

20. Zur Kenntnis der Triterpene.

191. Mitteilung¹⁾.

Zur Stereochemie des α -Onocerins

von K. Schaffner, R. Viterbo, D. Arigoni und O. Jeger.

(14. XII. 55.)

Wie *D. H. R. Barton & K. H. Overton*²⁾ in eindrucksvoller Weise zeigten, besitzt das tetracyclische squalenoide Triterpendiol α -Onocerin die symmetrische Struktur I. Was die Stereochemie dieser Verbindung betrifft, so haben die Autoren wohl überzeugende Argumente zugunsten der Raumformel I angeführt, es blieb aber dennoch die Aufgabe übrig, für die relative und absolute Konfiguration von I endgültige Beweise zu finden. Nachfolgend soll daher über Versuche berichtet werden, in welchen die Stereochemie von 6 der 8 asymmetrischen Kohlenstoffatome des α -Onocerins im Sinne der Raumformel I völlig klargestellt werden konnte. Es sei hier bemerkt, dass diese Arbeit sehr stark erleichtert wurde dadurch, dass infolge des völlig symmetrischen Baues der beiden bicyclischen Teile des α -Onocerins aus der Bestimmung der Konfiguration der 3 Kohlenstoffatome C-3, C-5 und C-10 gleichzeitig die Stereochemie der Atome C-3', C-5' und C-10' resultierte.

C-5 und C-10. Für die Bestimmung der Konfiguration dieser Ringverknüpfungsstellen war es naheliegend, aus dem α -Onocerin ein Abbauprodukt zu bereiten, welches lediglich 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten würde, und das auch aus den Ringen A und B einer völlig aufgeklärten Diterpenverbindung wie z. B. der Abietinsäure (XIV)³⁾ zugänglich wäre.

Ein günstiges Ausgangsmaterial für die zunächst zu beschreibenden Versuche in der Onocerin-Reihe stellte das O, O'-Diacetyl- β -onocerin dar, welches erstmals von *J. Zimmermann*⁴⁾ durch säurekatalysierte Isomerisierung des O, O'-Diacetyl- α -onocerins (II) erhalten worden war. *D. H. R. Barton & K. H. Overton*²⁾ stellten fest, dass dieses Isomere ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts entsteht. Sie bevorzugten für O, O'-Diacetyl- β -onocerin die Formel IV mit zwei durch

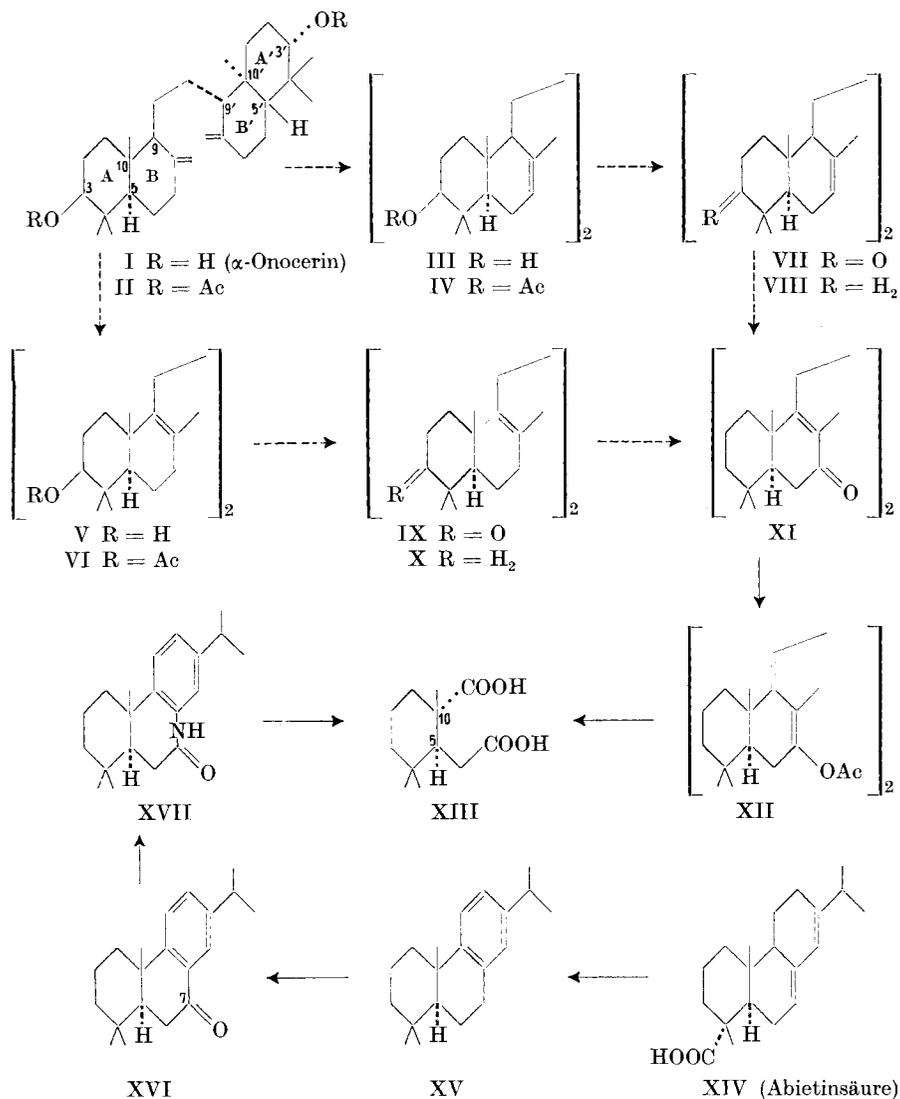
¹⁾ 190. Mitt., Helv. **38**, 1890 (1955).

