

Derart wurde für den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  des Assoziates sowohl bei pH 1,70 als auch bei pH 2,00 der Wert  $3,32 \cdot 10^3$  gefunden. Dieser ist also offenbar vom pH unabhängig, was darauf hinweist, dass in diesem pH-Gebiet nur ein einziges farbiges Teilchen entsteht.

Für den log der Konstanten  $K_j$  wurden die Werte 2,91<sub>2</sub> und 3,55<sub>8</sub> für Lösungen mit den pH-Werten 1,70 und 2,00 gefunden. Das Produkt  $[H]^2 \cdot K_j$  ist somit fast konstant, nämlich  $-0,46_4 \pm 0,02_2$ , wie es die Reaktionsgleichung (I) fordert, wenn  $[Fe^*]$  identisch ist mit  $[Fe^{+3}]$ , und  $[R^*]$  mit der Konzentration  $[H_2R]$ . Das zeigt wiederum, dass keine Zwischenstufe bei der Komplexbildung auftritt, also kein Teilchen  $FeHR^-$ , wie es beim Tiron der Fall ist, sondern dass beide Protonen gemäss der Formulierung (I) miteinander herausfliegen. Das Produkt  $K_j[H]^2$  ist natürlich identisch mit  $K_I$ , der Gleichgewichtskonstanten von (I), und Multiplikation mit dem Produkt  $K_{HR}^H \cdot K_{H_2R}^H = 10^{20,35}$  liefert  $K_{FeR}^R$ , die gesuchte Bildungskonstante von  $FeR$ .

#### SUMMARY.

The acidity constants of the phenolic hydroxylgroups of 2,3-dioxynaphthalene-6-sulfonic acid have been determined. The anion  $R^{-3}$  if this substance forms three ferric complexes  $FeR$ ,  $FeR_2^{-3}$  and  $FeR_3^{-6}$ , the stability constants of which are given.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 103. Zur Kenntnis der Diterpene.

62. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Über eine neue, ergiebige Partialsynthese des Ambreinolids

von H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger und L. Ruzicka.

(11. III. 52.)

Für den im Holz von *Dacrydium biforme* enthaltenen ungesättigten Diterpenalkohol Manool  $C_{20}H_{34}O$  konnte durch Abbaureaktionen<sup>2)</sup> und durch Verknüpfung mit der Abietinsäure<sup>3)</sup> die Formel I eindeutig bewiesen werden. Im Zuge der Aufklärung der konstitutionellen Zusammenhänge zwischen den Di- und Triterpenen wurde das Manool auch mit einem Abbauprodukt des Triterpens Ambrein, dem Lacton Ambreinolid (II)<sup>4)</sup><sup>5)</sup>, experimentell verknüpft<sup>6)</sup>. Diese letztere Verbindung II stellt nach Untersuchungen von *E. Lederer*

<sup>1)</sup> 61. Mitteilung, *Helv.* **34**, 2446 (1951).

<sup>2)</sup> *J. R. Hosking & C. W. Brandt*, *B.* **68**, 1311 (1935); *J. R. Hosking*, *B.* **69**, 780 (1936).

<sup>3)</sup> *O. Jeger, O. Dürst & G. Büchi*, *Helv.* **30**, 1853 (1947).

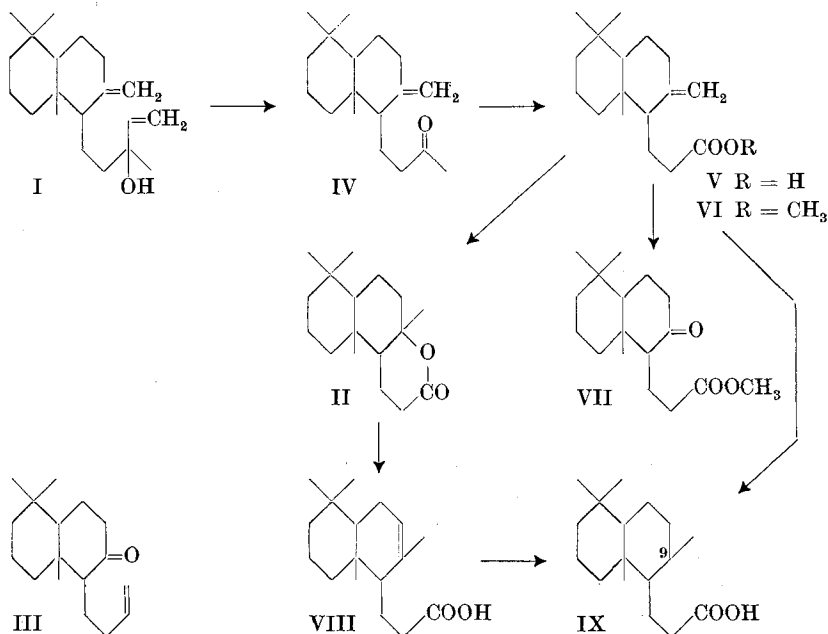
<sup>4)</sup> *L. Ruzicka & F. Lardon*, *Helv.* **29**, 912 (1946).

