

erhaltenen Oxy-agathalin-benzoat¹⁾ trat keine Schmelzpunktdepression auf.

2.010 mg Subst. gaben 6,10 mg CO₂ und 1,08 mg H₂O

C₂₀H₁₈O₂ Ber. C 82,80 H 6,20%

Gef. „ 82,77 „ 6,01%

Die neutralen Anteile der Fraktionen 2 und 3 wurden zusammen über Natrium destilliert. Es konnte aus dem Destillat ein schwarzrotes Pikrat in Methanol hergestellt werden. Die Menge war aber zu gering, um näher untersucht werden zu können. Der Smp. lag bei 173—174°.

2.965 mg Subst. gaben 6,52 mg CO₂ und 1,07 mg H₂O

C₂₁H₁₅O₇N₃ Ber. C 59,9 H 3,6%

Gef. „ 59,98 „ 4,03%

Die Fraktionen 4, 5 und 6 wurden in Petroläther gelöst und bei -10° stehen gelassen. Aus Fraktion 6 schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines bräunlichen amorphen Pulvers ab, das vorläufig noch nicht völlig gereinigt werden konnte.

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

191. Polyterpene und Polyterpenoide CXXII²⁾.

Nachweis einer Doppelbindung in der Chinovasäure

von L. Ruzicka und V. Prelog.

30. X. 37.)

Über die Chinovasäure C₃₀H₄₆O₅ ist durch die eingehenden Untersuchungen von *Wieland* und Mitarbeitern ein grosses Tatsachenmaterial bekannt geworden. Letzthin konnten *Wieland*, *Hartmann* und *Dietrich*³⁾ durch Dehydrierung der Brenz-chinovasäure das gleiche homologe Picen vom Smp. 306° erhalten, das in unserem Laboratorium aus einer Reihe von Triterpenen als Dehydrierungsprodukt isoliert worden war und inzwischen durch Synthese als 1,8-Dimethyl-picen identifiziert wurde⁴⁾.

Es war bisher nicht gelungen, in der Chinovasäure eine Doppelbindung nachzuweisen. Erst nach der thermischen Zersetzung, wobei Kohlendioxyd abgespalten wird, lässt sich in der entstandenen Brenz-chinovasäure C₂₉H₄₆O₃, ähnlich wie bei den anderen Oxy-triterpen-carbonsäuren, die Doppelbindung z. B. durch Anlagerung von Brom

¹⁾ Helv. **20**, 798 (1937).

²⁾ CXXI. Mitt. Helv. **20**, 1564 (1937).

³⁾ A. **522**, 191 (1936).

⁴⁾ *Ruzicka* und *Hoffmann*, Helv. **20**, 1155 (1937).

unter Entstehung eines Bromlactons feststellen. Acetyl-chinovasäure lagert dagegen kein Brom an. *Wieland* zog daher in Erwägung, dass in der Chinovasäure ein labiler sechster Ring anwesend sei, der bei der Bildung der Brenz-chinovasäure zu einer Doppelbindung aufgespalten wird.

Man hat bis vor kurzem auch bei der Glycyrrhetinsäure das Vorliegen eines hexacyclischen Ringsystems vorausgesetzt, da sich weder durch Bromaddition noch durch die Gelbfärbung mit Tetranitromethan eine Doppelbindung nachweisen liess. *Ruzicka* und *Leuenberger*¹⁾ machten darauf aufmerksam, dass das Absorptionsspektrum der Glycyrrhetinsäure für das Vorliegen einer α, β -ungesättigten Ketogruppe spricht und konnten durch katalytische Hydrierung²⁾ tatsächlich die sonst nicht als solche nachweisbare Ketogruppe zu einer CH_2 -Gruppe reduzieren. Die so entstandene Desoxyglycyrrhetinsäure, sowie ihr Methylester und das Acetylderivat des Methylesters zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der Glycyrrhetinsäure eine starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan in Chloroformlösung.