²⁾ J. chem. Soc. **1955**, 2639.

³⁾ Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Abietinsäure vgl. *D. Arigoni, J. Kalvoda, H. Heusser, O. Jeger & L. Ruzicka*, Helv. **38**, 1857 (1955).

⁴⁾ Helv. **21**, 853 (1938). Herrn Dr. *J. Zimmermann*, Zürich, möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung seiner Onocerin-Präparate unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Kohlenstoffreste dreifach substituierten Doppelbindungen, obwohl nach den bisher vorliegenden Ergebnissen die Formelvariante VI mit zwei vierfach substituierten Doppelbindungen nicht ausgeschlossen werden konnte.



Bereits *J. Zimmermann*⁴⁾ hat durch alkalische Hydrolyse des O, O'-Diacetyl- β -onocerin (IV oder VI) das entsprechende Diol (III oder V) gewonnen und dieses mit Chrom(VI)-oxyd zum Diketon VII bzw. IX oxydiert. Wir haben nun dieses Diketon in Anlehnung an

die Literaturangaben bereitet und es durch Reduktion nach *Huang-Minton* in den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff β -Onocera-*dien* (VIII bzw. X) übergeführt. Mittels tert.-Butylchromat in Eisessig-Benzol-Lösung liess sich dieses Zwischenprodukt glatt zum Dien-dion XI ($\Delta^{8,9;8',9'}-7,7'$ -Dioxo-onocera-*dien*) oxydieren, dessen Konstitution bereits aus der Lage seines UV.-Absorptionsmaximums – λ_{\max} 254 m μ , $\log \epsilon$ 4,27 – abgeleitet werden konnte.

Endgültig beweisend für die angenommene Konstitution XI des Dien-dions war die Umsetzung dieser Verbindung mit Acetanhydrid in Anwesenheit von p-Toluolsulfosäure, die zu einem amorphen Bisenol-acetat XII führte. Dieses weist nun im UV.-Absorptionsspektrum ein kräftiges Maximum bei 306 m μ , $\log \epsilon$ 4,27 auf, welches auf das Vorliegen von mindestens drei konjugierten Doppelbindungen in XII hinweist. Die Ausbildung eines solchen Chromophors ist nur möglich, falls die beiden Ketogruppen im Dien-dion XI am C-7 bzw. C-7' liegen, und es ergibt sich daraus, dass bei der Oxydation des β -Onocera-*dien*s mit tert.-Butylchromat eine Allylverschiebung stattfinden müsste, sofern dieser Kohlenwasserstoff tatsächlich die Struktur VIII besitzen sollte.

