zersetzung bei 193° schmolzen. Das Analysenpräparat trocknete man 3 Tage im Hochvakuum bei 70°.



Thermische Zersetzung des Säurechlorides XXIII.

1,2 g Substanz wurden in gleicher Weise wie das Betulansäure-chlorid (VI) behandelt und das Zersetzungsprodukt durch eine Säule aus 35 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit 200 cm³ Petroläther liessen sich aus der Säule 0,91 g Substanz vom Smp. 181–183° eluieren. Nach 4maligem Umlösen aus Chloroform-Methanol schmolz das Präparat konstant bei 198° und zeigte mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 180° sublimiert.



Es liegt die Verbindung XXIV vor.

Isomerisierung des Kohlenwasserstoffes XXIV.

100 mg Substanz wurden in gleicher Weise wie das durch thermische Zersetzung von Betulansäure-chlorid erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch mit 2-n. Schwefelsäure behandelt. Nach der Aufarbeitung und 4maligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol

schmolz das Präparat konstant bei 216—218°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert. Es zeigte mit dem Ausgangsmaterial eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

3,880 mg Subst. gaben 12,452 mg CO₂ und 4,296 mg H₂O
 C₂₉H₄₈ Ber. C 87,80 H 12,20% Gef. C 87,58 H 12,39%
 $[\alpha]_D = +30^{\circ}$ ($c = 0,98$)

Es liegt die Verbindung XXV vor.

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

Zusammenfassung.

Es wurde die Herstellung der isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffe IX, XXIV und XXV aus dem Triterpendiol Betulin (I) und der Oleanolsäure (II) beschrieben und eine Hypothese über die Biosynthese pentacyclischer Triterpene aufgestellt.

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

98. Zur Kenntnis der Diterpene.

59. Mitteilung¹⁾.

Über die Identität der Miropinsäure und der Isodextropimarsäure

von **A. Bossi** und **O. Jeger**.

(21. III. 50.)

In den letzten 15 Jahren sind in der Literatur mehrere zweifach ungesättigte, mit der Dextropimarsäure (I) isomere Diterpensäuren C₂₀H₃₀O₂ beschrieben worden, welche sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen und bei der Dehydrierung mit Selen in das 1,7-Dimethyl-phenanthren (III) übergehen. Als erste haben *J. R. Hosking & C. W. Brandt*²⁾ über die Isolierung einer bei 158° schmelzenden Säure aus dem Holz von *Dacrydium biforme* berichtet, die später noch von *J. R. Hosking*³⁾ aus dem Holz von *Dacrydium Kirkii* gewonnen wurde. Die von *Hosking* nicht benannten Präparate zeigten sich später nach der Mischprobe als identisch mit der Miropinsäure (Smp. 160°; $[\alpha]_D = -3,6^{\circ}$), welche von *C. W. Brandt & L. G. Neubauer*⁴⁾ aus dem Harz eines weiteren neuseeländischen Baumes,

¹⁾ 58. Mitt., Helv. **32**, 1085 (1949).

²⁾ *J. R. Hosking & C. W. Brandt*, B. **68**, 1313 (1935).

³⁾ *J. R. Hosking*, N.Z.J. Sci. Tech. **19**, 208 (1937).

⁴⁾ *C. W. Brandt & L. G. Neubauer*, Soc. **1940**, 683.