

98. Zur Kenntnis der Triterpene.

(97. Mitteilung¹⁾).

Untersuchungen über die Lage der Doppelbindung im α -Amyrin

von L. Ruzicka, O. Jeger und E. Volli.

(12. V. 45.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpenoxyd auf α -Amyrin entsteht das *l*- α -Amyradien²⁾, für welches *Ewen, Gillam* und *Spring*³⁾ auf Grund des Absorptionsspektrums im U.V. (Maximum 240 m μ , log ϵ = 4,18) die Anwesenheit zweier konjugierter, auf verschiedene Ringe verteilter Doppelbindungen gefolgert haben. Die Entstehung einer solchen Verbindung lässt sich am einfachsten erklären durch die Annahme, dass die Doppelbindung und die Hydroxylgruppe im α -Amyrin nahe benachbart sind. Die englischen Autoren schlugen daher für das α -Amyrin die Teilformel I vor⁴⁾, die im Gegensatz zum β -Amyrin durch die Lage der Doppelbindung im Ringe B charakterisiert ist, und für *l*- α -Amyradien Formel II, die auch wir kürzlich zur Formulierung gewisser Umsetzungsprodukte des α -Amyrins verwendeten⁵⁾. Inzwischen machten wir Beobachtungen, die gegen die Lage der Doppelbindung des α -Amyrins im Ringe B sprechen.

Spring und *Vickerstaff*⁶⁾ behandelten das schon von *Vesterberg*⁷⁾ bereitete α -Amyrenonol (III, nach *Spring*) (U.V. Max. bei 250 m μ , log ϵ = 4,0) mit Phosphorpentachlorid und erhielten dabei zwei isomere Wasserabspaltungsprodukte α -Amyradienon-I und α -Amyradienon-II, die wie das Ausgangsmaterial eine Absorptionsbande bei 250 m μ , log ϵ = 4,1 aufweisen.

Wir haben vorläufig nur mit α -Amyradienon-I gearbeitet, das bei weitem das Hauptprodukt der Wasserabspaltung vorstellt. Auf Grund des U.V.-Spektrums wäre in dieser Verbindung die Anwesenheit des Chromophors C=C-CO-C=C möglich gewesen. Eine solche Gruppierung ist aber schon auf Grund der stark positiven Farbreaktion mit Tetranitromethan wenig wahrscheinlich und konnte auf Grund

¹⁾ 96. Mitt., Helv. **28**, 759 (1945).

²⁾ *Vesterberg*, B. **24**, 3835 (1891).

³⁾ Soc. **1944**, 28.

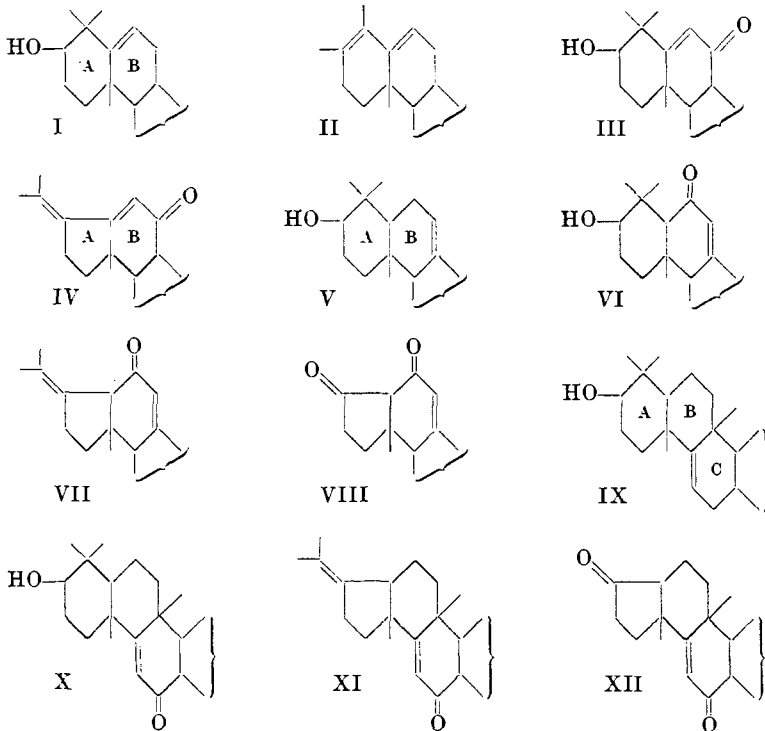
⁴⁾ Auf die Formulierung des *l*- α -Amyradiens, die auf Grund der vorliegenden Publikation erneut zur Diskussion steht, gehen wir hier nicht ein, da wir jetzt keinen neuen experimentellen Beitrag zu diesem Teilproblem liefern.