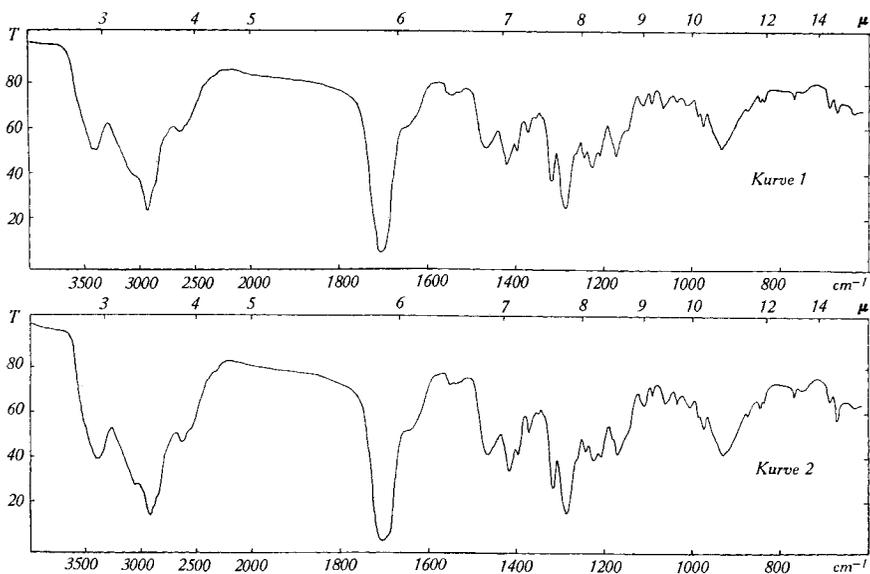


Fig. A⁵).

Kurve 1: (–)-trans-[2,6,6-Trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-essigsäure (XIII) aus α -Onocerin.

Kurve 2: (–)-trans-[2,6,6-Trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-essigsäure (XIII) aus Abietinsäure.

⁵) Die beiden IR.-Absorptionsspektren wurden in KBr-Pillen aufgenommen.

Durch energische Ozonisation des Bis-enol-acetats XII und oxydative Spaltung des Ozonides mit wässriger Perameisensäure wurden saure Abbauprodukte erhalten, welche nach Veresterung mit Diazomethan chromatographiert, dann destilliert und schliesslich mit 20-proz. wässrig-methanolischer Kalilauge verseift wurden. Als Endprodukt dieser Reinigungsoperationen erhielt man eine bei 161–162° schmelzende Säure $C_{12}H_{20}O_4$, $[\alpha]_D = -6^{\circ}$ ($c = 1,04$, in Aceton), die an Hand des Smp., Misch-Smp., des IR.-Absorptionsspektrums und des optischen Drehungsvermögens mit der aus Abietinsäure (XIV) bereiteten (-)-trans-[2,6,6-Trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-essigsäure (XIII) identifiziert wurde.

Die Dicarbonsäure XIII liess sich aus der Abietinsäure wie folgt bereiten: Vor mehreren Jahren wurde die Abietinsäure (XIV) in den Kohlenwasserstoff Dehydro-abietan (XV)⁶⁾ übergeführt. In Anlehnung an frühere Versuche⁷⁾ haben wir nun diesen Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig in 7-Keto-dehydroabietan (XVI) übergeführt und dieses mit Natriumazid und Trichloroessigsäure behandelt, wobei erwartungsgemäss das Lactam XVII entstand⁸⁾, dessen Ozonisation das gesuchte Abbauprodukt XIII lieferte.

Aus den obigen Resultaten ergibt sich, dass die Ringverknüpfungsstellen beider bicyclischen Teile des α -Onocerins tatsächlich die gleiche relative und absolute Konfiguration besitzen, wie die Verknüpfungsstellen der Ringe A und B sämtlicher aufgekklärter Di- und Triterpene.

Konfiguration von C-3. Bei der Übertragung der Reaktionsfolge VIII bzw. X \rightarrow XI auf das O,O'-Diacetyl- β -onocerin (III bzw. V) entstand das $\Delta^{8,9;8',9'}$ -3 β ,3 β' -Diacetoxy-7,7'-diketo-onoceradien (XVIII). Bei der Ozonisation dieser Verbindung bildete sich unter Verlust von 4 Kohlenstoffatomen (C-8, C-14, C-8' und C-14') ein in verd. Natriumcarbonat-Lösung lösliches Abbauprodukt $C_{30}H_{46}O_{10}$, für welches auf Grund einer breiten und starken Bande im IR.-Absorptionsspektrum bei 1725 cm^{-1} sowie einer schwächeren bei 1685 cm^{-1} die Struktur einer Dicarbonsäure XIX (bzw. eines Dilactols XXI) zur Diskussion steht.

Nach alkalischer Hydrolyse von $C_{30}H_{46}O_{10}$ (XIX bzw. XXI) wurde eine in organischen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer-

