

(80%) 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal (VI) vom Smp. 105–110°. Nochmalige Kristallisation aus Alkohol-Äther erhöhte den Smp. auf 111–113°, Mischschmelzpunkt mit authentischem Material¹⁾: 110–112°. Aus den nicht mehr kristallisierenden Mutterlaugen konnte durch Sublimation bei 100°/0,02 mm noch eine kleine Menge VI gewonnen werden.

Zusammenfassung.

Eine Variante zur früher beschriebenen Synthese von 2-Desoxy-D-glucose aus 2-Thioäthern wird angegeben, die bei grösseren Ansätzen bessere Ausbeuten liefert. Reduzierende Entschwefelung von 2-Thioäthyl-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal führt in guter Ausbeute zu amorphem 2-Desoxy-tetrabenzoyl-D-glucose-dimethylacetal, aus dem durch Umesterung leicht 2-Desoxy-D-glucose-dimethylacetal erhalten wird.

Weiter wird eine verbesserte Herstellung von 3,4,5,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-diäthylmercaptal, sowie die Umsetzung zum entsprechenden 2-Thioäthyl-Derivat beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

201. Zur Kenntnis der Triterpene.

164. Mitteilung²⁾.

Über die Konstitution der ungesättigten Seitenkette des Euphols

von K. Christen O. Jeger und L. Ruzicka.

(30. VI. 51.)

Nur wenige Abbaureaktionen, die an der ungesättigten Seitenkette des Euphols (Euphadienols, I) durchgeführt wurden, haben einen zuverlässigen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung geliefert. Eindeutig wurde nur die Gruppierung $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$ ³⁾⁴⁾ nachgewiesen, und es ist bisher nicht gelungen, weitere Kohlenstoffatome dieser Seitenkette zu erfassen⁵⁾.

¹⁾ H. R. Bolliger, Helv. **34**, 989 (1951).

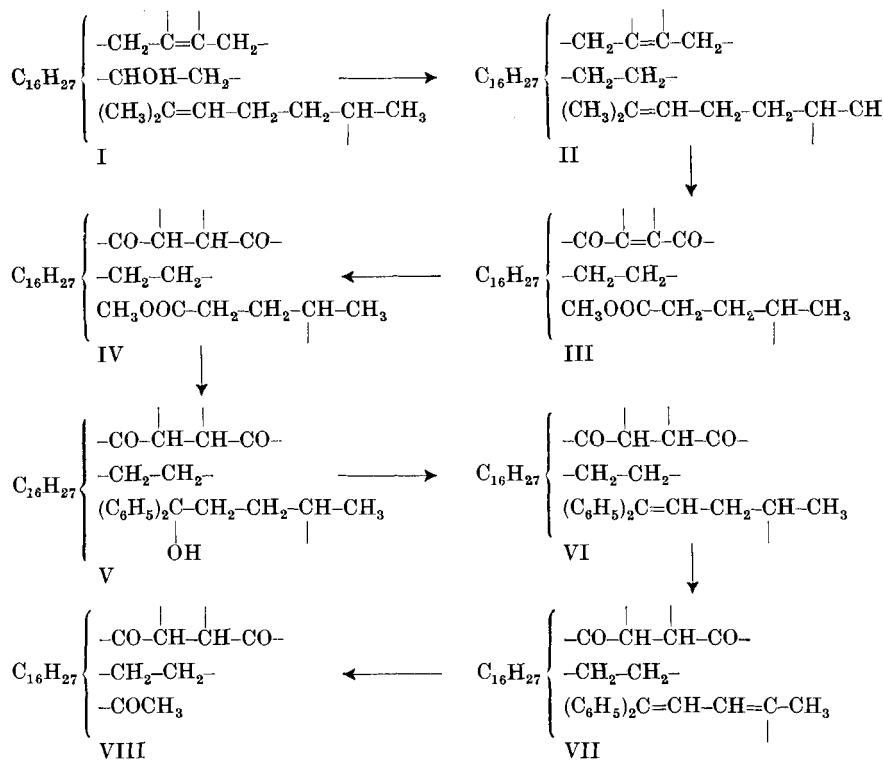
²⁾ 163. Mitt. Helv. **34**, 1585 (1951).

³⁾ O. Jeger & Hs. K. Krüsi, Helv. **30**, 2045 (1947).

⁴⁾ G. Dupont, R. Dulou & M. Vilkas, Bl. **1949**, 809.