<sup>5)</sup> *E. Lederer, F. Marx, D. Mercier & G. Pérot*, *Helv.* **29**, 1354 (1946).

<sup>6)</sup> *L. Ruzicka, O. Dürst & O. Jeger*, *Helv.* **30**, 353 (1947).

und Mitarb.<sup>1)2)</sup> sowie von *M. Stoll & M. Hinder*<sup>3)</sup> ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ambrarichstoffen dar. Es war daher reizvoll, zu prüfen, ob das leicht zugängliche Manool für eine Partialsynthese des kostbaren Ambreinolids verwendet werden könnte.

Bei der energischen Oxydation des Manools (I) mit Ozon werden nach *J. R. Hosking*<sup>4)</sup> die beiden Doppelbindungen angegriffen; dagegen reagiert mit Kaliumpermanganat nur eine Doppelbindung. Bei dieser selektiven Oxydation, die von *Hosking* mit einer 8 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat durchgeführt wurde, entstand in kleiner Ausbeute ein ungesättigtes Keton, für welches die empirische Formel  $C_{17}H_{28}O$  und die Konstitution III vorgeschlagen wurde. Diese Konstitutionszuteilung an das Keton schien uns aus verschiedenen Gründen nicht richtig zu sein. Wir haben deshalb in der vorliegenden Arbeit den selektiven Abbau von Manool mit Kaliumpermanganat erneut untersucht und konnten dabei zeigen, dass das von *Hosking* beschriebene Oxydationsprodukt „ $C_{17}H_{28}O$ “ eine wichtige Zwischenstufe bei der Überführung von Manool in Ambreinolid darstellt.



Unter milden Bedingungen, wobei vorzugsweise mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat gearbeitet

<sup>1)</sup> *C. Collin-Asselineau, E. Lederer, D. Mercier & J. Polonsky*, *Bl.* **1950**, 720.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu auch *E. Lederer*, «Odeurs et parfums animaux», in: *L. Zechmeister's*, „Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe“, Wien, Springer-Verlag, Bd. **6**, 123 (1950).

<sup>3)</sup> *Helv.* **33**, 1251 (1950).

<sup>4)</sup> *B.* **69**, 780 (1936).

tet wurde, entstand aus dem Manool in einheitlicher Reaktion ein neutrales, ungesättigtes Keton, welches durch Behandlung mit *Girard*-Reagens T vom unveränderten Ausgangsmaterial abgetrennt werden konnte. Dieses flüssige Keton  $C_{18}H_{30}O$ , das wohl mit dem „ $C_{17}H_{28}O$ “ von *Hosking* identisch sein dürfte, haben wir über das Semicarbazon gereinigt und letzteres mit Oxalsäure gespalten. Auf diesem Wege wurde in hoher Ausbeute ein besonders reines Präparat erhalten, für welches anhand der weiteren Abbaureaktionen die Konstitution IV eindeutig bewiesen werden konnte. In bestem Einklang mit der vorgenommenen Konstitutionszuteilung ist das IR.-Absorptionsspektrum des Ketons IV (Fig. A. Kurve 1)<sup>1)</sup>, in welchem bei 1721 (stark), 1216 (mittelstark) und 1171  $cm^{-1}$  (stark) die charakteristischen Banden des  $CH_3CO$ -Restes und bei 895  $cm^{-1}$  (stark) und 1647  $cm^{-1}$  (mittelstark) die Frequenzen der Gruppierung  $CH_2=C <$  auftreten.