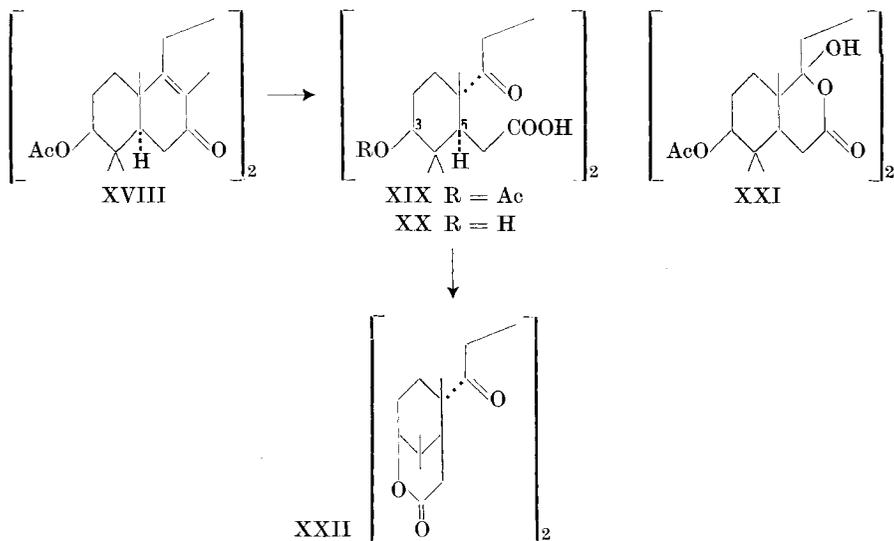
⁶⁾ *W. P. Campbell & D. Todd*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 928 (1942); vgl. auch *O. Jeger, O. Dürst & G. Büchi*, Helv. **30**, 1853 (1947).

⁷⁾ Vgl. dazu Fussnote ³⁾.

⁸⁾ Nach der Beendigung dieser Versuche erschien eine Publikation von *R. A. Barnes & M. T. Beachem*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5388 (1955), worin ein racemisches Lactam beschrieben wird, welches durch Beckmann'sche Umlagerung des Oxims eines synthetisch bereiteten 7-Keto-octahydro-phenanthren-Derivates erhalten wurde. Die in dieser Arbeit angewandte Reaktionsfolge wurde in unserem Laboratorium von *Hrn. J. Kalvoda* an einfachen Modellsubstanzen ausgearbeitet. Vgl. dazu *J. Kalvoda*, Diss. ETH. Zürich, 1955.

lösliche Säure $C_{26}H_{42}O_8$ (wohl XX) erhalten, die bei der Sublimation im Hochvakuum bei 220° unter Verlust von 2 Mol Wasser in das gegen Tetranitromethan gesättigte Diketo-dilacton $C_{26}H_{38}O_6$ (XXII) überging.

Die Bildung des Diketo-dilactons XXII, welches im IR.-Absorptionsspektrum neben der Bande der beiden aliphatischen Ketogruppen bei 1695 cm^{-1} eine für gesättigte δ -Lactone ungewöhnliche Bande bei 1715 cm^{-1} aufweist (in KBr gepresst), ist für die *trans*-Anordnung des H-Atoms am C-5 und des sekundären Hydroxyls am C-3 beweisend⁹⁾. Das gleiche gilt auch für die Hydroxylgruppe am C-3' und das H-Atom am C-5'.

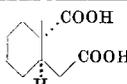
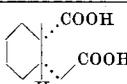
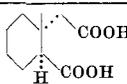
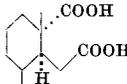
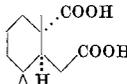
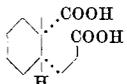
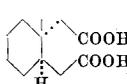
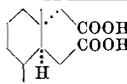
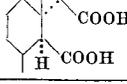
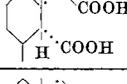
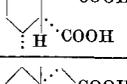
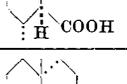
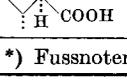


Nachdem nun die Konfiguration von C-3, C-5 und C-10 des α -Onocerins feststeht, verbleibt noch als letzte Aufgabe, die Konfiguration von C-9 endgültig zu bestimmen. Darüber soll in einer später folgenden Mitteilung berichtet werden.

Anhang. In den letzten zwei Jahren ist es gelungen, verschiedene alkylierte Dicarbonsäuren der Cyclohexan-Reihe mit dem Glycerinaldehyd konfigurativ zu verknüpfen. Da diesen Verbindungen eine gewisse Bedeutung bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration von Naturstoffen zukommt, haben wir übersichtshalber in der folgenden Tab. 1 ihre physikalischen Konstanten zusammengefasst.

⁹⁾ Diese Schlussfolgerung ist erlaubt, da bei der Bildung von XXII eine Inversion wohl kaum in Betracht kommt. Die Ausbildung eines δ -Lacton-Ringes, welche nur zwischen zwei axialen Substituenten möglich ist, kann hier stattfinden, weil sich bei XX die Ringe A und A' frei deformieren lassen.

Tabelle 1.

