

492. **H. Dieterle und A. Salomon:**
Über Lupeol. (II. Mitteilung).

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität,
 Frankfurt am Main.)

Eingegangen am 22. September 1932.

In dieser Zeitschrift gab vor längerer Zeit der eine von uns¹⁾ (D.) in einer Veröffentlichung über Lupeol gleichzeitig eine Zusammenstellung der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse. Die erwähnten Arbeiten befassen sich in der Hauptsache mit der Gewinnung des Lupeols und Aufstellung einer Summenformel. Eine Entscheidung darüber, dem Lupeol die Formel $C_{31}H_{50}O$ oder $C_{30}H_{50}O$ zuzuerteilen, versucht H. D. Nöjd²⁾ durch Zuhilfenahme der Verseifungszahl des Azetates und Benzoates. Hierdurch machte er die Formel $C_{30}H_{50}O$ wahrscheinlich. Wir möchten auf Grund der Ergebnisse, die wir beim Abbau des Lupeols erhalten haben, die Formel $C_{30}H_{50}O$ nunmehr als sicher ansehen.

Die Funktion des Sauerstoffatoms war als zu einer alkoholischen Hydroxylgruppe gehörig erkannt worden.

Den ungesättigten Charakter des Lupeols, der durch Darstellung des Dibromlupeols $C_{30}H_{50}OBr_2$ festgelegt wurde, konnten wir durch Überführen des Lupeols in das Dihydrolupeol $C_{30}H_{52}O$, das zur gleichen Zeit Ruzicka³⁾ herstellte, bestätigen.

Beim oxydativen Abbau des Lupeols mit Chrom-Eisessig wurde neben dem Hauptreaktionsprodukt, einem Keton, von uns Azeton aufgefunden. Die quantitative Untersuchung ergab für ein Molekül Lupeol ein Molekül Azeton. Da die Doppelbindung im Restkörper erhalten geblieben ist, wie das später zu beschreibende Bromprodukt dieses Körpers beweist, muß das Azeton seine Entstehung einer Isopropylgruppe verdanken. Für den Restkörper $C_{27}H_{42}O$, vom Fp. 170° schlagen wir die Bezeichnung „Lupon“ vor. Das Lupon zeigt Ketoncharakter und verdankt die Entstehung seiner Carbonylgruppe der alkoholischen Hydroxylgruppe des Lupeols. Mit Dinitrophenylhydrazin liefert es ein Dinitrophenylhydrazon $C_{33}H_{46}N_4O_4$ vom Fp. 214° . Mit Brom gibt das Lupon ein Dibromlupon $C_{27}H_{42}OBr_2$, das aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch in schönen, farblosen Nadeln vom Fp. 246° erhalten wurde.

Über die Auffindung des bei der Dehydrierung des Lupeolazetates entstandenen Kohlenwasserstoffes, Lupen, $C_{27}H_{46}$, also einer Verbindung mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatomen wie das Lupon, haben wir bereits an anderer Stelle⁴⁾ berichtet. Um über die Stellung der Doppelbindung im Lupon etwas aussagen zu können, wurde zuerst das Lupon, später jedoch, da die Versuchsergebnisse die gleichen

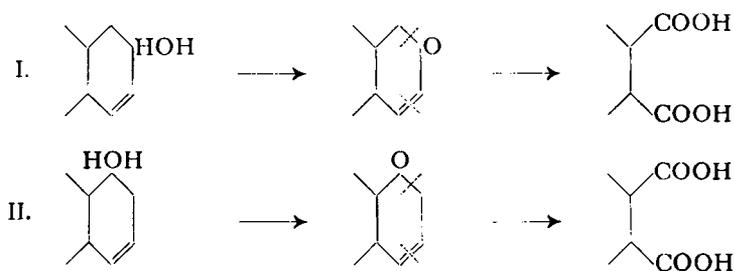
1) Arch. Pharmaz. **261**, 89 (1923).

2) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **265**, 382 (1927).

3) LIEBIGS Ann. **471**, 21 (1929).

4) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **270**, 495 (1932).

waren, wenn man Lupeol verwendete, aus Zweckmäßigkeitsgründen an Stelle des Lupons Lupeol ozoniert. Die Reaktionen, die hierbei eintreten, sind, je nach dem angewandten Lösungsmittel, verschieden. So entsteht bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff ein äußerst resistentes Ozonid. Durch Behandeln mit Zink und Eisessig in der Siedehitze gelingt es, nach einer Einwirkungsdauer von sechs Stunden das Ozonid zu zerlegen und eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{25}H_{40}O_4$ zu erhalten. Diese Verbindung ist karbonatlöslich und erweist sich nach Titration mit Kalilauge als eine zweibasische Säure. Diese Dikarbonsäure $C_{23}H_{38}(COOH)_2$ stellt ein farbloses, kristallines Pulver dar, schmilzt bei 135 bis 136° und zeigt keinen ungesättigten Charakter mehr. Ihre Entstehung verdankt sie einer Ringsprengung unter Verlust von zwei Kohlenstoffatomen. Zur Reaktionsklärung könnte angenommen werden, daß die Ketongruppe des Lupons sich im gleichen Ring wie die Doppelbindung befindet; denn nach der Zerstörung des Ozonids ist das Hydroxyl- bzw. das Keto-Sauerstoffatom verschwunden. So muß man beim Lupeol für die Lage der Doppelbindung und für die Haftstelle der alkoholischen Hydroxylgruppe folgende Formulierung annehmen:



Aus beiden würde sich die Entstehung der Dikarbonsäure $C_{23}H_{38}(COOH)_2$ zwanglos erklären lassen.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Lupeol in Eisessiglösung wurde ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet. Hierbei entstand nämlich ein Körper von der Formel $C_{19}H_{30}O_3$ und dem Fp. 231 bis 232°, der sowohl Aldehyd- als auch Säurecharakter zeigt und dessen Formel aufzulösen ist in $C_{17}H_{28}(CHO)(COOH)$. Mit Diazomethan konnte die Carboxylgruppe verestert und so der entsprechende Methylester $C_{17}H_{28}(CHO)(COOCH_3)$ vom Fp. 80 bis 81° dargestellt werden. Mit Dinitrophenylhydrazin liefert diese Aldehydsäure das entsprechende Dinitrophenylhydrazon $C_{25}H_{34}N_4O_4$ in Form gelber Nadeln vom Fp. 168°. Es gelingt auch, wie später gezeigt werden soll, die der Aldehydsäure entsprechende Dikarbonsäure $C_{17}H_{28}(COOH)_2$ herzustellen.

Die Reaktionen, die zur Bildung der Aldehydsäure aus dem Lupeol mittels Ozon führen, können in zwei Phasen zerlegt werden, nämlich in eine rein oxydative, bei der noch keine Einwirkung des Ozons auf die Doppelbindung stattgefunden hat, und in eine, bei der gleichzeitig nach erfolgter Ozonidbildung ein weiterer Abbau herbeigeführt war.

