

Wir bekommen mit Rosolsäure in Glycerin oder Butylalkohol auch einen Absorptionszuwachs. 0,7 g Rosolsäure in 5 cm<sup>3</sup> Glycerin geben einen Absorptionszuwachs von 2,5 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, was etwa 5 % Carbonsäure-Bildung entsprechen würde. Um die Umsatzquote weiter zu treiben, wandten wir den Druckautoklaven an. Lässt man nun einen Tropfen der so behandelten Rosolsäure-Glycerin-Lösung in Wasser fallen, so bemerkt man — deutlicher noch im Fluoroskop — grüne Fluoreszenz der Schliere, die wir wohl als Anzeichen stattgefundenener Carboxylierung der Rosolsäure ansehen dürfen. Auch spektroskopische Befunde, welche in der Dissertation von *Namek* beschrieben werden, müssen in gleicher Weise gedeutet werden.

Wir betrachten die somit wahrscheinlich gemachte Carboxylierung der Rosolsäure zu einer Triphenylmethan-carbonsäure als ein Modell für die mögliche Recarboxylierung von Chlorophyll, wenn dieses, wie *E. Baur* annimmt, durch Photolyse eine seiner Carboxylgruppen verloren hat. Wir glauben, dass die isolierte Beobachtung der Bindung von Kohlendioxyd an Alkohole und der Bindung von Kohlensäure-Estern an einen carboxylierbaren Farbstoff die Bedenken zerstreut, die gegen die Annahme entsprechender Vorgänge im Zuge der Assimilation vorgebracht werden könnten.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Eidg.  
Techn. Hochschule. August 1940.

## 127. Zur Konstitution des Onocerins<sup>1)</sup>

von J. Zimmermann.

(31. VIII. 40.)

Wie früher mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, verwandelt sich das Onocerin beim Verestern mit 90-proz. Ameisensäure, oder durch Kochen seines Diacetats mit derselben Säure, in ein Produkt, das sich vom ursprünglichen durch einen anderen Schmelzpunkt und durch höhere spez. Drehung unterscheidet. Wie sich inzwischen zeigte, kann die gleiche Umwandlung auch bewirkt werden durch Auflösen des Onocerin-diacetats in Schwefelsäure-haltigem Eisessig. Zur Unterscheidung der beiden Produkte soll das ursprüngliche mit  $\alpha$ - und das durch Säuren umgelagerte mit  $\beta$ -Onocerin bezeichnet werden.

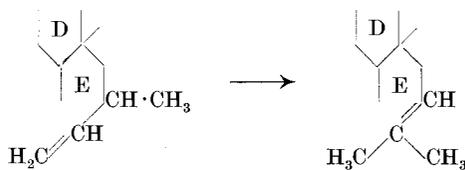
Die früher geäußerte Vermutung, wonach diese Umwandlung auf eine Cyclisierung des ursprünglich tetracyclischen Onocerins in eine pentaacyclische Verbindung zurückzuführen sei, konnte bei näherer Untersuchung nicht bestätigt werden. Im Falle eines Ring-schlusses sollte das  $\beta$ -Onocerin nur eine Doppelbindung aufweisen,

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung über Triterpen-diole; 3. Mitt. Helv. 21, 853 (1938).

die Titration mit Benzopersäure aber zeigt auch hier, wie beim  $\alpha$ -Onocerin, die Anwesenheit zweier Doppelbindungen an.

Einen Einblick in die Art der Umwandlung des Onocerins unter dem Einfluss von Säuren ermöglichen die Ergebnisse der Ozonisierung. Als mit Wasserdampf flüchtiges Spaltstück von  $\alpha$ -Onocerin-diacetat wurde in wiederholten Ansätzen Formaldehyd festgestellt, dessen Menge zu 1 Mol bestimmt wurde, während Aceton fehlte; beim  $\beta$ -Onocerin-diacetat dagegen wurde, bei Abwesenheit von Formaldehyd, Aceton erhalten, dessen Menge allerdings nur einmal zu ungefähr 1 Mol bestimmt werden konnte, das aber in jedem Ansatz als p-Nitro- und 2,4-Dinitrophenyl-hydrason nachzuweisen war. Ameisensäure oder Schwefelsäure bewirken also beim  $\alpha$ -Onocerin die Wanderung einer Doppelbindung. Nach *W. Hückel*<sup>1)</sup> ist die Umwandlung ungesättigter Verbindungen unter dem Einfluss von Säuren als Retropinakolin-Umlagerung aufzufassen.

