

Substanz I: gibt anfänglich nur Gelbfärbung, die erst nach 2—6 Stunden auf dem Wasserbad durch die langsam eintretende Hydrolyse nach grün umschlägt.

Saure Hydrolyse von Substanz A bzw. I: (Kochen mit 20 proz. HCl, 15 Stunden); beide Hydrolysate geben starke Ninhydrin-Reaktionen.

Die Verbrennungsanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. W. Manser und W. Jngold ausgeführt.

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

21. Zur Kenntnis der Triterpene.

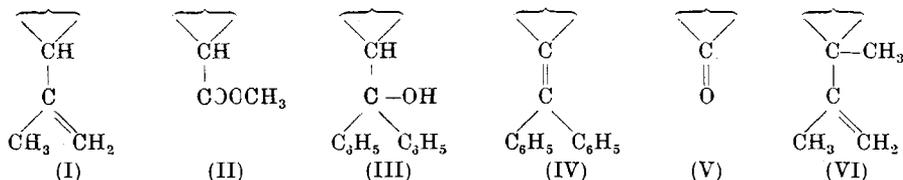
(92. Mitteilung¹⁾).

Abbau des Bisnor-lupansäure-methylesters zur C₂₇-Stufe

von L. Ruzicka, W. Huber und O. Jeger.

(26. XII. 44.)

In einer früheren Mitteilung haben wir für das Lupeol und das Betulin die Anwesenheit einer Isopropenyl-Gruppe (Teilformel I) nachgewiesen²⁾. In dieser Arbeit berichten wir über den weiteren Abbau des Bisnor-lupansäure-methylesters (II) zur C₂₇-Stufe (V).



Nach Umsetzung des Esters (II) mit Phenylmagnesium-bromid in benzolischer Lösung und chromatographischer Trennung der Reaktionsprodukte haben wir in guter Ausbeute das bei 265—267° schmelzende Diphenyl-carbinol (III) isoliert, das ein U. V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 255 m μ , log ϵ = 3,3 aufweist (Fig. A, Kurve 1). Durch Kochen mit Acetanhydrid-Pyridin wurde III in das Diphenylmethen-Derivat (IV) übergeführt. Das U. V.-Absorptionsspektrum der Verbindung IV mit einem Maximum bei 247 m μ , log ϵ = 4,22 (Fig. A, Kurve 2) steht in guter Übereinstimmung mit dem U. V.-Spektrum des $\Delta^{23-3\alpha, 12\beta}$ -Diacetoxy-24,24-diphenyl-cholens³⁾. Die Anwesenheit des Chromophors (C₆H₅)₂C=C< in der Verbindung IV beweist, dass die Wasserabspaltung III \rightarrow IV ohne Umlagerungen des Gerüsts stattgefunden hat.

¹⁾ 91. Mitt. Helv. 27, 1859 (1944).

²⁾ Helv. 23, 1311 (1940).

³⁾ Helv. 27, 1820 (1944).

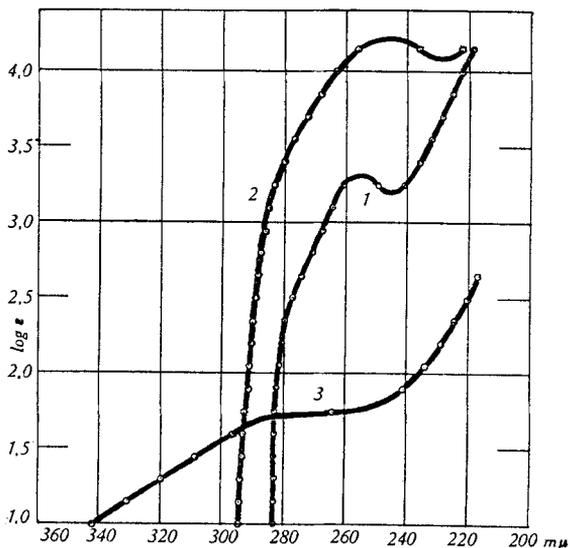


Fig. A¹).