Neben der Entstehung der Aldehydkarbonsäure gelingt es nämlich bei der Ozonisierung des Lupeols in Eisessig einen zweiten Körper zu fassen, der ein Keton $C_{20}H_{34}O \cdot CO$ darstellt und noch die im Lupeol vorhandene Doppelbindung besitzt; denn mit Brom in Chloroformlösung entsteht das entsprechende Dibromprodukt $C_{21}H_{34}O_2Br_2$ vom Fp. 255°. Durch Darstellung des Dinitrophenylhydrazons der Verbindung $C_{21}H_{34}O_2$ wurde ein Sauerstoffatom als zu einer Ketogruppe gehörig festgestellt. Das zweite Sauerstoffatom ist völlig indifferenten Natur. Derartige indifferente Sauerstoffatome wurden des öfteren im Gebiete der Sterine beobachtet, so von Schulze und Picroh⁵⁾ beim Allobetulin und von Wieland⁶⁾ bei den Cholansäuren. Dieses neutrale Sauerstoffatom ist indessen wahrscheinlich mit dem Ring in Zusammenhang zu bringen, der die Doppelbindung besitzt; denn oxydiert man diese Verbindung weiter, so resultiert eine Dikarbonsäure, die das indifferente Sauerstoffatom nicht mehr aufweist. Die wechselnden Ausbeuten an den Körpern $C_{17}H_{28}(COOH)_2$ und $C_{21}H_{34}O_2$ sprechen auch für den oben angenommenen Reaktionsverlauf bei der Ozonisierung in Eisessiglösung. Um das Keton $C_{21}H_{34}O_2$ einem weiteren Abbau zu unterwerfen, wurde es zunächst nach Grignard in den entsprechenden tertiären Alkohol $C_{22}H_{38}O_2$ übergeführt. Dieses Karbinol bildet nach dem Umlösen aus absolutem Äther und dann aus Azeton farblose Nadelchen, die bei 191 bis 192° schmelzen. Zu seiner Charakterisierung wurde es azetyliert; nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig stellt das azetylierte Karbinol farblose Drusen vom Fp. 234° dar. Bei der Oxydation des Karbinols mit Chromsäure-Eisessig wurde die der Aldehydsäure $C_{17}H_{28}(CHO)COOH$ entsprechende Dikarbonsäure $C_{17}H_{28}(COOH)_2$ vom Fp. 262 bis 264° erhalten. Mit dem weiteren Abbau dieser Dikarbonsäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Ruzicka⁷⁾ führt Abbauprodukte von Phytosterinen durch Oxydation mit Ferrizyankali in Naphthalinkarbonsäuren über und schließt nach Anzahl und Stellung der Carboxylgruppen auf das Vorhandensein weiterer Ringe. Im allgemeinen wird Ferrizyankalium zum Dehydrieren von hydrierten aromatischen Verbindungen empfohlen. In jüngster Zeit wurde diese Methode von Ruzicka (l. c.) neben der oben erwähnten Arbeit bei der Konstitutionserforschung des Gypsogenins sowie von Butenandt⁸⁾ bei der Bearbeitung des Rotenons angewandt. Angeregt durch die Ergebnisse dieser Forscher wurde das Keton $C_{21}H_{34}O_2$ mit Ferrizyankalium oxydiert. Bei der Einwirkung von Ferrizyankalium auf eine Suspension des Ketons $C_{21}H_{34}O_2$ in 15%iger Kalilauge findet ein Angriff auf die Ketogruppe, ferner auf das oben beschriebene indifferente Sauerstoffatom und auf die Doppelbindung statt. Die neuentstandene Verbindung, die Dikarbonsäure $C_{15}H_{24}(COOH)_2$, besitzt keine Doppelbindung mehr, und das indifferente Sauerstoffatom ist verschwunden; eine Dehydrierung

⁵⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, S. 2332 (1922).

⁶⁾ Physiol. Chem. 161, 80 (1926).

⁷⁾ LIEBIGS Ann. 471, 37 (1929).

⁸⁾ Ebenda 464, 270 (1928); 477, 261 (1930).