Bei der Glycyrrhetinsäure ist also die Doppelbindung durch die benachbarte Ketogruppe maskiert³⁾. Die Chinovasäure als Oxydicarbonsäure kann natürlich keine solche Gruppierung enthalten, was übrigens auch das Absorptionsspektrum des Acetyl-chinovasäure-dimethylesters (Kurve A in Figur 1)⁴⁾ zeigt, bei welchem das für α, β -ungesättigte Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = \text{ca. } 4,0$) fehlt. Wir hielten es aber dennoch für möglich, dass die beiden Carboxyle in der Chinovasäure, ohne der Doppelbindung direkt benachbart zu sein, dieselbe auf indirektem Wege maskieren. Eine erste Bestätigung dieser Vermutung lag in der Beobachtung, dass Chinovasäure-dimethylester sowie das Acetylderivat des letzteren in Chloroformlösung mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung zeigen. Da sich aus diesen Verbindungen durch energische alkalische Verseifung, Erhitzen mit 30-proz. alkoholischer Kalilauge im Einschmelzrohr auf 150°⁵⁾, wieder Chinovasäure zurückgewinnen lässt, folgt klar, dass diese Derivate noch das unveränderte Ringsystem aufweisen.

Es konnte die Anwesenheit der Doppelbindung in der Chinovasäure noch deutlicher bewiesen werden. *Wieland* und *Toshio Hoshino*⁶⁾ erhielten bei der Oxydation von Acetyl-chinovasäure-dimethylester

¹⁾ Zitiert bei *Ruzicka* und *Cohen*, *Helv.* **20**, 804 (1937).

²⁾ *Helv.* **20**, 1271 (1937).

³⁾ Vgl. unsere Ausführungen über die α, β -ungesättigte Ketogruppierung in *Helv.* **20**, 1275 (1937).

⁴⁾ Wir verdanken die Aufnahme der beiden Absorptionskurven Herrn Privatdoz. Dr. *Almasy* am Physikal.-chem. Institut der Universität Zürich.

⁵⁾ *Wieland* und *Erlenbach*, *A.* **453**, 83 (1927).

⁶⁾ *A.* **479**, 201 (1930).

($C_{34}H_{52}O_6$) mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung eine Verbindung $C_{34}H_{50}O_7$ in welcher also 2 H-Atome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, das bisher nicht näher charakterisiert werden konnte. Wir hielten es für möglich, dass dieses Sauerstoffatom in direkter Nachbarstellung zur Doppelbindung sitzt, da das Oxydationsprodukt mit Tetranitromethan keine Farbenreaktion zeigt. In diesem Falle hätten wir eine α, β -ungesättigte Ketogruppe vor uns, ähnlich wie in der Keto-acetyl-oleanolsäure und der Glycyrrhetinsäure¹⁾. Tatsächlich weist das Absorptionsspektrum des Oxydationsproduktes $C_{34}H_{50}O_7$, genau gleich wie bei den erwähnten beiden Verbindungen der Triterpenreihe, ein Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = \text{ca. } 4,0$) auf (vgl. Kurve B in Fig. 1). Wie schon oben erwähnt wurde liess sich die Ketogruppe der Glycyrrhetinsäure wegreduzieren, ähnlich wie es auch bei Keto-acetyl-oleanolsäure möglich war¹⁾. Wir unterzogen daher das Oxydationsprodukt $C_{34}H_{50}O_7$ der katalytischen Hydrierung unter den bei den anderen zwei Verbindungen eingehaltenen Bedingungen und konnten dabei tatsächlich das neue Sauerstoffatom durch zwei H-Atome ersetzen unter Rückbildung des Acetyl-chinovasäure-dimethylesters. Es dürfte also kein Zweifel mehr bestehen, dass in der *Chinovasäure eine einfach ungesättigte, pentacyclische Verbindung* vorliegt. Das Oxydationsprodukt $C_{34}H_{50}O_7$ wäre danach als Keto-acetyl-chinovasäure-dimethylester zu bezeichnen.