⁵⁾ Helv. **27**, 1859 (1944); **28**, 199 (1945).

⁶⁾ Soc. **1937**, 251.

⁷⁾ B. **24**, 3838 (1891); Soc. **1937**, 249. Die bei der Oxydation von α -Amyrin-estern mit Chromsäure entstehende Verbindung wurde von *Vesterberg* ursprünglich als Oxyd betrachtet.

folgender Umsetzungen ausgeschlossen werden. Das α -Amyradienon-I ($C_{30}H_{46}O$) liefert bei der Oxydation mit Osmiumtetroxyd in sehr guter Ausbeute ein bei 225–226° schmelzendes Diol $C_{30}H_{48}O_3$. Bei der weiteren Oxydation des Diols mit Blei(IV)-acetat erhält man neben einem Diketon $C_{27}H_{40}O_2$ in 70-proz. Ausbeute Aceton, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde. Die dadurch im α -Amyradienon-I nachgewiesene Isopropyliden-Gruppierung führt zur Schlussfolgerung, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Amyrenonol eine Retropinakolin-Umlagerung mit Ringverengerung stattgefunden hat. Die so aus α -Amyrenonol (III) ableitbare Formel IV für das α -Amyradienon-I fällt aber ausser Betracht, da einem solchen Dienon ein U.V.Max. bei ungef. 280 $m\mu$ zukäme. Dagegen würde die Formel VII, die sich von der hypothetischen Formel V für α -Amyrin und VI für α -Amyrenonol ableitet, den oben erwähnten Eigenschaften des α -Amyradienon-I (besonders dem U.V. Max. bei 250 $m\mu$) voll entsprechen. Aber die Formel VII ist trotzdem unwahrscheinlich, da das Diketon $C_{27}H_{40}O_2$ keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion-



zeigt, und aus diesem Grunde, sowie auch wegen des U.V.-Absorptionsspektrums – Max. bei 252 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,13^1$) – nicht das von VII sich

¹⁾ Aufgenommen in alkoholischer Lösung.

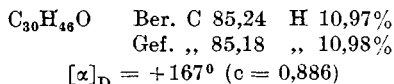
ableitende β -Diketon der Formel VIII sein kann. Die Eigenschaften des Diketons $C_{27}H_{40}O_2$, sowie auch der Zwischenprodukte lassen sich dagegen nur mit einer Formel für α -Amyrin erklären, welche die Doppelbindung im Ringe C aufweist. Im Sinne einer vorläufigen Arbeitshypothese sei die schon früher verwendete Teilformel IX des α -Amyrins zur Deutung der diskutierten Umsetzungen herangezogen. Darnach würde X die Formel des α -Amyrenonols, XI die des α -Amyradienons-I und XII die des Diketons $C_{27}H_{40}O_2$ vorstellen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Amyrenonol.

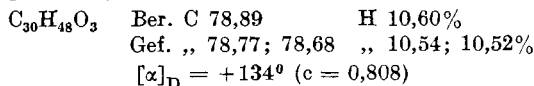
Gearbeitet wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Spring* und *Vickerstaff*²⁾. 11,4 g α -Amyrenonol werden fein verrieben und langsam zu einer Suspension von 8 g Phosphorpentachlorid in 450 cm³ trockenem Petroläther zugegeben. Nach dem Eintreten der Reaktion wird die Suspension über Nacht kalt geschüttelt. Das Rohprodukt (10,64 g) wird wiederholt aus Chloroform-Methanol umgelöst. Nadeln vom Smp. 199—200° (Hochvakuum).



Oxydation des α -Amyradienons-I mit Osmiumtetroxyd zu einem Diol.