des Reaktionsproduktes war jedoch nicht eingetreten. Die Säure bildet, aus Eisessig umgelöst, farblose Kristalle, die unter Kohlendioxydentwicklung bei 136 bis 139° schmelzen. Um die Konstitution dieser Dikarbonsäure zu ermitteln, wurde sie einer Halbmikrozinkstaubdestillation unterworfen (über die Ausführung siehe experimenteller Teil). Hierbei wurde in der Hauptsache β -Methylanthrazen erhalten. In dem Rohprodukt gelang es, allerdings in bedeutend geringerer Ausbeute, einen zweiten Körper nachzuweisen, der wahrscheinlich ein substituiertes Phenanthrenderivat darstellen dürfte; mit der Aufklärung dieser Verbindung sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Der exakte Nachweis von Phenanthren neben Anthrazen bzw. seinen Homologen war mit dem geringen Reaktionsprodukt der Halbmikrozinkstaubdestillation nicht durchführbar. Es konnte nur eine von Hilpert und Wolf⁹⁾ empfohlene Farbreaktion herangezogen werden. Das Rohprodukt wurde der Reaktion nach Hilpert und Wolf unterworfen und zeigte die von den beiden Autoren angegebene auf Phenanthren hindeutende Färbung. Bei der Auffindung von Phenanthren neben Anthrazen muß nach Liebermann und Spiegel¹⁰⁾ der der Zinkstaubdestillation unterworfenen Ausgangskörper als Phenanthrenderivat aufgefaßt werden. Bei den analogen Versuchen, die mit dem α -Amyrin, einem Isomeren des Lupeols, das mit ihm gemeinsam in verschiedenen Pflanzen vorkommt, durchgeführt wurden, gelang es uns in jüngster Zeit, Phenanthren in guter Ausbeute zu erhalten. Gleichzeitig gestützt auf diese Tatsache, erscheint es uns wahrscheinlich, daß im Lupeolmolekül ein Phenanthrenskelett vorhanden ist. Die obenerwähnte Säure $C_{15}H_{24}(COOH)_2$ wäre dann unter der Voraussetzung der Phenanthrenstruktur aufzufassen als eine Methylperhydrophenanthrendikarbonsäure. In der zur Verfügung stehenden Literatur ist sie nicht beschrieben. Durch die Ozonisierungsversuche war neben dem oben erwähnten Dreiringssystem der Nachweis für einen vierten Ring erbracht, der die Doppelbindung trägt und außerdem die alkoholische Hydroxylgruppe des Lupcols besitzen muß. Über den Ring IV läßt sich sagen, daß er mit zwei Kohlenstoffatomen an dem Phenanthrenskelett sitzen muß, denn Ozon führt das Keton $C_{21}H_{34}O_2$, die Verbindung, die alle vier Ringe umfaßt, nach der oben angeführten Reaktion in eine um zwei Kohlenstoffe ärmere Verbindung, die Aldehydsäure $C_{19}H_{30}O_3$ über. Läßt man die Methylgruppe, über deren Ursprung nichts gesagt werden kann, unberücksichtigt, so sind an Hand der vorliegenden Untersuchungen 21 Kohlenstoffatome geklärt worden. Drei sind in Form einer Isopropylgruppe vorhanden, während 18 Kohlenstoffatome zyklischer Natur sind, von denen 14 ein Phenanthrenskelett bilden. Die Funktion von neun Kohlenstoffatomen bleibt zunächst noch ungeklärt.

⁹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2215 (1913).

¹⁰⁾ Ebenda 22, 780 (1889).

Experimenteller Teil.(Gemeinsam mit C. Coester, A. Wilcke und W. Daum¹¹⁾.)**Lupeol, C₃₀H₄₈OH.**

Das Lupeol wurde aus Bresk nach einem von Cohen¹²⁾ beschriebenen Verfahren gewonnen. Es stellt, aus Alkohol umgelöst, feine, farblose Nadeln vom Fp. 212 bis 213° dar.

Analysen-Ergebnisse:

0.1052 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.1606 g H₂O.

C₃₀H₄₈OH. Ber.: C 84.92, H 11.73.
Gef.: C 84.67, 84.55, H 11.60, 11.65.

Lupon, C₂₇H₄₂O.

Zu einer Lupeol-Eisessig-Suspension wird unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserdampfstromes ein Chromsäure-Eisessig-Gemisch tropfenweise hinzugefügt. An dem Kühler sind neben einer Saugflasche noch Absorptionsgefäße angeschlossen, die mit Pentan, einer methylalkoholischen Dinitrophenylhydrazinlösung und schließlich mit Barytwasser beschickt sind. In der ersten Vorlage konnte Azeton quantitativ bestimmt werden.

10 g Lupeol ergaben 4.93 g Azetondinitrophenylhydrazon. Berechnet auf eine Isopropylgruppe = 5.42 g. Aus dem nicht wasserdampf-flüchtigen Anteil wird nach Entfernung des stark anhaftenden Chroms das Lupon gewonnen.

Es bildet, aus Äther-Alkohol umgelöst, farblose, seidenglanzende Nadeln vom Fp. 170°.

Analysen-Ergebnisse:

5.022 mg Sbst.: 15.585 mg CO₂, 5.04 mg H₂O. — 3.902 mg Sbst.: 12.190 mg CO₂, 3.863 mg H₂O.

C₂₇H₄₂O. Ber.: C 84.82, H 11.00.
Gef.: C 84.64, 84.83, H 11.23, 11.03.

Ber.: Mol.-Gew. 382.

Gef. nach Beckmann: Mol.-Gew. 406.