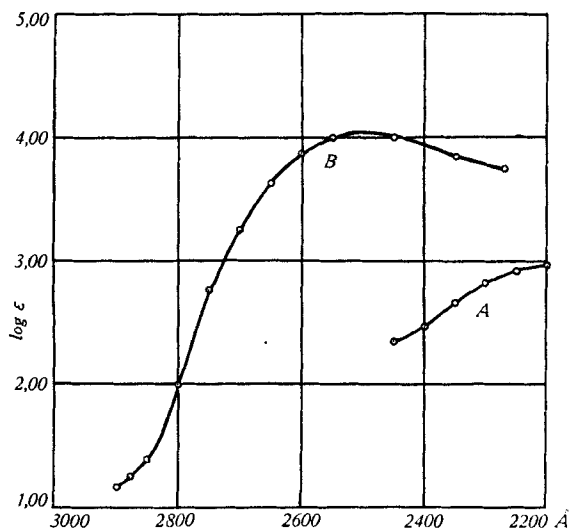


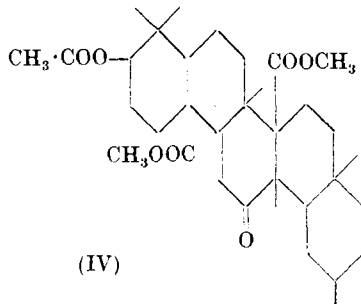
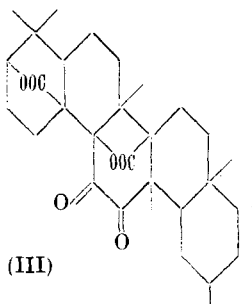
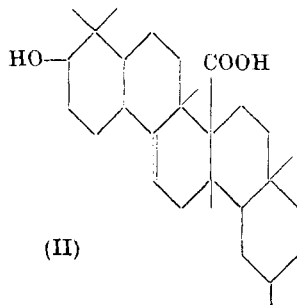
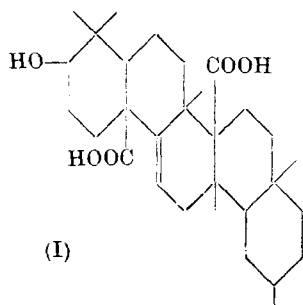
Fig. 1.

A Absorptionsspektrum von Acetyl-chinovasäure-dimethylester (in alkoholischer Lösung, $d = 1$ cm, $c = 1$ Mol/Ltr.).

B Absorptionsspektrum des Oxydationsproduktes $C_{34}H_{50}O_7$ (wie bei A).

¹⁾ Helv. **20**, 804 (1937).

Wir möchten unter Berücksichtigung der Arbeiten von *Wieland* und des von uns für die pentacyclischen Oxy-triterpensäuren vorgeschlagenen Kohlenstoffgerüsts¹⁾ für Chinovasäure Formel I in Erwägung ziehen. Der Brenz-chinovasäure sollte dann Formel II zukommen und dem Novachinon Formel III. Die Formel IV wäre die des Keto-acetyl-chinovasäure-dimethylesters. Voraussetzung für diese Formeln ist die allerdings bisher nicht bewiesene Stellung des Hydroxyls im Ringe A neben dem dimethylierten Kohlenstoff, die vorläufig dort in Analogie mit den anderen Oxy-triterpensäuren angenommen werden kann.



Wieland, *Hartmann* und *Dietrich* haben unter Benützung unserer ersten Formel des Kohlenstoffgerüsts pentacyclischer Oxy-triterpencarbonsäuren zwei Formeln für Chinovasäure zur Diskussion gestellt, von denen die eine²⁾, abgesehen von der Doppelbindung, im Prinzip mit Formel I übereinstimmt. *Wieland*, *Hartmann* und *Dietrich* zogen allerdings eine andere Formel mit grösserer gegenseitiger Entfernung der beiden Carboxyle³⁾ vor, da sie unserer damaligen Formel der Oxy-triterpencarbonsäuren ähnlicher war, heben aber ganz richtig hervor, dass die Lage des einen Carboxyls am mittleren Ringe (wie in obiger Formel I und der *Wieland*'schen Va) das verschiedene Verhalten der Chinovasäure und der anderen Oxy-triterpencarbon-

¹⁾ Vgl. *Helv.* **20**, 325 (1937) und spätere Mitteilungen in dieser Zeitschrift.

²⁾ *A.* **522**, 195 (1936), Formel Va.

³⁾ *A.* **522**, 195 (1936), Formel V.

säuren bei der Dehydrierung verständlich machen würde. Wir führten nämlich die Spaltung der Triterpene bei der Dehydrierung in Naphthalinderivate zurück auf die Anwesenheit der zwei am mittleren Ringe benachbarten quaternären Kohlenstoffatome. Es ist begreiflich, dass nach der Abspaltung des an einer dieser Stellungen sitzenden Carboxyls der Chinovasäure das Picengerüst bei der Dehydrierung beständiger ist und nicht mehr in der Mitte zerfällt.

Wir danken der *Braunschweiger Chininfabrik*, sowie Herrn Prof. *Votoček* in Prag für die gütige Überlassung von Chinovasäure.

Experimenteller Teil¹⁾.

Nacharbeitung bekannter Vorschriften.

Chinovasäure-dimethylester. Gearbeitet wurde nach der bei *Wieland* und *Erlenbach*²⁾ zitierten Vorschrift von *F. Kremp*. Für das Umkrystallisieren wurde statt Petroläther Kohlenstoff-tetrachlorid verwendet. Das nach 3-maligem Umkrystallisieren konstant bei 175—176° schmelzende Präparat wurde zur Kontrolle analysiert.