⁵⁾ Hs. K. Krüsi, Soc. **1950**, 2864, hat kürzlich einen Abbau der Seitenkette des Euphols beschrieben, bei welchem eine bei 231–233° schmelzende Oxy-diketo-säure $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$ entstehen sollte. Krüsi folgerte daraus die Anwesenheit einer $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Gruppierung im Euphol. Diese Schlussfolgerung wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigt, sie beruht aber auf einer unrichtigen Bruttoformel, da die erwähnte Oxy-diketo-säure 2 Kohlenstoffatome mehr aufweist und mit der von G. Dupont, R. Dulou & M. Vilkas l. c. beschriebenen „acide eupholique“ $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (Smp. 231–231,5°) identisch ist. Wir werden darüber in einer später folgenden Mitteilung eingehend berichten.

In der vorliegenden Arbeit stützten wir uns auf die Erfahrungen, die beim Abbau der ungesättigten Seitenkette des Lanostadienols gesammelt werden konnten¹⁾. Zuerst haben wir den Kohlenwasserstoff Euphadien (II), der früher durch Entfernung der sekundären Hydroxyl-Gruppe des Euphols bereitet worden war²⁾, mit Chromsäure in Eisessig-Lösung bei 50° oxydiert. Es bildeten sich dabei amorphe, saure Oxydationsprodukte, die mit Diazomethan verestert und chromatographisch gereinigt wurden. Wir erhielten so einen Methyl-ester $C_{28}H_{42}O_4$, der im UV. ein Absorptionsmaximum bei 270 m μ , $\log \epsilon = 4,0$, aufweist³⁾. Darnach ist auch bei der Oxydation des Euphadiens die Seitenkette um 3 C-Atome abgebaut und gleichzeitig die charakteristische En-1,4-dion-Gruppierung in die Molekel eingeführt worden. Der Trisnor-euphendion-säuremethylester (III) reagierte glatt mit Zink in Eisessig-Lösung, wobei der gesättigte Trisnor-euphendion-säuremethylester (IV) entstand, der im UV. nur noch ein Maximum bei 290 m μ , $\log \epsilon = 1,8$, zeigt.



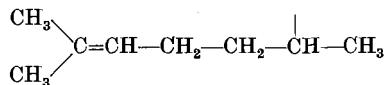
¹⁾ W. Voser, M. V. Mijović, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 1585 (1951).

²⁾ C. B. Roth & O. Jeger, Helv. **32**, 1620 (1949).

³⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

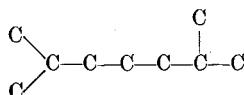
In der Folge wurde der Ester IV über die Zwischenprodukte V¹), VI²) und VII³) zu β, β -Diphenyl-acrolein und einem Triketon C₂₄H₃₆O₃ (VIII) abgebaut, das im UV. bei 280 m μ , $\log \epsilon = 2,5$, ein Absorptionsmaximum aufweist. Beim weiteren Abbau mit Jodlauge ergab dieses Triketon Jodoform. Daraus folgt, dass die beim Übergang vom Diphenyl-butadien-Derivat VII in das Triketon VIII entstehende Keto-Gruppe in einem CH₃CO-Rest liegt.

Es ist uns somit gelungen, im Euphol die gleiche Gruppierung



wie im Lanostadienol nachzuweisen. Die bereits früher hervorgehobenen nahen Beziehungen der beiden Isomeren erhielten so eine weitere Stütze.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung veranlassen uns zur Stellungnahme zu einer Abhandlung von *G. Dupont, R. Dulou & M. Vilkas*⁴). Die Autoren haben die Übereinstimmung der Schmelzpunkte und der in Chloroform gemessenen spezifischen Drehungen der Acetate bzw. Benzoate von Dihydro-euphol (Euphenol) und Dihydro-basseol⁵) hervorgehoben. Beim Mischschmelzpunkt der beiden Acetate liess sich keine Schmelzpunktterniedrigung feststellen, woraus die Identität der beiden Verbindungen gefolgert wurde. Nachdem die Konstitution der ungesättigten Seitenkette des Euphols aufgeklärt wurde, müsste man nun im Basseol, welches nach *J. H. Beynon, I. M. Heilbron & F. S. Spring*⁵) zu β -Amyrin cyclisiert wird das Vorliegen der Kohlenstoffkette



annehmen. Hier stösst man aber auf die Schwierigkeit, einen plausiblen Cyclisationsmechanismus zu formulieren, der den Einbau dieser 9 C-Atome in das Gerüst des β -Amyrins erlauben würde. Daher muss die Identität von Dihydro-euphol und Dihydro-basseol und die Cyclisation des Basseols zum β -Amyrin nochmals eingehender, als es bisher der Fall war, untersucht werden.