0.1254 g Sbst. in 17.32 g Benzol: $\Delta = 0.091^\circ$.

Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20} = +66.46^\circ$ ($a = +0.14$; $l = 1$ dm; $c = 0.0316$ g [15 ccm CHCl₃]).

Dinitrophenylhydrazon des Lupons, C₃₃H₄₆N₄O₄.

Zu einer methylalkoholischen Luponlösung wird eine 1%ige methylalkoholische Lösung von Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid gegeben. Es findet nach kurzer Zeit Abscheidung von gelben Nadeln statt. Umgelöst aus Essigester-Alkohol (2 + 1), werden goldgelbe Nadeln vom Fp. 214° erhalten.

¹¹⁾ Vergleiche Inauguraldissertationen 1930, 1931, 1932.

¹²⁾ Chem. Ztrbl. 1910, I. 651.

Analysen-Ergebnisse:

5.007 mg Sbst.: 13.065 mg CO₂, 3.75 mg H₂O. — 4.632 mg Sbst.:
11.610 mg CO₂. — 3.34 mg H₂O. — 3.900 mg Sbst.: 0.341 ccm N (21°, 747 mm).
— 3.260 mg Sbst.: 0.2722 ccm N (17°, 761 mm).

C₃₃H₄₆N₄O₄. Ber.: C 70.46, H 8.18, N 9.96.
Gef.: C 70.94, 70.96, H 8.33, 8.38, N 9.97, 9.48.

Dibromlupon, C₂₇H₄₂OBr₂.

0.3 g Lupon werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit einer Mischung von 0.15 g Brom und 1.5 g Chloroform versetzt, bis eine hellgelbe Farbe bestehen bleibt. Die Lösung wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeeengt. Es bilden sich farblose Nadelchen, die nach dem Umlösen aus einem Alkohol-Chloroform-Gemisch bei 246° schmelzen.

Analysen-Ergebnisse:

4.873 mg Sbst.: 3.353 mg AgBr.
C₂₇H₄₂OBr₂. Ber.: Br 29.52.
Gef.: Br 29.28.

Dikarbonsäure, C₂₃H₃₈(COOH)₂.

5 g Lupeol werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Lösung sechs Stunden lang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3.5 l in der Stunde (Konzentration an Ozon 9%) Ozon hindurchgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Tetrachlorkohlenstoff durch Destillation entfernt. Es hinterbleibt ein weißes Pulver von Ozonidcharakter und dem Fp. 155 bis 160°. Um das gebildete Ozonid zu zerlegen, wurde es in 50 ccm Eisessig heiß gelöst und die Lösung mit Zinkstaub am Rückflußkühler sechs Stunden lang zum Sieden erhitzt. Der unverbrauchte Zinkstaub wird abgesaugt und das Filtrat in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger, weißer Körper ab, der abgesaugt und getrocknet wird. Er ist unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzin und Xylol, leicht löslich dagegen in Alkohol, Azeton, Chloroform, Eisessig und Soda. Nach Reinigung über das Natriumsalz läßt er sich aus Eisessig umlösen und stellt ein kristallines Pulver vom Fp. 135 bis 137° dar.

Analysen-Ergebnisse:

4.608 mg Sbst.: 12.585 mg CO₂, 4.10 mg H₂O. — 5.102 mg Sbst.:
13.945 mg CO₂, 4.56 mg H₂O.

C₂₃H₃₈O₄. Ber.: C 74.62, H 9.65.
Gef.: C 74.47, 74.55, H 9.95, 9.98.

Ber.: Mol.-Gew. 402.

Gef. nach Rast: Mol.-Gew. 430.

0.270 mg Sbst. in 2.960 mg Kampfer: Δ = 8.5°.

Die Säure ist optisch inaktiv.

Titration:

0.1646 g Sbst. verbrauchen 3.68 ccm ⁿ/₁₀ Kalilauge (Log. F. KOH = 0.0448,
Log. F. ⁿ/₁₀ HCl = 0.96686) (Phenolphthalein als Indikator).

$$X = \frac{416 \cdot F \cdot 368}{10 \cdot 0.1646} = 1.03$$

Nach dem Versetzen der Lösung mit 5 ccm n_{10} alkoholischer Kalilauge erhitzt man zwei Stunden am Rückflußkühler und titriert mit n_{10} Salzsäure zurück.