Das ungesättigte Methylketon IV wurde mit Natriumhypoiodit weiter abgebaut, wobei Jodoform und eine ungesättigte Säure  $C_{17}H_{28}O_2$  (V) entstanden. In der so erhaltenen Säure V liegt die Doppelbindung in der gleichen Lage wie im Ausgangsketon IV, also auch im Manool selbst. Diese Lage der Doppelbindung in der Säure V folgt aus den Ergebnissen des Ozonabbaus ihres Methylesters VI, bei welchem lediglich der bicyclische Keto-ester  $C_{17}H_{28}O_3$  (VII) entstand.

Diskussion der IR.-Absorptionsspektren der Verbindungen V und VII: Im Einklang mit der zugeteilten Konstitutionsformel weist die ungesättigte Säure V bei 895  $cm^{-1}$  (stark) und 1650  $cm^{-1}$  (schwach) die Banden der Gruppierung  $CH_2=C <$  und bei 1707  $cm^{-1}$  die charakteristische Frequenz des freien Carboxyls auf (Fig. A, Kurve 2). Im IR.-Absorptionsspektrum des Keto-esters VII findet man in der 1600–1700  $cm^{-1}$ -Region die starken und gut aufgespaltenen  $\nu(CO)$ -Banden der beiden Sauerstofffunktionen dieser Verbindung, welche bei 1706  $cm^{-1}$  (Sechsring-Keton) und bei 1730  $cm^{-1}$  (Carbomethoxy-Gruppe) auftreten (vgl. Fig. A, Kurve 3).

Die ungesättigte Säure V, in welcher die Doppelbindung semicyclisch liegt, ist isomer mit einer früher aus dem Ambreinolid (II) erhaltenen Säure  $C_{17}H_{28}O_2$  (VIII)<sup>2)</sup>. Wie seinerzeit dieses letztere Isomere VIII mit ringständiger Doppelbindung, lieferte nun auch die Abbausäure V bei der katalytischen Hydrierung mit Platin-Katalysator in Essigester-Lösung dieselbe gesättigte Verbindung IX. Es scheint, dass bei diesen Bedingungen die Absättigung der semicyclischen Doppelbindung sterisch einheitlich verläuft, da es uns bisher nicht gelungen ist, aus dem Hydrierungsprodukt ein zweites, am C-Atom 9 Stereoisomeres der Formel IX zu isolieren.

Behandelt man die aus Manool erhaltene Säure V, welche in  $\delta$ ,  $\epsilon$ -Stellung zum Carboxyl eine Doppelbindung aufweist, unter milden

<sup>1)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher mit einem *Baird*-, „double-beam“-Spektrographen aufgenommen. Hrn. P.D. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Diskussion dieser Spektren.

<sup>2)</sup> L. Ruzicka & F. Lardon, *Helv.* **29**, 912 (1946).

Bedingungen mit Ameisensäure- oder mit Eisessig-Schwefelsäure, so findet eine Cyclisierung statt, wobei in einheitlicher Reaktion das gesuchte Endprodukt unserer Versuche, das Lacton Ambreinolid (II), entsteht.