Verbindung	Smp.	[α] _D ¹⁰ *)	Antipode Verbindung	
			Smp.	[α] _D ¹⁰)
	140—142 ^{0 11)3)}	+ 12,6 ^{0 11)3)}	146—147 ^{0 12)}	– 11 ^{0 12)}
	160—162 ^{0 3)}	– 5 ^{0 3)}	161—163 ^{0 13)}	+ 8 ^{0 13)}
	—	—	120—121 ^{0 14)}	– 24 ^{0 14)}
	199 ^{0 15)}	+ 49,9 ^{0 15)}	—	—
	161—162 ^{0 19)}	– 5 ^{0 19)}	—	—
	124—126 ^{0 13)}	– 30 ^{0 13)}	124—126 ^{0 13)}	+ 30 ^{0 13)}
	194—195,5 ^{0 12)}	+ 33 ^{0 12)}	194—195,5 ^{0 12)}	– 31 ^{0 12)}
	142 ^{0 16)17)}	Dimethylester + 5,5 ^{0 17)}	—	—
	134—135 ^{0 15)}	+ 44,3 ^{0 15)}	—	—
	156,5—157,5 ^{0 15)}	– 7,3 ^{0 15)}	—	—
	198—200 ^{0 18)}	– 32 ^{0 18)}	—	—
	169—171 ^{0 18)}	+ 19 ^{0 18)}	—	—
	194—196 ^{0 18)}	+ 22 ^{0 18)}	—	—

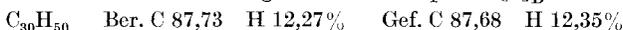
*) Fussnoten 10—19 siehe Seite 180.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (*D. Arigoni*) hatte während der Ausführung dieser Untersuchungen ein Stipendium des *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

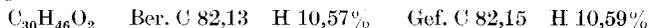
Experimenteller Teil²⁰⁾.

A. Versuche in der Onocerin-Reihe.

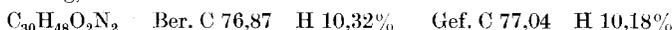
β-Onoceradien (VIII bzw. X). 5,0 g des Diketons VII bzw. IX⁴⁾²¹⁾ wurden in 36 cm³ Äthanol, 120 cm³ Diäthylenglykol und 40 cm³ Hydrazin gelöst, die Lösung 2 Std. auf 100° erhitzt und dann bei Zimmertemperatur mit 20 g zerriebenen Kaliumhydroxyd versetzt. Anschliessend wurde das Gemisch ½ Std. auf 100° erhitzt, dann vom Äthanol befreit und 3 ½ Std. bei 200° belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus Methylenchlorid-Methanol 3,198 g Kristalle vom Smp. 161–162°. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 24 Std. bei 80° getrocknetes Präparat. $[\alpha]_D = +153^{\circ}$ ($c = 1,26$).



$\Delta^{8,9;8',9'-7,7'}$ -Diketo-onoceradien (XI). 3,658 g *β*-Onoceradien (VIII oder X) wurden in 40 cm³ Benzol und 63 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 225 cm³ tert.-Butylchromat in Benzol (50 mg Chrom(VI)-oxyd/cm³) 3 Tage bei 20° stengelassen. Nach der Aufarbeitung wurden 3,644 g kristalline, neutrale Oxydationsprodukte erhalten, welche nach dreimaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Methanol scharf bei 213–215° schmolzen. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 3 Tage bei 85° getrocknetes Präparat vom gleichen Smp. $[\alpha]_D = +77^{\circ}$ ($c = 1,23$). UV.-Absorptionsspektrum: λ_{max} 254 m μ , $\log \epsilon = 4,27$. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1652 und 1602 cm⁻¹ (Chloroform-Lösung).



Dioxim. Zur Analyse gelangte ein durch Aufschlännen in Methylenchlorid-Methanol und Sublimation im Hochvakuum bei 260° gereinigtes Präparat vom Smp. 320–323° (unter Zersetzung).



Abbau des $\Delta^{8,9;8',9'-7,7'}$ -Diketo-onoceradiens (XI) zur (-)-*trans*-[2,6,6-Trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(I)]-essigsäure (XIII). 1,187 g Diketon XI wurden in einem Destillationskolben mit 480 mg p-Toluolsulfosäure in 80 cm³ Acetanhydrid 4 Std. so erhitzt, dass ununterbrochen etwas Lösungsmittel abdestillierte. Die auf ca. 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeeengte Lösung dampfte man dann im Vakuum zur Trockne ein und

¹⁰⁾ Alle hier aufgeführten spez. Drehungen wurden in Aceton gemessen.

¹¹⁾ *H. Heusser, E. Beriger, R. Anliker, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **36**, 1918 (1953).