Zu einer Lösung von 2,3 g α -Amyrenonol in 100 cm³ absolutem Äther werden 1,29 g Osmiumtetroxyd (0,98 Mol) zugegeben. Nach 12 Tagen wird der Äther abgedampft, der Rückstand in 20 cm³ Benzol und 20 cm³ Alkohol gelöst, mit 3,2 g Mannit und mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 5 cm³ Wasser und 10 cm³ Alkohol versetzt. Das Gemisch wird während 2 Stunden bei 20° geschüttelt und dann noch 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das farblose Diol in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 60 g Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse I) chromatographiert. Benzol eluiert nur Spuren des Ausgangsmaterials; mit 1750 cm³ Äther werden 2,35 g des Diols erhalten. Nach einmaliger Krystallisation aus Äther-Petroläther erhält man 1,7 g Nadelrosetten vom Smp. 222—223,5° (Hochvakuum). Das mehrmals durch Krystallisation gereinigte Analysenpräparat schmilzt bei 225—226°. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate, die im Hochvakuum 2 Stunden bei 70° getrocknet wurden.

3,742; 3,716 mg Subst. gaben 10,802; 10,714 mg CO₂ und 3,523; 3,492 mg H₂O



Oxydation des Diols mit Blei(IV)-acetat.

1,48 g Substanz vom Smp. 222—223,5° werden in 12 cm³ Eisessig gelöst, in einem Destillierkolben mit einer Lösung von 1,8 g Blei(IV)-acetat in 43 cm³ Eisessig versetzt und 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zum Reaktionsgemisch werden darnach 10 cm³ Wasser zugegeben, die Essigsäure teilweise abdestilliert und das Destillat

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

²⁾ Soc. 1937, 251.

in drei Fraktionen zu 5 cm³ gesammelt. Es wird nun im Vakuum zur Hälfte eingengt, mit Wasser verdünnt, der Niederschlag ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Der neutrale Anteil der Oxydation beträgt 1,18 g. Dieser wird in Benzol gelöst und durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) filtriert. Aus Chloroform-Methanol erhält man prismatische Nadeln vom Smp. 211—212° (Hochvakuum). Analysiert wurden zwei verschiedene, im Hochvakuum bei 180° sublimierte Präparate des Diketons.

3,612; 3,799 mg Subst. gaben 10,795; 11,388 mg CO₂ und 3,299; 3,434 mg H₂O
 $C_{27}H_{40}O_2$ Ber. C 81,76 H 10,17%
 Gef. „ 81,57; 81,81 „ 10,22; 10,11%
 $[\alpha]_D = +234^\circ$ ($c = 0,795$)

Oxim. Prismen aus Chloroform-Methanol vom Smp. 235—237° (Zers. Hochvakuum). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 40 Stunden bei 90° getrocknet.

3,744 mg Subst. gaben 10,790 mg CO₂ und 3,341 mg H₂O
 $C_{27}H_{41}O_2N$ Ber. C 78,78 H 10,04%
 Gef. „ 78,65 „ 9,99%

Nachweis des Acetons. Die erste Fraktion des Destillates (vgl. oben) wird mit einer Lösung aus 150 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Nadeln aus, die scharf bei 125—126° schmelzen (60 mg). Die Substanz gibt mit bei 128° schmelzendem Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktniedrigung. Das bei 128° schmelzende Analysenpräparat wurde zweimal aus Methanol umgelöst und 60 Stunden bei 65° im Hochvakuum getrocknet.

3,846 mg Subst. gaben 6,399 mg CO₂ und 1,419 mg H₂O
 $C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. C 45,38 H 4,23%
 Gef. „ 45,41 „ 4,13%

Bei einer zur Bestimmung der Ausbeute an Aceton gleichzeitig durchgeführten Blindprobe werden 118 mg Aceton mit 10 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig versetzt und durch Destillation drei Fraktionen zu 5 cm³ abgetrennt. Die erste Fraktion wird, gleich wie oben beschrieben, mit 150 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ Alkohol versetzt, der Niederschlag gesammelt und getrocknet. 55 mg vom Smp. 126°. Darnach errechnet sich die Ausbeute an Aceton bei der hier beschriebenen Oxydation zu 70% d. Th.

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

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