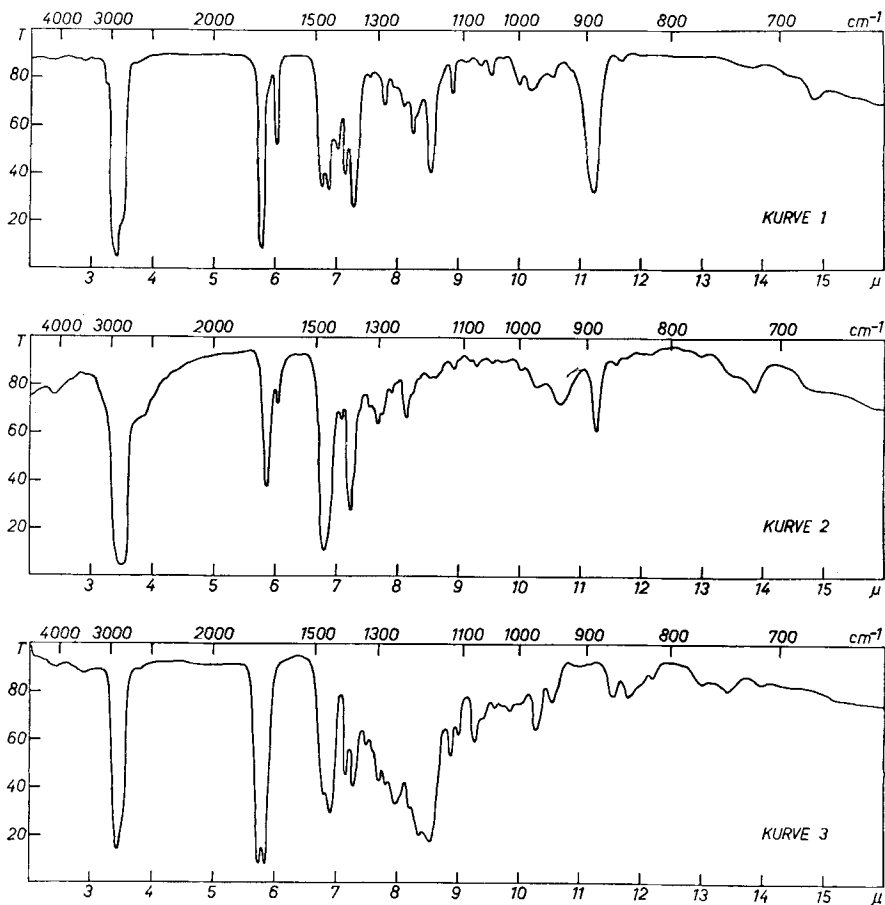


Fig. A<sup>1</sup>).

Kurve 1: unges. Keton  $C_{18}H_{30}O$  (IV).

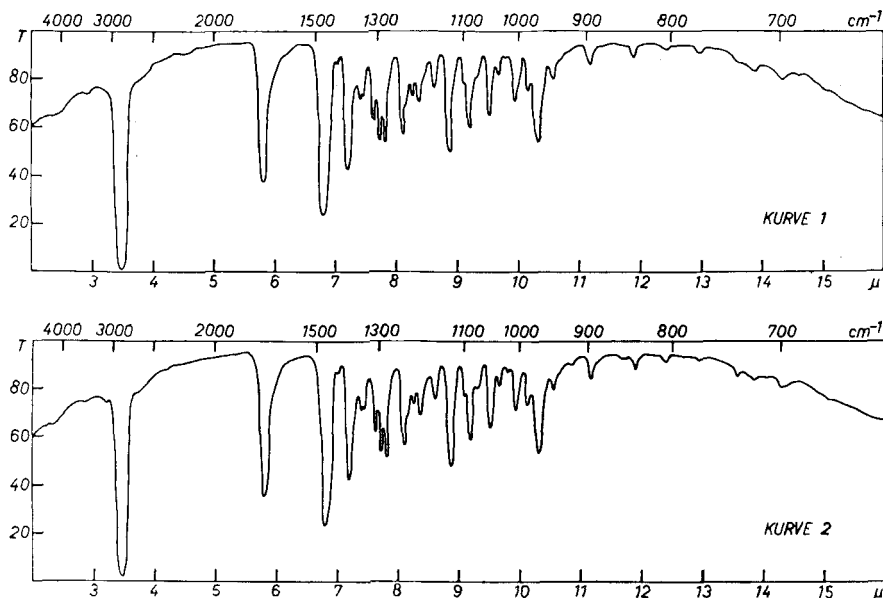
Kurve 2: unges. Säure  $C_{17}H_{28}O_2$  (V).

Kurve 3: Keto-methylester  $C_{17}H_{28}O_3$  (VII).

Es ist uns somit gelungen, das Diterpen Manool mit Hilfe einer einfachen, dreistufigen Reaktionsfolge in einer Ausbeute von ungefähr 40 % d. Th. in das Ambreinolid überzuführen.

<sup>1</sup>) Die Kurven 1 und 3 wurden in flüssigem Zustand, die Kurve 2 in Nujol-Paste aufgenommen.