Kurve 1: Diphenyl-carbinol III,
 Kurve 2: Diphenylmethen-Derivat IV.
 Kurve 3: Trisnor-lupanon V.

Bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs IV mit Ozon erhielten wir zwei neutrale Abbauprodukte, die durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum getrennt werden konnten. Die leichter flüchtige, bei 181–182° schmelzende Verbindung $C_{27}H_{44}O$ weist ein für Carbonylgruppen typisches U. V.-Spektrum mit einer Inflexion bei 270–280 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,75$ auf (Fig. A, Kurve 3). Diese Gruppe konnte aber bis jetzt mit Carbonylreagentien, auch bei energischen Bedingungen nicht umgesetzt werden. Da V bei der Oxydation mit Benzopersäure und mit Chromsäure bei Zimmertemperatur nicht zur Säure oxydiert wird, liegt hier wahrscheinlich ein C_{27} -Keton, das Trisnor-lupanon vor.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben die von Jones und Meakins²⁾, sowie die von Kon und Mitarbeitern³⁾ auf Grund einiger Messungen an monomolekularen Filmen von Lupansäuren zur Diskussion gebrachten Formeln des Lupeols mit Bindung der Isopropenylgruppe an einem quaternären Kohlenstoffatom⁴⁾ (vgl. z. B. Teilformel VI) hinfällig gemacht.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ Die Kurven 1 und 2 wurden in Petroläther, die Kurve 3 in Alkohol aufgenommen.

²⁾ Soc. 1941, 759.

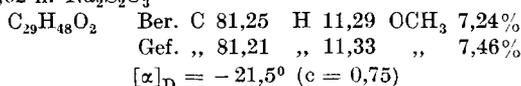
³⁾ Soc. 1942, 40.

⁴⁾ Vgl. auch die Formeln XII–XIV in Helv. 26, 2145 (1943).

Experimenteller Teil¹⁾.

Methylester der Bisnor-lupansäure (II).

Die nach den Angaben von *Ruzicka* und *Rosenkranz*²⁾ dargestellte Bisnor-lupansäure wird mit ätherischer Diazomethan-Lösung einige Zeit stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man Blättchen, die bei 190° schmelzen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Äthanol bis zum konstanten Smp. von 192° gereinigt werden. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert. 3,768 mg Subst. gaben 11,213 mg CO₂ und 3,814 mg H₂O
3,950 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher*
2,853 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃



Umsetzung des Bisnor-lupansäure-methylesters mit Phenylmagnesiumbromid zu III.

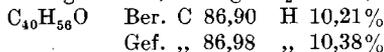
Zu einer siedenden Phenylmagnesiumbromid-Lösung, hergestellt aus 1,5 g Magnesium und 8 g Brombenzol in 40 cm³ trockenem Äther, wird innert 15 Minuten eine Lösung von 2 g Bisnor-lupansäure-methylester in 30 cm³ trockenem Benzol eintropfen gelassen. Durch Abstellen des Kühlwassers im Rückflusskühler lässt man den Äther langsam abdestillieren und erhitzt die verbleibende stark grüne Benzollösung noch 6 Stunden am Rückfluss. Nach dem Zerlegen des Reaktionsgemisches mit eiskalter 10-proz. Ammoniumchlorid-Lösung werden Benzol, Brombenzol und Diphenyl mit Wasserdampf abgeblasen. Die Ätherlösung des Rückstandes wird mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (2,7 g) wird in Petroläther gelöst und nach der Durchlaufmethode über 75 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierte Substanz
1—3	300 cm ³ Petroläther	140 mg Diphenyl
4—8	250 cm ³ Petroläther-Benzol 4:1	590 mg amorph
9—13	350 cm ³ Petroläther-Benzol 4:1	530 mg farblose Nadeln, Smp. 263—264°
14—16	300 cm ³ Petroläther-Benzol 1:1	430 mg farblose Nadeln, Smp. 263—264°

Mit Lösungsmitteln von steigendem Elutionsvermögen werden nur noch amorphe Fraktionen erhalten.