¹²⁾ *B. Riniker, J. Kalvoda, D. Arigoni, A. Fürst, O. Jeger, A. M. Gold & R. B. Woodward*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 313 (1954).

¹³⁾ *F. Gautschi, O. Jeger, V. Prelog & R. B. Woodward*, *Helv.* **38**, 296 (1955).

¹⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von *J. Kalvoda*.

¹⁵⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst & J. Hellerbach*, *Helv.* **30**, 2158 (1947). Vgl. auch Fussnoten ¹²⁾ und ¹⁶⁾.

¹⁶⁾ *D. H. R. Barton*, *J. Soc. chem. Ind.* **1953**, 664.

¹⁷⁾ *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner & A. Fürst*, *Helv.* **25**, 1371 (1942). Vgl. auch Fussnoten ¹²⁾ und ¹⁶⁾.

¹⁸⁾ *B. Riniker*, Diss. ETH., Zürich, 1955.

¹⁹⁾ Diese Arbeit.

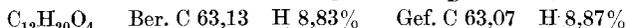
²⁰⁾ Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

²¹⁾ Das von uns bereitete Präparat schmolz bei 177–178° und wies eine spez. Drehung von +189° ($c = 1,33$) auf.

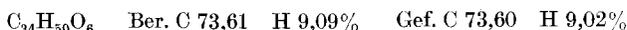
arbeitete den Rückstand in üblicher Weise auf. Es resultierten so 1,413 g eines braunen Öls, welches an einer Säule aus 33 g Aluminiumoxyd (Akt. II–III) chromatographiert wurde. Mit 750 cm³ Petroläther liessen sich insgesamt 731 mg einer farblosen Fraktion eluieren, die bisher nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Diese gab mit Tetranitromethan eine dunkelbraune Farbreaktion und zeigte im UV. ein Absorptionsmaximum bei 306 m μ , log $\epsilon = 4,27$; im IR.-Absorptionsspektrum treten Banden bei 1742 und 1235 cm⁻¹ (Enol-Acetat) und 1655 cm⁻¹ (konjugierte Doppelbindungen) auf (Chloroform-Lösung).

650 mg dieser Fraktion, worin weitgehend reines bis-Enol-acetat XII vorliegt, wurden in 23 cm³ Chloroform und 3 cm³ Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur 2½ Std. ozonisiert. Darnach engte man die Lösung im Vakuum vorsichtig ein, versetzte mit 10 cm³ 90-proz. Ameisensäure und 7 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd und erhitzte 2½ Std. zum Rückfluss. Nach der Aufarbeitung resultierten 540 mg Säuren, die mit Diazomethan verestert wurden. Zur Reinigung wurde der so erhaltene Ester an einer Säule von 13,5 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert und die mit 150 cm³ Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch eluierte Fraktion (165 mg farbloses Öl) im Hochvakuum destilliert.

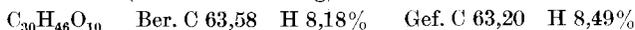
Man erhielt so 148 mg einer bei 90–97° (Badtemperatur; 0,02 mm) siedenden Fraktion, die durch 12-stündiges Kochen mit 7,8 cm³ einer 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser-Methanol (1:1) verseift wurde. Nach der Aufarbeitung wurden 119 mg einer kristallinen Säure isoliert, welche nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton-Hexan konstant bei 161–162° schmolz. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum bei 135° sublimierte Probe vom Smp. 162°. [α]_D = -6° (c = 1,04 in Aceton).



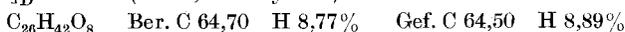
$\Delta^{8,9}$; δ' ; δ' -3 β ,3 β' -Diacetoxy-7,7'-diketo-onoceradien (XVIII). 4 g O, O'-Diacetyl- β -onocerin (IV bzw. VI) wurden in 50 cm³ Benzol und 24 cm³ Eisessig gelöst und 3 Tage bei 20° mit einer Lösung von 250 cm³ tert.-Butylchromat in Benzol (50 mg Chrom(VI)-oxyd/cm³) oxydiert. Nach Aufarbeitung und einmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid Methanol resultierten 2,76 g eines bei 304–307° schmelzenden Präparates. Zur Analyse gelangte eine noch dreimal umkristallisierte und im Hochvakuum bei 250° sublimierte Probe vom Smp. 318–319°; [α]_D = +63° (c = 1,06). UV.-Absorptionsspektrum: λ_{max} 254 m μ , log $\epsilon = 4,15$.