Dabei werden 1.53 ccm n_{10} Salzsäure verbraucht, der Gesamtverbrauch an alkoholischer Kalilauge $(3.68 + 4.01) = 7.69$ ccm für eine Einwage von 0.1647 g Subst.

$$X = \frac{769 \cdot 416}{10 \cdot 0.1646} = 1.95$$

Die Säure erweist sich demnach als zweibasisch.

Aldehydkarbonsäure, $C_{17}H_{28}(CHO)COOH$, und
Keton, $C_{20}H_{34}OCO$.

4 g Lupeol werden in Eisessig gelöst und durch diese Lösung unter gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, Ozon geleitet. Nach zehn Stunden wird die Reaktion unterbrochen und die klare, etwas gelbstichige Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der zum Teil sodalöslich ist. Aus dem karbonatlöslichen Anteil gelingt es durch Ansäuern und Umlösen aus Äther und sodann aus Eisessig die Aldehydsäure $C_{19}H_{30}O_3$ vom Fp. 229 bis 230° in Form schöner Nadeln zu erhalten.

Analysen-Ergebnisse:

4.56 mg Subst.: 12.445 mg CO_2 , 3.97 mg H_2O . — 4.848 mg Subst.:
13.23 mg CO_2 , 4.26 mg H_2O .

$C_{19}H_{30}O_3$. Ber.: C 74.51, H 9.80,
Gef.: C 74.43, 74.43, H 9.77, 9.83.
Ber.: Mol.-Gew. 306.

Gef. nach Rast: Mol.-Gew. 324.

0.190 mg Subst. in 2.95 mg Kampfer: $\Delta = 7.95^\circ$.

Drehungsvermögen: $[\alpha]_{11}^{20} = +19.1^\circ$ ($\alpha = +0.18$; $l = 1$ dm;
 $c = 0.0884$ g [12 ccm $CHCl_3$]).

Dinitrophenylhydrazon der Aldehydkarbonsäure
 $C_{19}H_{30}O_3$.

Das Dinitrophenylhydrazon $C_{25}H_{34}N_4O_6$ der Aldehydsäure $C_{19}H_{30}O_3$ stellt, dargestellt aus der methylalkoholischen Aldehydkarbonsäurelösung und Dinitrophenylhydrazinlösung (1%ige Methanollösung), gelbe Nadeln vom Fp. 168 bis 169° dar.

Analysen-Ergebnisse:

4.638 mg Subst.: 11.105 mg CO_2 , 3.24 mg H_2O . — 4.712 mg Subst.:
10.855 mg CO_2 , 3.069 mg H_2O . — 3.376 mg Subst.: 0.3214 ccm N (25°, 754 mm).
— 3.015 mg Subst.: 0.285 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{25}H_{34}N_4O_6$. Ber.: C 62.98, H 7.39, N 10.89.
Gef.: C 62.83, 62.78, H 7.49, 7.28, N 10.82, 10.91.

Methylester der Aldehydkarbonsäure, $C_{19}H_{30}O_3$.

In die ätherische Lösung von 1 g der Säure $C_{19}H_{30}O_3$ läßt man tropfenweise unter Kühlung eine frische ätherische Lösung von 2.5 g Diazomethan im Verlaufe von etwa zwei Stunden fließen. Nach dem

Abdestillieren des Äthers bleibt eine durchsichtige klare, glasige Masse zurück, die auf Ton getrocknet wird. Sodann wird das Produkt in wenig absolutem Äther aufgenommen und mit Karboraffin gekocht. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Äthers bleibt ein farblosler Körper zurück, der, aus absolutem Methylalkohol umgelöst, in glänzenden Blättchen vom Fp. 80 bis 81° kristallisiert.

Analysen-Ergebnisse:

4.780 mg Sbst.: 12.91 mg CO₂, 4.36 mg H₂O. — 5.251 mg Sbst.:
14.41 mg CO₂, 4.75 mg H₂O.

C₂₀H₃₂O₃. Ber.: C 75.0, H 10.1,
Gef.: C 74.95, 74.85, H 10.25, 10.12.