In der Fig. B sind die IR.-Absorptionsspektren des in dieser Arbeit aus dem Diterpen Manool bereiteten Ambreinolids (II) (Kurve 1) und des früher beim oxydativen Abbau des Ambreins gewonnenen Präparates (Kurve 2) abgebildet. Die IR.-Spektren der beiden, auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate von II sind in jeder Beziehung identisch.

Fig. B<sup>1</sup>).

Kurve 1: Ambreinolid (II) aus Manool.

Kurve 2: Ambreinolid (II) aus Ambrein.

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

### Experimenteller Teil<sup>2</sup>).

*Methyl-keton IV.* 7,04 g Manool (I) wurden in 350 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und die Lösung bei 2–4° mit 7,70 g Kaliumpermanganat (entspricht 3 Atomen Sauerstoff) unter kräftigem Rühren innerhalb von 12 Std. versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die überstehende Lösung vom Braunstein abgossen und eingedampft, der Rückstand mit dem Braunstein vereinigt und das Gemisch in einem Scheidetrichter mit 40 g krist. Natriumsulfit, 135 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure und 200 cm<sup>3</sup> Äther so lange geschüttelt, bis der Braunstein gelöst war. Hierauf wurde die ätherische Schicht mit Wasser, dann viermal mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung (total 200 cm<sup>3</sup>) und wieder mit Wasser gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 5,56 g neutrale und 0,62 g saure Reaktionsprodukte erhalten.

<sup>1</sup>) Die Kurven 1 und 2 wurden in Nujol-Paste aufgenommen.

<sup>2</sup>) Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

Die neutralen Anteile (5,56 g) wurden mit 3,8 g *Girard*-Reagens T, 38 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol und 3,4 cm<sup>3</sup> Eisessig 1 Std. am Rückfluss gekocht; das Gemisch wurde in 300 cm<sup>3</sup> Eiswasser, das 2,76 g kalz. Soda enthielt, gegossen und wie üblich aufgetrennt. Dabei erhielt man 1,8 g ketonische und 3,6 g nichtketonische Anteile. Aus den letzteren wurden durch erneute Behandlung mit dem *Girard*-Reagens weitere 0,3 g ketonische Anteile gewonnen.

Die so erhaltenen 3,3 g Nichtketone wurden an Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert, wobei mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch 3,01 g eines farblosen Öls eluiert wurden, das beim Anspritzen mit Petroläther spontan kristallisierte. Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (Smp. 41—43,5°, Mischsmp. 41—43°) liegt unverändertes Ausgangsmaterial (I) vor.

2,1 g der bei der Oxydation erhaltenen Ketone (60% Ausbeute bezogen auf das verbrauchte Manool) wurden in 6,5 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 11,5 cm<sup>3</sup> methanolischer Semicarbazid-acetat-Lösung (entsprechend 1,1 g Semicarbazid-hydrochlorid) versetzt. Nach ca. 10 Sek. schied sich das Semicarbazon kristallin aus, das abgenutscht und mit Methanol, das einige Tropfen Wasser enthielt, gewaschen wurde. Man erhielt so 2,5 g rohes Semicarbazon vom Smp. 182—186° (Zersetzung). Dieses wurde einmal aus 60 cm<sup>3</sup> Methanol und 5 cm<sup>3</sup> Wasser umkristallisiert, wobei 2,2 g Nadeln vom Smp. 188—189,5° gewonnen wurden.

Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiertes und über Nacht im Hochvakuum bei 95° getrocknetes Präparat vom Smp. 191,5—193° (Zersetzung).

3,654 mg Subst. gaben 9,571 mg CO<sub>2</sub> und 3,386 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 71,43 H 10,41% Gef. C 71,48 H 10,37%

2,08 g dieses Semicarbazons wurden nun mit 4 g krist. Oxalsäure und 20 cm<sup>3</sup> Wasser 3½ Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1,78 g gelbliches Öl, das im Hochvakuum in einem *Hickman*-Kolben destilliert wurde. Dabei wurden 1,62 g farbloses Öl vom Kp<sub>0,12</sub> = 114—115° gewonnen.

Zur Analyse gelangte ein nochmals in einem Kragenkölbchen destilliertes Präparat.