Ozonisationsprodukt C₃₀H₄₆O₁₀ (XIX bzw. XXI). 640 mg $\Delta^{8,9}$; δ' ; δ' -3 β ,3 β' -Diacetoxy-7,7'-diketo-onoceradien (XVIII) wurden in 30 cm³ Essigester und 30 cm³ Methylenchlorid gelöst und 1 Std. bei -60° ozonisiert (28 mg O₃/Min.). Darauf wurde die Lösung vorsichtig eingengt, mit 50 cm³ Eisessig verdünnt und mit 2 g Zinkpulver über Nacht stehengelassen. Anschliessend wurde das Gemisch unter nochmaliger Zugabe von 1,5 g Zinkpulver 4 Std. auf 80° erwärmt. Nach der Aufarbeitung resultierten 293 mg neutrale und 366 mg saure Ozonisationsprodukte. Die letzteren kristallisierten beim Bespritzen mit Äther und wurden durch dreimaliges Umlösen aus Methylenchlorid-Isopropyläther gereinigt. Zur Analyse gelangte ein im Hochvakuum 3 Tage bei 120° getrocknetes Präparat vom Smp. 247–248°. [α]_D = -34° (c = 0,80). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1725 und 1685 cm⁻¹ (Chloroform-Lösung).



Dihydroxy-diketo-dicarbonensäure C₂₆H₄₂O₈ (XX). 655 mg der Verbindung XIX bzw. XXI wurden in 5 cm³ Benzol gelöst und mit 20 cm³ 5-proz. methanolischer Natronlauge 1 Std. bei Siedehitze verseift. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen feine, weisse Nadeln aus, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwerlöslich waren; sie wurden daher von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Analyse gelangte ein mehrmals aus 1-n. Natronlauge mit verd. Schwefelsäure umgefälltes und mit Wasser und Methanol sorgfältig gewaschenes Präparat. Smp. 250–252°. [α]_D = -56° (c = 0,90 in Pyridin).



Diketo-dilacton $C_{26}H_{38}O_6$ (XXII). 50 mg der Dihydroxy-diketo-dicarbonsäure $C_{26}H_{42}O_8$ (XX) wurden im Hochvakuum bei 220° sublimiert, wobei das zunächst ölige Sublimat rasch kristallisierte. 42 mg davon wurden nun an einer Säule aus 1 g Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei mit 75 cm³ Benzol 20,5 mg Kristalle eluiert werden konnten. Diese wurden aus Methylchlorid-Methanol umkristallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei 220° sublimiert. Smp. 292–293°. $[\alpha]_D = +69^\circ$ ($c = 1,01$).

$C_{26}H_{38}O_6$ Ber. C 69,93 H 8,58% Gef. C 69,92 H 8,53%

B. Versuche in der Dehydro-abietan-Reihe.

7-Keto-dehydro-abietan (XVI). 2,85 g Dehydro-abietan (XV)⁶ wurden in 37 cm³ Eisessig gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 10,2 cm³ einer 25-proz. Lösung von Chrom(VI)-oxyd in 80-proz. Essigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen und dann der Chrom(VI)-oxyd-Überschuss mit Methanol zerstört. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2,615 g öligen Neutralteil, der an 78 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II) chromatographiert wurde. Mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 1,501 g Kristalle eluiert, die nach Umkristallisieren aus Methylchlorid-Methanol konstant bei 83–84° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 5 Tage bei Zimmertemperatur getrocknet. $[\alpha]_D = +19^\circ$ ($c = 1,01$). UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{\max} = 300$ m μ , $\log \epsilon = 3,30$; $\lambda_{\max} = 256$ m μ , $\log \epsilon = 4,02$. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1652 und 1612 cm⁻¹ (Chloroform-Lösung).

$C_{20}H_{28}O$ Ber. C 84,45 H 9,92% Gef. C 84,36 H 9,85%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Nadeln aus Methylchlorid-Methanol vom Smp. 239–241°.