Keton, C₂₁H₃₄O₂.

Aus dem ätherischen Anteil der Ozonisierung des Lupeols in Eisessig resultieren schöne farblose Nadeln, die nach öfterem Umlösen, abwechselnd aus verdünntem Alkohol und absolutem Alkohol, zuletzt aus einem Gemisch von sieben Teilen absolutem Alkohol und einem Teil absolutem Äther, den Fp. 218° zeigen.

Analysen-Ergebnisse:

4.980 mg Sbst.: 14.55 mg CO₂, 4.65 mg H₂O. — 4.511 mg Sbst.:
13.16 mg CO₂, 4.24 mg H₂O.

C₂₁H₃₄O₂. Ber.: C 79.43, H 10.45,
Gef.: C 79.59, 79.74, H 10.45, 10.54.

Ber.: Mol.-Gew. 318.

Gef. nach Rast: Mol.-Gew. 342.

0.194 mg Sbst.: in 2.948 mg Kampfer: Δ = 9°.

Drehungsvermögen: [α]_D²⁰ = + 32.26° (α = + 0.5; l = 1 dm;
c = 0.186 g [12 ccm CHCl₃]).

Dibromketon, C₂₁H₃₄O₂Br₂.

0.3 g Keton C₂₁H₃₄O₂ löst man in 5 ccm Chloroform und gibt zur filtrierten Lösung tropfenweise eine Mischung von 0.15 g Brom in 1.5 ccm Chloroform solange, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach dem Einengen unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Alkohol resultieren farblose Nadeln, die nach dem Umlösen aus einem Alkohol-Chloroform-Gemisch bei Fp. 255° schmelzen.

Analysen-Ergebnisse:

4.376 mg Sbst.: 3.449 mg AgBr. — 5.020 mg Sbst.: 3.930 mg AgBr.

C₂₁H₃₄O₂Br₂. Ber.: Br 33.47.

Gef.: Br 33.32, 33.54.

Dinitrophenylhydrazon des Ketons, C₂₁H₃₄O₂.

Unter den gleichen Bedingungen, wie vorher angegeben, aus dem Keton C₂₁H₃₄O₂ und Dinitrophenylhydrazinlösung dargestellt, bildet das Dinitrophenylhydrazon, aus Propylalkohol umgelöst, hellbraune Nadeln vom Fp. 137°.

Analysen-Ergebnisse:

3.610 mg Sbst.: 8.782 mg CO₂, 2.332 mg H₂O. — 6.098 mg Sbst.:
14.685 mg CO₂, 3.950 mg H₂O. — 4.316 mg Sbst.: 0.4085 ccm N (25°, 761 mm).
— 4.358 mg Sbst.: 0.4112 ccm N (24°, 756 mm).

C₂₇H₃₈N₄O₅. Ber.: C 65.06, H 7.63, N 11.2.
Gef.: C 64.87, 65.12, H 7.42, 7.41, N 10.98, 11.05.

Überführen des Ketons, C₂₁H₃₄O₂, in den tertiären Alkohol, C₂₂H₃₈O₂.

Zu einer Grignardlösung (1.1 g Magnesiumspäne, 7 g Jodmethyl und 17 g absoluter Äther) läßt man 3.5 g Keton C₂₁H₃₄O₂ in 500 ccm absolutem Äther in rascher Tropfenfolge zufließen. Nach dem Eintragen der Substanz wird zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, dann in üblicher Weise das Additionsprodukt zersetzt und in Äther aufgenommen. Der durch geringe Mengen Jod etwas gelb gefärbte, schwach sauer reagierende Äther wird zunächst mit Sodalösung neutralisiert und dann zur Bindung des freien Jodes mit wenig Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, getrocknet und dann abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Kristallbrei erhält man nach dem Umlösen aus absolutem Äther und darauf aus Azeton farblose Nadeln vom Fp. 192°.

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Alkohol, Petroläther, Ligroin, Chloroform, Essigester und Nitrobenzol, schwerer löslich in absolutem Äther, unlöslich in Wasser.