$C_{32}H_{50}O_5$	Ber. C 74,65	H 9,80%
	Gef. „ 74,69	„ 9,75%

Bei 48-stündigem Kochen mit 1-n. alkoholischer Kalilauge tritt auch nicht spurenweise Verseifung ein.

Acetyl-chinovasäure-dimethylester. *Wieland* und *Toshio Hoshino*³⁾ acetylierten den Dimethylester durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridinlösung. Wir erwärmten dagegen mit der doppelten Menge Acetanhydrid 1 Stunde am Wasserbade. Umkrystallisiert wurde aus Aceton-Methanol oder nur aus Methanol, wonach der Smp. 218—219° erreicht wurde. *Wieland* und *Toshio Hoshino* geben 208—209° an. Das gleiche Produkt erhielten wir auch bei der Umsetzung von Monoacetyl-chinovasäure mit Diazomethan.

$C_{34}H_{52}O_6$	Ber. C 73,32	H 9,41%
	Gef. „ 73,26	„ 9,47%

Oxydation mit Chromtrioxyd. Gearbeitet wurde nach der Vorschrift von *Wieland* und *Toshio Hoshino*⁴⁾. Das Oxydationsprodukt wurde zweimal aus Methanol umkrystallisiert, wonach es bei 245—246° schmolz.

$C_{34}H_{50}O_7$	Ber. C 71,53	H 8,84%
	Gef. „ 71,60	„ 8,85%

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ A. 453, 83 (1927).

³⁾ A. 479, 201 (1930).

⁴⁾ A. 479, 202 (1930); die Autoren geben für das Oxydationsprodukt den Smp. 239—240° an.

Katalytische Hydrierung des Oxydationsproduktes $C_{34}H_{56}O_7$.

0,20 g Substanz wurden mit 0,20 g Platinoxid in 10 cm³ Eisessig hydriert. Nach 24 Stunden war die Umsetzung beendet; aufgenommen wurden 19 cm³ Wasserstoff (= ungefähr 2 Mol). Die Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators in Vakuum verdampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkrystallisiert. Der Smp. lag bei 218—219°; im Gemisch mit Acetyl-chinovasäure-dimethylester trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

Gef. C 73,41 H 9,47%

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

192. Über Amminkomplexe von Schwermetallsalzen der Adipinsäure

von Alfred Maritz.

(4. X. 37.)

W. Dieterle und C. Hell¹⁾ beschrieben vor mehr als 50 Jahren die Salze der Adipinsäure²⁾ mit einer Reihe von Kationen. Ich habe nun aus einzelnen jener Salze durch Addition von Ammoniak oder Pyridin Komplexverbindungen gewonnen und untersucht. Ich wählte zu diesem Behufe die Adipate von Kupfer, Zink, Cadmium und Nickel.

Kupfer(II)diammin-adipat.

Kupfer(II)adipat-monohydrat, $CuC_6H_8O_4 + H_2O$, fällt als feinkrystallinischer blaugrüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Natriumadipat mit einer solchen von Kupfer(II)sulfat aus. Eine Aufschlemmung des lufttrockenen Präparates in Methylalkohol wurde mit Ammoniakgas behandelt. Unter Selbsterwärmung bis fast zum Sieden trat eine tiefe Blaufärbung auf, wobei sich ein Teil des Kupfer(II)adipats auflöste. Nach dem Abkühlen war alles, auch der ungelöst gebliebene Teil, in tiefblaue Krystallnadeln verwandelt, die schon beim Liegen an der Luft langsam Ammoniak verlieren, aber erst nach etwa 4 Tagen völlig wieder in Kupfer(II)-adipat übergegangen sind.

0,8243 g Subst. verbrauchten (nach Abdestillieren mit NaOH) 6,28 cm³ n. HCl
und gaben (nach Ansäuern mit H₂SO₄ und Elektrolyse) 0,2034 g Cu

0,8238 g Subst. verloren bei 110° 0,1783 g H₂O + NH₃

$[Cu(NH_3)_2]C_6H_8O_4 + H_2O$	Ber. Cu 24,48	NH ₃ 13,12	H ₂ O 6,93%
	Gef. .. 24,67	.. 12,98	.. 8,66%

¹⁾ B. 17, 2221 (1884).

²⁾ die heute zu billigem Preise erhältlich ist.