$C_{26}H_{32}O_4N_4$ Ber. C 67,22 H 6,94% Gef. C 67,34 H 6,71%

Lactam XVII. 1,143 g 7-Keto-dehydro-abietan (XVI) wurden 7 Std. mit 16,7 g Trichloressigsäure und 0,837 g Natriumazid unter zeitweiligem Schütteln auf 65–70° erwärmt. Das noch warme Reaktionsgemisch wurde auf Wasser gegossen und der zähflüssige Brei gut durchgeknetet. Nach 2 Std. dekantierte man die wässrige Lösung ab, gab frisches Wasser und Äther zu und neutralisierte mit verd. Natronlauge bis zum Farbumschlag von Methylorange. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene gelbe Öl (1,22 g) wurde nun an einer Säule von 35 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II) chromatographiert. 200 cm³ Benzol eluierten 274 mg Ausgangsmaterial XVI. 450 cm³ Benzol-Äther-(9:1)-Gemisch und 100 cm³ Äther lieferten insgesamt 926 mg Kristalle, welche nach dreimaliger Kristallisation aus Aceton konstant bei 144–145° schmolzen; das Analysenpräparat trocknete man im Hochvakuum 3 Tage bei 50°. $[\alpha]_D = -153^\circ$ ($c = 1,09$). UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{\max} = 246$ m μ , $\log \epsilon = 4,08$. IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3480 cm⁻¹ (NH-Gruppe), 1650 cm⁻¹ (Lactam-Gruppe) und 1620, 1574 und 830 cm⁻¹ (Benzol-Ring).

$C_{20}H_{29}ON$ Ber. C 80,22 H 9,76% Gef. C 80,20 H 9,76%

(-)-*trans*-[2,6,6-Trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-essigsäure (XIII). 831 mg Lactam XVII, gelöst in 28 cm³ Chloroform und 3,5 cm³ Methanol, ozonisierte man 3½ Std. bei Zimmertemperatur. Die Ozonisationsprodukte wurden in gleicher Weise wie beim Abbau des Bis-enol-acetats XII beschrieben aufgearbeitet, wonach 446 mg Säuren erhalten wurden. Diese reinigte man durch Veresterung mit Diazomethan und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Akt. III). Die Petroläther-Benzol-(1:1)-Fraktion – 136 mg – wurde nun im Hochvakuum fraktioniert und die bei 105–115° (Badtemperatur; 0,07 mm) siedenden Anteile (72 mg) 12 Std. mit 3,8 cm³ 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser-Methanol-(1:1) verseift. Die erhaltene Säure – 62 mg Kristalle – schmolz nach Umlösen aus Aceton-Hexan bei 161–162°. Misch-Smp. mit dem entsprechenden Abbauprodukt des α -Onocerins bei 161–162°. $[\alpha]_D = -5^\circ$ ($c = 0,76$ in Aceton).

$C_{12}H_{20}O_4$ Ber. C 63,13 H 8,83% Gef. C 62,87 H 9,00%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. E. Aeberli aufgenommen.

SUMMARY.

The absolute configuration of α -onocerin (I) at C-5, C-10, C-5' and C-10' has been established by degradation of onocerin and of abietic acid (XIV) to an identical acid, (–)-trans-[2,6,6-trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-acetic acid (XIII). As the relative configuration of C-5 with regard to C-3 has also been determined, the absolute configuration of C-3 and C-3' too is known.

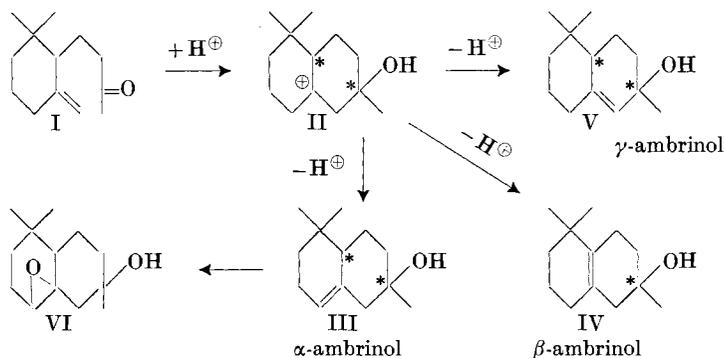
Organ.-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

21. Odeur et constitution XVI¹).Sur la constitution de l'ambrinol²)(4⁴-, 4⁹- et 4^{5,10}-triméthyl-1,1,6-hydroxy-6-octalène)

par M. Stoll, C. F. Seidel, B. Willhalm et M. Hinder.

(14 XII 55.)

Dans le travail précédent, deux d'entre nous ont décrit un nouveau type de cyclisation qui transforme, sous l'effet de protons, la dihydro- γ -ionone (I) en un ion bicyclique II. L'élimination d'un proton en position 4, 5 ou 9 donne naissance à un mélange des alcools tertiaires non-saturés III, IV et V, auxquels nous avons conféré les noms de α -, β - et γ -ambrinol. L' α - et le γ -ambrinol possèdent 2 atomes de carbone asymétriques et peuvent exister de ce fait sous forme de deux racémates stéréoisomères.



Dans le présent travail, nous avons essayé de préciser la composition de l'ambrinol brut.

¹) Communication XV, Helv. **38**, 1593 (1955).

²) Nous avons choisi ce nom pour exprimer la relation olfactive du produit avec certains constituants de l'ambre gris.