Fraktionen 9—16. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol erhält man konstant bei 265—267° schmelzende Nadeln, die mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung geben. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 240° Blocktemperatur sublimiert.

3,670 mg Subst. gaben 11,697 mg CO₂ und 3,404 mg H₂O



$$[\alpha]_{\text{D}} = -24,6^{\circ} \quad (c = 1,26)$$

Bei der Behandlung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wurde quantitativ Ausgangsmaterial zurückerhalten.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen sind in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt worden. ²⁾ *Helv.* **23**, 1311 (1940).

Überführung des Diphenyl-carbinols (III) in das Diphenylmethen-Derivat (IV).

530 mg Diphenyl-carbinol vom Smp. 264—266° werden mit 50 cm³ Acetanhydrid und 10 cm³ Pyridin 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Petroläther aufgenommen und die getrocknete Lösung durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Mit 200 cm³ Petroläther werden insgesamt 450 mg bei 247—248° schmelzender Krystalle eluiert. Nach mehrmaligem Umlösen schmilzt der in Nadeln krystallisierende Kohlenwasserstoff konstant bei 250° und gibt mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 225° Blocktemperatur sublimiert.

3,422; 3,670 mg Subst. gaben 11,253; 12,077 mg CO₂ und 3,152; 3,360 mg H₂O
 $C_{10}H_{84}$ Ber. C 89,82 H 10,18%
 Gef. „ 89,74; 89,80 „ 10,31; 10,24%
 $[\alpha]_D = -236^{\circ}; -240^{\circ}$ (c = 0,61; 0,73)

Abbau des Diphenylmethen-Derivates (IV) mit Ozon.

160 mg Substanz vom Smp. 248° werden in 10 cm³ trockenem Chloroform gelöst und bei -15° ein 3—4-proz. Ozonstrom (100 cm³/Min) während 20 Minuten durchgeleitet. Darnach zeigt eine Probe der Lösung mit Tetranitromethan keine Farbreaktion mehr. Das Chloroform wird im Vakuum bei 20° abgedampft, der Rückstand in 5 cm³ Eisessig aufgenommen, die Lösung mit wenig Zinkstaub versetzt und kurz auf 50° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine neutrale, z. T. krystalline Substanz. Diese wird in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—4	100 cm ³ Petroläther 60—70°	60 mg feine Nadeln, Smp. 200—280°
5—6	50 cm ³ Petroläther 60—70°	20 mg Nadeln, Smp. 167—172°
7—10	100 cm ³ Petroläther-Benzol 9:1	60 mg Nadeln, Smp. 167—172°

Die Fraktionen 5—10 wurden vereinigt und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert. Dadurch wird eine hochschmelzende (Smp. ca. 300°) bei 170° nicht sublimierbare Substanz abgetrennt. Das Sublimat wird mehrmals aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Die bei 181—182° schmelzenden Nadeln sind gegen Tetranitromethan gesättigt. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate, die im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert wurden.

2,392; 3,640 mg Subst. gaben 7,373; 11,255 mg CO₂ und 2,459; 3,768 mg H₂O
 $C_{27}H_{44}O$ Ber. C 84,31 H 11,53%
 Gef. „ 84,12; 84,38 „ 11,51; 11,58%
 $[\alpha]_D = +43^{\circ}$ (c = 0,44)

Es liegt das Trisnor-lupanon (V) vor.

Beim Versuch, in kochender äthanolischer Lösung ein Oxim herzustellen, wurde in quantitativer Ausbeute das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die Substanz V blieb nach 60-stündigem Stehen mit 0,1-n. Benzopersäure in Chloroform bei Zimmertemperatur unverändert; bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung (30 Stunden, 20°) wurde in 70-proz. Ausbeute ein neutrales Oxydationsprodukt isoliert, das bei ca. 210° schmilzt, worüber wir später berichten werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

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