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

¹⁾ UV.-Absorptionsmaximum bei 260 m μ , $\log \epsilon = 2,6$.

²⁾ UV.-Absorptionsmaximum bei 250 m μ , $\log \epsilon = 4,2$.

³⁾ UV.-Absorptionsmaximum bei 305 m μ , $\log \epsilon = 4,45$.

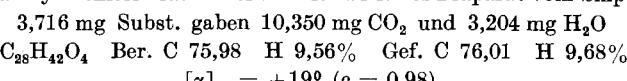
⁴⁾ Bl. 1949, 809.

⁵⁾ Soc. 1937, 989.

Experimenteller Teil¹⁾.

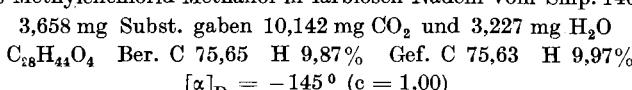
A. Herstellung des Trisnor-euphandion-säuremethylesters (IV).

Trisnor-euphandion-säuremethylester (III): 40 g Euphadien (II)²⁾ wurden in 200 cm³ Methylenechlorid gelöst und die Lösung unter gutem Rühren mit 800 cm³ Eisessig versetzt, wobei der Kohlenwasserstoff in fein verteilter Form ausfiel. Zu dieser Suspension wurde bei 50° innerhalb einer Stunde eine Lösung von 83,5 g Chromsäureanhydrid in 500 cm³ 90-proz. Essigsäure zugegeben. Man liess das Oxydationsgemisch noch 4 Stunden bei 50° und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und arbeitete dann in üblicher Weise auf. Mit 2-n. Natronlauge liessen sich 31 g saure Oxydationsprodukte isolieren, die mit Diazomethan verestert wurden. Den so gewonnenen Methylester chromatographierte man durch eine Säule aus 430 g Aluminiumoxyd (Akt. II/III). Mit 1200 cm³ Petroläther-Benzol (3:1) wurden 16,23 g eines hellgelben Öls isoliert, welches beim Bespritzen mit Methanol sofort in hellgelben Prismen vom Smp. 120—122° kristallisierte³⁾. Zur Analyse gelangte ein viermal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiertes Präparat vom Smp. 122,5—123°.

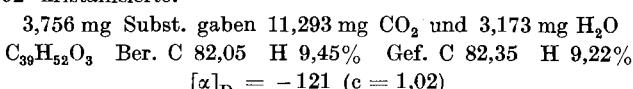


Es liegt der Trisnor-euphandion-säuremethylester (III) vor.

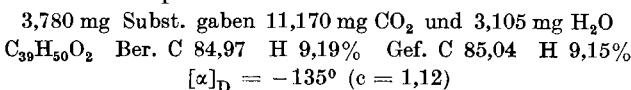
Der Trisnor-euphandion-säuremethylester (IV) wurde durch Reduktion von III mit Zink in siedender Eisessig-Lösung hergestellt⁴⁾. Das Reduktionsprodukt kristallisiert aus Methylenchlorid-Methanol in farblosen Nadeln vom Smp. 146—147°.

B. Abbau des Trisnor-euphandion-säuremethylesters (IV) zum Triketon C₂₄H₃₆O₃ (VIII).

Gearbeitet wurde in Anlehnung an die kürzlich beim Abbau des Trisnor-lanostandion-säuremethylesters angegebenen Vorschriften⁴⁾. 10 g des Esters IV und die aus 11,4 g Magnesium und 74 g Brombenzol bereitete Grignard-Lösung ergaben 11,4 g des tert.-Diphenyl-carbinols V, welches aus Methylenchlorid-Methanol in glänzenden Nadeln vom Smp. 191—192° kristallisierte.



Durch 1stündigiges Erhitzen einer Lösung von 9,5 g des nicht gereinigten tert.-Diphenyl-carbinols V und von 100 mg Jod in 300 cm³ Benzol wurde das Diphenyl-äthen-Derivat VI bereitet. Zur Reinigung wurden 9,05 g davon in 100 cm³ Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 182 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit 4,2 l Petroläther-Benzol (7:1) liessen sich insgesamt 7,74 g Substanz eluieren, welche aus Methylenchlorid-Methanol in Nadeln vom Smp. 157—158° kristallisierte.



¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

²⁾ C. B. Roth & O. Jeger, Helv. **32**, 1620 (1949).

³⁾ Über die weiteren Oxydationsprodukte des Eupadiens werden wir in einer später folgenden Abhandlung berichten.

⁴⁾ W. Voser, M. V. Mijović, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 1585 (1951).

3,17 g Diphenyl-äthen-Derivat VI, gelöst in 95 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, erhitzte man mit 1,14 g 90-proz. N-Bromsuccinimid unter Belichtung 15 Minuten am Rückfluss. Nach dem Erkalten wurde vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 40 cm³ Pyridin gelöst und die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 3,2 g Öl, welches in Petroläther-Benzol (3:1) gelöst und durch eine Säule aus 64 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert wurde. 1 l des obigen Gemisches eluierten 2,64 g Substanz, die in Petroläther gelöst und nochmals durch eine Säule aus 55 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert wurde. Mit 1200 cm³ Petroläther liessen sich insgesamt 0,85 g eines hellgelben Öles eluieren, welches beim Bespritzen mit Methanol kristallisierte. Nach 12maliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol erhielt man hellgelbe, bei 212–213° schmelzende Nadeln, die mit Tetranitromethan eine tiefbraune Farbreaktion gaben.

3,960 mg Subst. gaben 11,535 mg CO₂ und 2,826 mg H₂O
 $C_{39}H_{48}O_2$ Ber. C 85,35 H 8,82% Gef. C 85,31 H 8,57%
 $[\alpha]_D = +20^\circ$ (c = 0,93)

Es liegt das Diphenyl-butadien-Derivat VII vor.

1,19 g des Diphenyl-butadien-Derivats VII wurden in 20 cm³ Methylenchlorid gelöst und bei 0° mit 0,8 g Chromtrioxyd, gelöst in 20 cm³ 90-proz. Eisessig, oxydiert. Man hielt dann das Oxydationsgemisch noch 2 Stunden bei 20° und arbeitete es in üblicher Weise auf. Es wurden so 0,18 g saure und 0,89 g neutrale Produkte gewonnen; aus den letzteren liessen sich durch Destillation im Kugelrohr im Hochvakuum (Badtemperatur 110–150°) 0,24 g eines leichtflüchtigen Öles abtrennen. Aus diesem wurde in bekannter Weise das Semicarbazon bereitet, welches aus Chloroform-Methanol in Blättchen vom Smp. 209–210° (unter Zersetzung) kristallisierte. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt das β , β -Diphenyl-acrolein-semicarbazon¹⁾ vor.

Die schwer flüchtigen Oxydationsprodukte (0,64 g) wurden in Petroläther-Benzol (3:1) gelöst und durch eine Säule aus 13 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit 280 cm³ dieses Lösungsmittelgemisches wurden 0,576 g Substanz eluiert, die aus Methanol in Nadeln kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein bei 223–225° schmelzender Präparat, welches mit Tetranitromethan keine Farbreaktion gab.

3,498 mg Subst. gaben 9,815 mg CO₂ und 3,024 mg H₂O
 $C_{24}H_{38}O_3$ Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 76,56 H 9,67%
 $[\alpha]_D = -232^\circ$ (c = 0,92)

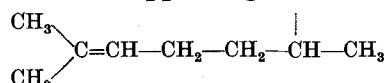
Es liegt das Triketon VIII vor.

150 mg dieses Triketons, gelöst in 20 cm³ Dioxan, wurden bei 20° mit einer Lösung von 1,25 g Kaliumjodid und 0,62 g Jod in 5 cm³ Wasser und einer Lösung von 0,5 g Kalilauge in 5 cm³ Wasser versetzt. Nach 1 Stunde arbeitete man in bekannter Weise auf. Neben sauren, noch nicht untersuchten Abbauprodukten wurde Jodoform isoliert und nach Schmelzpunkt (112–114°) und Mischprobe identifiziert.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Hrn. W. M. Miescher ausgeführt.

Zusammenfassung.

Im Euphol wurde die Gruppierung



nachgewiesen.

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

¹⁾ K. Miescher & J. Schmidlin, Helv. 30, 1405 (1947).