Unter Zugrundelegung der Formulierung der Triterpene von *Ruzicka* und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass *Schulze*<sup>2)</sup> bei der Dehydrierung von  $\alpha$ -Onocerin mit Selen 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin in reichlicher Menge festgestellt hat, und da ferner dieses Dehydrierungs-Produkt nach *Ruzicka*<sup>3)</sup> charakteristisch ist für die Ringe A und B der Triterpene, kann die Retropinakolin-Umlagerung nur im offenen Ringe E stattfinden, im Sinne nachstehender Formeln



Als weiteres Spaltstück der Ozonide erhält man, neben sehr wenig nichtkrystallisierenden Säuren, beim  $\alpha$ -Onocerin ein krystallisiertes, neutrales, gegen Tetranitromethan gesättigtes Produkt, das erst nach dem Verseifen brauchbare Analysenresultate liefert; und zwar stimmen die Analysen auf eine Dioxy-dicarbonyl-Verbindung mit 28 C-Atomen oder, nach dem Verestern mit Acetanhydrid, auf das entsprechende Diacetat, statt, wie zu erwarten wäre, nach Abspaltung einer Methylengruppe und Aufspaltung der zweiten Doppelbindung auf eine sauerstoff-reichere Verbindung mit 29 C-Atomen. Auch beim Kochen des ursprünglichen nicht verseiften Spaltstücks mit Hydroxylamin-acetat resultiert ein Dioxim mit der entsprechenden Anzahl von C-Atomen. Dieser Befund soll vorläufig nicht gedeutet werden, er wird wahrscheinlich, in Verbindung mit anderen Untersuchungs-Ergebnissen, es erlauben, etwas Genaueres über die Lage der zweiten Doppelbindung auszusagen.

<sup>1)</sup> Theoret. Grundl. der org. Chemie, 1. Band, S. 212, 1. Aufl.

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **238**, 35 (1936).

<sup>3)</sup> Helv. **20**, 326 (1937).

Aus dem  $\beta$ -Onocerin-ozonid sind keine krystallisierten Spaltstücke zu erhalten; es war auch nicht möglich, aus dem schwach gelben Harz zu krystallisierten Carbonyl-Derivaten zu gelangen. Nach dem Kochen des Harzes mit alkoholischer Kalilauge erhält man eine kleine Menge gelber Krystalle, die aber keine brauchbaren Analysen lieferten.

### Experimenteller Teil.

#### Ozonisierung von $\alpha$ - und $\beta$ -Onocerin-diacetat.

Ein schwacher Ozonstrom wurde durch eine Aufschlammung von 1 g feingeriebenem  $\alpha$ -Onocerin-diacetat in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig geleitet, wobei die Krystalle langsam in Lösung gingen. Nach vollständiger Lösung wurde noch eine Stunde, im ganzen etwa sechs Stunden lang ozonisiert. An das Einleitungs-Gefäß war eine mit etwas Wasser gefüllte und mit Eis gekühlte Waschflasche angeschlossen. Nach Beendigung der Ozonisierung wurde der Inhalt beider Gefäße in einen Literkolben gespült und über Nacht stehen gelassen, worauf bei gleichgehaltenem Volumen des Kolbeninhalts ein langsamer Dampfstrom durchgeleitet wurde, sodass im Laufe von drei Stunden etwa 350 cm<sup>3</sup> überdestillierten. Das Destillat wurde auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt und davon je 50 cm<sup>3</sup>, entsprechend 0,1 g Substanz nach Abstumpfung der Essigsäure mit Kalilauge, zur Bestimmung des Formaldehyds mit Dimedon verwendet.