Analysen-Ergebnisse:

4.880 mg Sbst. 14.150 mg CO₂, 4.856 mg H₂O. — 4.511 mg Sbst.:
13.060 mg CO₂, 4.547 mg H₂O.

C₂₂H₃₈O₂. Ber.: C 79.04, H 11.38.
Gef.: C 79.08, 78.96, H 11.14, 11.28.

Dikarbonsäure, C₁₅H₂₄(COOH)₂.

In einer Lösung von 800 g Ferrizyankalium und 140 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser werden 8 g Keton C₂₁H₃₄O₂ suspendiert. Bei einer Temperatur von 80° wird das Gemisch 150 Stunden lang unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Nach und nach werden 440 g Ferrizyankalium und 70 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wird das unveränderte Keton aus der alkalischen Lösung mit Äther ausgeschüttelt; die Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein flockiger Körper abscheidet. Nach dem Ausäthern trocknet man die abgetrennte ätherische Lösung mit Natriumsulfat und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers in geringer Ausbeute einen amorphen grauen Rückstand. Der Körper ist karbonatlöslich und läßt sich nach wiederholter Reinigung über das Natriumsalz aus Eisessig umlösen. Die Säure bildet feine Kristalle, die unter Zersetzung bei 137 bis 139° schmelzen.

Analysen-Ergebnisse:

5.140 mg Sbst.: 13.055 mg CO₂, 4.085 mg H₂O. — 5.370 mg Sbst.:
13.650 mg CO₂, 4.295 mg H₂O.

C₁₅H₂₄(COOH)₂. Ber.: C 69.39, H 8.84.
Gef.: C 69.27, 69.32, H 8.89, 8.95.

Ber.: Mol.-Gew. 294.

Gef. nach Beckmann: Mol.-Gew. 288.

0.995 mg Sbst. in 20.0 g Benzol: $\Delta = 0.089^{\circ}$.

Titration der Säure:

0.0553 g Sbst. verbrauchten 3.64 ccm n_{10} Natronlauge (Phenolphthalein als Indikator).

$$X = \frac{3.64 \cdot 294}{10 \cdot 0.0553} = 1.94$$

0.1023 g Sbst. verbrauchten 7.12 ccm n_{10} Natronlauge.

$$X = \frac{7.12 \cdot 294}{10 \cdot 0.1023} = 2.04$$

Die Säure ist demnach zweibasisch.

Halbmikrozinkstaubdestillation der Dikarbonsäure, C₁₅H₂₄(COOH)₂.

Die Zinkstaubdestillation wurde in einer an einem Ende U-förmig gebogenen Verbrennungsröhre ausgeführt; der Zinkstaub wurde auf elektrolytischem Wege hergestellt. Für eine Destillation wurde eine Mischung von 100 mg der Säure C₁₅H₂₄(COOH)₂ und 10 g hochaktivem Zinkstaub verwendet. An dem U-förmig gebogenen Rohrteil wurde eine mit Pentan beschickte Waschflasche angeschlossen, um etwaige gasförmige Reaktionsprodukte zu absorbieren. Sowohl der U-förmig gebogene Rohrteil als auch die mit Pentan gefüllte Waschflasche wurden mit Eis gekühlt. In dem U-förmigen Rohrteil sammelte sich eine ölige, mit Kriställchen durchsetzte Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Äther herausgespült, vom wässrigen Medium getrennt, der Äther getrocknet und in einem offenen Schälchen abdunsten gelassen. Der Ätherrückstand stellte ein schmieriges, von Kristallen durchsetztes, gelbliches Produkt dar. Nach zweimaligem Umlösen aus 96%igem Alkohol erhielten wir blau fluoreszierende Kristalle vom Fp. 201 bis 202°, in einer Ausbeute von etwa 9 mg. Ein flüchtiges Produkt konnte im Pentan nicht nachgewiesen werden.

Analysen-Ergebnisse:

4.475 mg Sbst.: 15.380 mg CO₂, 2.570 mg H₂O. — 2.590 mg Sbst.:
8.905 mg CO₂, 1.460 mg H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber.: C 93.75, H 6.25.
Gef.: C 93.73, 93.77, H 6.43, 6.31.

Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch hergestelltem β -Methylanthrazen zeigte keine Depression.