

Diacetyl- α -dihydro-phylochinon nimmt bei der katalytischen Reduktion genau 3 Mol Wasserstoff auf, und zwar innerhalb weniger Minuten. Das Absorptionsspektrum der Verbindung ist von demjenigen des Phylochinons vollständig verschieden. Wie Figur 2

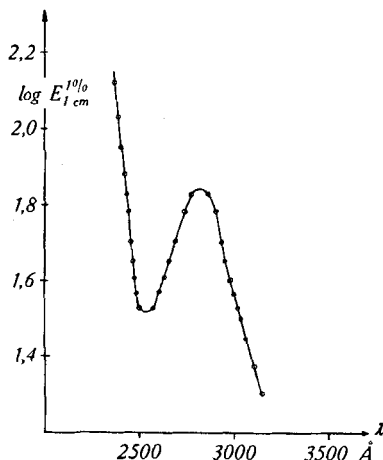


Fig. 2.

Absorptionsspektrum des α -Dihydro-phylochinons.

erkennen lässt, tritt im Spektrum ein Maximum bei 282 m μ und ein Minimum bei 250 m μ auf.

Die Untersuchung des Phylochinons wird fortgesetzt.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

115. Zur Kenntnis der Triterpene

(50. Mitteilung¹⁾)

Umwandlung der β -Boswellinsäure in α -Amyrin

von L. Ruzicka und W. Wirz.

(1. VI. 39.)

Vor einiger Zeit wurde die Überführung der Oleanolsäure in β -Amyrin beschrieben²⁾. Die Methode bestand in der Reduktion von Acetyl-oleanolsäure-chlorid zum Aldehyd und Erhitzen des Semicarbazons des letzteren mit Natriumalkoholat. Diese Arbeitsweise wurde sowohl in unserem Laboratorium³⁾ wie auch von anderer

¹⁾ 49. Mitteilung Helv. **22**, 788 (1939).

²⁾ Ruzicka und Schellenberg, Helv. **20**, 1553 (1937).

³⁾ Ruzicka und Marzer, Helv. **22**, 195 (1939).

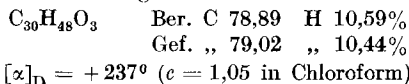
Seite¹⁾ auf weitere Beispiele der Triterpenreihe übertragen und es konnten so Beziehungen zwischen α - und β -Amyrin einerseits und Triterpen-carbonsäuren andererseits festgestellt werden, die für die Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution der ganzen Gruppe von Bedeutung sind. Wir sind daher auch weiterhin mit der Übertragung unserer Methodik auf die bekannten Triterpen-carbonsäuren beschäftigt²⁾ und berichten hier über ein neues Beispiel, die im Weihrauch enthaltene β -Boswellinsäure.

Hydrierung des Acetyl- β -boswellinsäure-chlorids in Gegenwart eines Palladium-Katalysators³⁾ in kochender Toluol-Lösung lieferte einen vorläufig nur in rohem Zustande erhaltenen Aldehyd, der durch sein krystallisiertes Oxim und Semicarbazon charakterisiert werden konnte. Erhitzen des Semicarbazons mit Natriumäthylat auf 200° lieferte α -Amyrin, aus welchem zur Stützung des Identitätsbeweises noch das Acetat und das Benzoat bereitet wurden. Schmelzpunkt, Mischprobe mit Vergleichspräparaten und die optische Drehung dieser Produkte sprechen einwandfrei für das Vorliegen reinen α -Amyrins. Trotz gewisser bemerkenswerter Resultate, die *Simpson* und *Williams*⁴⁾ bei der Untersuchung der β -Boswellinsäure erhalten haben, halten wir es noch für verfrüht auf Einzelheiten einzugehen, die sich aus der Beziehung zwischen dieser Säure und dem α -Amyrin ergeben könnten.

Experimenteller Teil⁵⁾.

Zur Aufarbeitung von Weihrauch.

Es wurden 2 Kilo Weihrauch nach der von *Winterstein* und *Stein*⁶⁾ angegebenen Methode aufgearbeitet. Dabei erhielt man 130 g des Gemisches von Acetyl-boswellinsäuren. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol konnten 20 g reine Acetyl- β -boswellinsäure vom Smp. 273—275° gewonnen werden. Verseifen der Acetyl- β -boswellinsäure mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge führte zu β -Boswellinsäure, deren Schmelzpunkt nach 4-maligem Umkrystallisieren bei 236—238° lag. Zur Analyse wurde mehrere Stunden im Hochvakuum bei 140° getrocknet.



Acetyl- β -boswellinsäure-chlorid.

5 g reine Acetyl- β -boswellinsäure wurden mit 50 g Thionylchlorid versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei Anwendung höherer Temperatur verschmiert die Substanz. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum ver-

¹⁾ *J. A. Goodson*, Soc. **1938**, 999.

²⁾ Wir möchten daher Fachgenossen, die irgendein Beispiel selbst untersuchen wollen, um Mitteilung bitten, damit überflüssige Doppelarbeit vermieden wird.

³⁾ Ohne Zufügung von Katalysatorgift, wie es beim ursprünglichen *Rosenmund*-schen Verfahren üblich ist. ⁴⁾ Soc. **1938**, 686, 1712.

⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. ⁶⁾ *Z. physiol. Ch.* **208**, 11 (1932).

dampft und der Rückstand zwei Tage über Kaliumhydroxyd im Vakuum getrocknet. Dann wurde in warmem Hexan aufgenommen und die Lösung stehen gelassen. Nach zwei Tagen hatten sich grosse würfelförmige Krystalle abgeschieden. Diese wurden bis zum konstanten Schmelzpunkt von 193° aus Hexan umkrystallisiert. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 120° während 3 Stunden getrocknet.

3,724 mg Subst. gaben 10,132 mg CO₂ und 3,121 mg H₂O

7,468 mg Subst. gaben 2,101 mg AgCl

C ₃₂ H ₁₉ O ₃ Cl	Ber. C 74,31	H 9,55	Cl 6,86%
	Gef. „ 74,18	„ 9,40	„ 6,96%

Reduktion von Acetyl-β-boswellinsäure-chlorid nach
Rosenmund in Toluol-Lösung.

500 mg Säurechlorid wurden in 10 cm³ Toluol gelöst und in Gegenwart von 500 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator hydriert. Auf die Zugabe von Katalysatorgift wurde verzichtet. Nach 3-stündigem Kochen waren 80% der berechneten Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und durch eine Säule von 20 g standardisiertem Aluminiumoxyd filtriert. Die im Filtrat enthaltenen 370 mg Substanz konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden (roher Acetyl-β-boswellin-aldehyd).

Oxim. 80 mg des so bereiteten rohen Aldehyds wurden mit 200 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und 400 mg Natriumacetat fünf Stunden in 20 cm³ absolutem Alkohol gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols nahm man den Rückstand in Äther auf und wusch mit Wasser. Das Produkt wurde sechsmal aus Methanol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 226° stieg. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung.

3,890 mg Subst. gaben 11,08 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

4,605 mg Subst. gaben 0,131 cm³ N₂ (21°, 721 mm)

C ₃₂ H ₅₁ O ₃ N	Ber. C 77,21	H 10,33	N 2,81%
	Gef. „ 77,67	„ 10,18	„ 3,13%

Semicarbazon. 150 mg des rohen Aldehyds wurden in einer Lösung von Semicarbazid-acetat (aus 500 mg Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat) in 20 cm³ absolutem Alkohol 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum teilweise eingedampft, mit Wasser versetzt, das ausgefallene Semicarbazon abgenutscht und mit heissem Wasser gut gewaschen. Aus Methanol krystallisierte die Substanz in feinen Nadelchen und schmolz nach sechsmaligem Umkrystallisieren unter Gelbfärbung bei 281—284°.

3,992 mg Subst. gaben 10,78 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O

2,26 mg Subst. gaben 0,162 cm³ N₂ (19°, 714 mm)

C ₃₃ H ₅₃ O ₃ N ₃	Ber. C 73,42	H 9,90	N 7,79%
	Gef. „ 73,64	„ 9,73	„ 7,87%

Umwandlung des Semicarbazons in α -Amyrin.

350 mg Semicarbazon wurden im Einschlußrohr in einer Lösung von 0,5 g Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol 20 Stunden auf 200° erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge und Salzsäure gewaschen und dann eingedampft. Der in Petroläther aufgenommene Rückstand wurde durch eine Säule von 20 g Aluminiumoxyd filtriert. Petroläther eluierte 20 mg nicht krystallisierbare Substanz. Die Hauptmenge (250 mg) konnte mit Benzol aus der Säule herausgewaschen werden. Aus methylalkoholischer Lösung schieden sich Krystalle ab, die nach viermaligem Umkrystallisieren bei 185—187° schmolzen.

3,294 mg Subst. gaben 10,208 mg CO₂ und 3,462 mg H₂O

C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81%
 Gef. „ 84,51 „ 11,76%

[α]_D = +91,4° (*c* = 0,394 in Benzol)

Der Mischschmelzpunkt mit einem Präparat reinen α -Amyrins¹⁾ aus Manila-Elemi vom Smp. 182—184° lag bei 184—187°.

Acetylderivat. 80 mg des so gewonnenen α -Amyrins wurden mit 3 cm³ Pyridin und 4 cm³ Acetanhydrid kurze Zeit erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus Chloroform-Methanol mehrmals umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Vergleichspräparat von α -Amyrinacetat lagen bei 225—226°.

3,746 mg Subst. gaben 11,254 mg CO₂ und 3,717 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18%
 Gef. „ 81,93 „ 11,10%

[α]_D = +83,3° (*c* = 0,724 in Chloroform)

Benzoat. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 193—194°, und die Mischprobe mit einem bei 195—196° schmelzenden Vergleichspräparate¹⁾ schmolz bei 193—195°.

C₃₇H₅₄O₂ Ber. C 83,72 H 10,26%
 Gef. „ 83,78 „ 10,17%

Die Mikroanalysen sind unter der Leitung von Herrn *J. Gubser* ausgeführt worden.

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

¹⁾ Vgl. die Bemerkungen zum Schmelzpunkt von α -Amyrin und seinen Estern in *Helv.* **20**, 1274 (1937).