0,1 g Subst. gaben 0,0537 g Formal-dimedon, Smp. 189°  
Gef. 0,96 Mol Formaldehyd

Zu 200 cm<sup>3</sup> des Wasserdampfdestillats wurde, nachdem die Essigsäure mit Kalilauge neutralisiert war, überschüssiges Silbernitrat zugefügt und unter Rühren 0,1-n. Kalilauge zugetropft. Nach einiger Zeit wurde das Silberoxyd abfiltriert und das Filtrat langsam destilliert. Das Destillat gab keine Reaktion mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und dieser 1½ Stunden mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gekocht. Danach wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgenutscht, wiederholt mit Wasser gewaschen und einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die derben durchsichtigen Säulen schmolzen bei 217°.

3,654 mg Subst. gaben 10,120 mg CO<sub>2</sub> und 3,285 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>28</sub>H<sub>45</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 75,45 H 10,17%  
Gef. „ 75,53 „ 10,06%

Das entsprechende Diacetat wurde erhalten durch Kochen dieses Diols mit Essigsäure-anhydrid. Smp. 165°.

3,506 mg Subst. gaben 9,286 mg CO<sub>2</sub> und 3,015 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 72,53 H 9,33%  
Gef. „ 72,28 „ 9,62%

Durch 2-stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des ursprünglichen, also nicht verseiften Spaltproduktes mit Hydroxylaminacetat erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung ein Diacetyldioxim vom Smp. 265°.

4,231 mg Subst. gaben 10,653 mg CO<sub>2</sub> und 3,642 mg H<sub>2</sub>O  
 2,572; 4,380 mg Subst. gaben 0,120; 0,213 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 727 mm; 22°, 713 mm)  
 C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 68,64 H 9,20 N 5,01%  
 Gef. „ 68,66 „ 9,62 „ 5,20; 5,36%

Die Ozonisierung von  $\beta$ -Onocerin-diacetat und die Spaltung der Ozonide wurde in gleicher Weise durchgeführt wie beim  $\alpha$ -Onocerin-diacetat.

In 200 cm<sup>3</sup> des Wasserdampf-Destillats wurde die Essigsäure neutralisiert und davon wiederum 200 cm<sup>3</sup> abdestilliert. 50 cm<sup>3</sup> dieses Destillats, entsprechend 0,1 g Diacetat, wurden zur Bestimmung des Acetons nach *Messinger* verwendet.

50 cm<sup>3</sup> entsprechend 0,1 g Subst. verbrauchten 8,85 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Gef. 0,78 Mol Aceton

Das Aceton wurde ausserdem als p-Nitro- und 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert. Die Schmelzpunkte und Mischsmp. lagen bei 148° und 124°. Mit Dimedon wurde keine Fällung erhalten. Das mit Wasserdampf nichtflüchtige Spaltstück von  $\beta$ -Onocerin-diacetat-ozonid war, wie bereits erwähnt, ein schwach gelbes nicht krystallisierendes Harz, das nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge eine geringe Menge gelber Krystalle lieferte.

#### Titrationen mit Benzopersäure.

Die Titrationen wurden in üblicher Weise ausgeführt. Nach dem Zufügen von überschüssiger 0,5-n. Benzopersäure-Lösung in Chloroform zur gelösten Substanz wurde nach 48-stündigem Stehen bei 8° zurücktitriert.

152 mg  $\alpha$ -Onocerin-diacetat verbrauchten 11,4 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; gef. 1,96 Atome O  
 152 mg  $\beta$ -Onocerin-diacetat verbrauchten 11,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; gef. 2,0 Atome O

#### Umlagerung von $\alpha$ -Onocerin-diacetat mit Eisessig-Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von 1 g  $\alpha$ -Onocerin-diacetat in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden bei 40° 50 cm<sup>3</sup> Eisessig, der 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure enthielt, zugefügt und einige Stunden bei dieser Temperatur und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Hauptmenge des umgelagerten Produktes ( $\beta$ -Onocerin-diacetat), die auskrystallisierte, wurde mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol den richtigen Smp. von 260°.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule ausgeführt, für welches Entgegenkommen ich Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.