2,948 mg Subst. gaben 8,849 mg CO<sub>2</sub> und 3,056 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 81,92 H 11,60%  
 [α]<sub>D</sub> = +37° (c = 1,05)

Es liegt das Methyl-keton IV vor.

Das in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisierte in gelben Nadeln. Zur Analyse gelangte ein fünfmal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiertes, bei 144—145° schmelzendes Präparat, welches über Nacht im Hochvakuum bei 100° getrocknet wurde.

3,740 mg Subst. gaben 8,919 mg CO<sub>2</sub> und 2,622 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 65,13 H 7,74% Gef. C 65,08 H 7,84%

*Ungesättigte Säure* C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (V). 400 mg über das Semicarbazon gereinigtes Keton IV wurden in 85 cm<sup>3</sup> reinem, frisch destilliertem Dioxan gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur unter Rühren innert einer Std. gleichzeitig mit einer Lösung von 2,75 g Jod und 5,5 g Kaliumjodid in 22 cm<sup>3</sup> Wasser und einer zweiten von 2,2 g Kaliumhydroxyd in 22 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach einer weiteren Std. wurde etwas Natriumhydrogensulfit zugegeben und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet, wobei 360 mg saure Produkte (90% d. Th.) erhalten wurden, die beim Anspritzen mit Petroläther kristallisierten. Die Säure, die eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan gibt, wurde zur Analyse aus 50proz. Alkohol umkristallisiert und zwei Tage im Hochvakuum bei 80° getrocknet; Smp. 108,5—109°.

3,668 mg Subst. gaben 10,390 mg CO<sub>2</sub> und 3,542 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,30 H 10,81%  
 [α]<sub>D</sub> = +47° (c = 0,56)

Aus dem Neutralteil liess sich Jodoform isolieren, das nach einmaligem Sublimieren bei 80° im Wasserstrahlvakuum bei 116–117° schmolz und keine Schmelzpunktserniedrigung mit einem authentischen Präparat gab.

*Keto-methylester VII.* 155 mg der unges. Säure V wurden mit Diazomethan in üblicher Weise verestert und der erhaltene Methylester VI in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und 3 Std. bei 0° ozonisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde der Rückstand in wenig Essigester und 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, die Lösung unter kräftigem Rühren mit 3 Messerspitzen Zinkstaub versetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Nach der Aufarbeitung wurden 155 mg neutrale Anteile erhalten, die in benzolischer Lösung durch 5 g Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert wurden. Zur Analyse wurde zweimal in einem Kugelrohr bei 103° (0,02 mm) Badtemperatur destilliert.

3,907 mg Subst. gaben 10,442 mg CO<sub>2</sub> und 3,541 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,82 H 10,07% Gef. C 72,94 H 10,14%

Das aus dem Keto-methylester VII in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisierte aus Methanol in gelben Blättchen. Zur Analyse gelangte ein fünfmal umkristallisiertes und über Nacht im Hochvakuum bei 60° getrocknetes Präparat vom Smp. 115–115,5°.

3,788 mg Subst. gaben 8,332 mg CO<sub>2</sub> und 2,340 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 59,98 H 7,00% Gef. C 60,03 H 6,91%

*Gesättigte Säure IX.* 110 mg der ungesättigten Säure V wurden mit 15 mg vorhydriertem Platin-Katalysator in Essigester unter Wasserstoff geschüttelt, wobei 11,0 cm<sup>3</sup> (ber. 10,4 cm<sup>3</sup>) aufgenommen wurden. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt schmolz bei 129–130° und gab mit Tetranitromethan keine Färbung. Nach Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser schmolzen die schönen Nadeln bei 131°.

Zur Analyse gelangte ein über Nacht bei 70° im Hochvakuum getrocknetes Präparat, welches nach Smp. und Mischprobe mit einem früher aus Ambreinolid gewonnenen Präparat<sup>1)</sup> identisch ist.

3,710 mg Subst. gaben 10,395 mg CO<sub>2</sub> und 3,777 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,64 H 11,35% Gef. C 76,46 H 11,39%  
 [α]<sub>D</sub> = +39° (c = 0,30)<sup>2)</sup>

*Ambreinolid (II).* a) Zu 5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren portionenweise 195 mg der ungesättigten Säure V zugegeben. Nach 2 Std. wurde das Gemisch auf Eis gegossen und ausgeäthert. Es wurden 193 mg neutrale Produkte (99% d. Th.) erhalten, die bei 118–119° schmolzen. 180 mg davon wurden an 5 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert, wobei mit 150 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) 142 mg Substanz vom Smp. 133–135° eluiert wurden. Nach fünfmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Petroläther schmolzen die feinen Nadeln bei 139–140°.

Zur Analyse gelangte ein über Nacht im Hochvakuum bei 45° getrocknetes Präparat.

3,612 mg Subst. gaben 10,222 mg CO<sub>2</sub> und 3,472 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,23 H 10,76%  
 [α]<sub>D</sub> = +31° (c = 1,02)

Nach Smp., Mischprobe und spez. Drehung liegt das Ambreinolid<sup>3)</sup> vor.

b) 225 mg der ungesättigten Säure V wurden mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Ameisensäure und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Std. auf 60° erwärmt und das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Das so erhaltene Lacton (176 mg; 78% Ausbeute) schmolz bei 133–136°. Nach

<sup>1)</sup> L. Ruzicka & F. Lardon, Helv. 29, 912 (1946).

<sup>2)</sup> In einem Rohr von 0,5 dm Länge gemessen.

<sup>3)</sup> Für ein aus Ambrein gewonnenes Präparat haben wir [α]<sub>D</sub> = +30° (c = 0,96) gefunden.

Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Petroläther schmolzen die Nadelchen bei 139° und gaben mit dem authentischen Ambreinolid keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,627 mg Subst. gaben 10,236 mg CO<sub>2</sub> und 3,439 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,04 H 10,60%  
 $[\alpha]_D = +32^\circ$  ( $c = 0,87$ )

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wurde eine einfache und ergiebige Partialsynthese des Lactons Ambreinolid (II) beschrieben, welches ein wichtiges und kostbares Zwischenprodukt bei der Herstellung von Ambrarriechstoffen darstellt. Als Ausgangsmaterial dieser Partialsynthese wurde der aus dem Holz von *Dacrydium biforme* leicht zugängliche Diterpenalkohol Manool (I) verwendet.

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

## 104. Steroid- und Triterpen-glykoside.

3. Mitteilung<sup>1</sup>).

### Glucoside von Oleanolsäure-estern und glykosidische Bindung im Zuckerrüben-Saponin

von *E. Hardegger*, *H. J. Leemann* und *F. G. Robinet*.

(11. III. 52.)

Aus Untersuchungen von *K. Smolenski*<sup>2</sup>) und *K. Rehorst*<sup>3</sup>) geht hervor, dass das Zuckerrüben-Saponin ein Glucuronid darstellt, welches bei der sauren Hydrolyse in 1 Mol D-Glucuronsäure und 1 Mol Oleanolsäure (I) zerfällt. Die beiden Hydrolysenprodukte lassen vermuten, dass im Zuckerrüben-Saponin ein Oleanolsäure-glucuronid (z. B. VI) vorliegt, obwohl die bisherigen Untersuchungen als Ausgangspunkt der glykosidischen Bindung im Saponin z. B. die C-Atome 13, bzw. 14, unter Aufhebung der Doppelbindung im Ring C des Triterpengerüstes keineswegs ausschliessen.

Da wir auf synthetischem Wege die Konstitutionsaufklärung des Zuckerrüben-Saponins anstreben<sup>4</sup>), haben wir zunächst die Herstellung von Oleanolsäure-ester-glucosiden (IV, IVa, IVc) in Angriff genommen. Es ist weiter beabsichtigt, das natürliche Saponin und bei-

<sup>1</sup>) 2. Mitt., *Helv.* **33**, 1871 (1950).

<sup>2</sup>) *C.* **36**, I, 2357, bzw. *Roczniki Chem.* **15**, 554 (1935).

<sup>3</sup>) *B.* **62**, 519 (1929); dort auch frühere Literatur.

<sup>4</sup>) *K. Smolenski* (l. c.) gelang es nicht, das Saponin fermentativ zu spalten.