

Über die Doppelbindungszahl beim Brein

Von

M. MLADENOVIĆ und T. HOFFMANN

Aus dem Chem. Institut der Universität Zagreb. Vorstand Prof. Dr. G. FLUMIANI

(Eingegangen am 26. 9. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 10. 1940)

Schon VESTERBERG¹ stellte auf Grund der Tatsache, daß Brein keine Jodzahl gibt, fest, daß diese Verbindung keine Äthylenbindung enthält. Auch ROLLETT² zeigte später, daß Brein sich gegen Permanganat als eine gesättigte Substanz verhält. Da es sich um ein Triterpenprodukt handelt und bei dieser Verbindungsreihe aus dem Ausbleiben der gewöhnlichen Doppelbindungsreaktionen nicht auch auf das Fehlen jeder Doppelbindung geschlossen werden kann, so versuchten wir die allenfalls vorhandene latente Doppelbindung nachzuweisen.

Bei dem Diacetylbrein konnten wir feststellen, daß die Annahme VESTERBERGS in Bezug auf die Einwirkung von Brom richtig war. Es konnte zwar eine Entfärbung von Brom festgestellt werden, aber unter Entwicklung vom Bromwasserstoff, so daß es sich um eine Substitution und nicht um Addition handelt. Aus dem Bromeinwirkungsprodukt konnten wir keine kristallinische Substanz erhalten. Auch die Versuche, Brein katalytisch mit Platinoxid als Katalysator zu hydrieren, schlugen fehl, ebenso wie es auch mit Kaliumpermanganat nicht reagierte.

Brein wurde von uns auch auf das Verhalten der Perbenzoesäure gegenüber untersucht. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie α -Amyrin, d. h. es verbraucht nach etwa 96 Stunden nur etwa 0'04 Mol (bzw. 0'18 Mol) Sauerstoff, während β -Amyrin unter denselben Bedingungen etwa 1'01 (bzw. 0'98) Mol Sauerstoff verbraucht. RUZICKA³ fand, daß α -Amyrin 0'21 (0'20), β -Amyrin hingegen 1'01 (0'98) Mol Sauerstoff verbraucht. Aus diesem Verhalten des Breins der Perbenzoesäure gegenüber kann

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 2468.

² Mh. Chem. **53**–**54** (1929) 231, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **138** (1929) 231.

³ Helv. chim. Acta **15** (1932) 482.

nan noch nicht auf das Fehlen jeder Doppelbindung im Brein schließen; denn auch beim α -Amyrin soll nach Angaben einiger Forscher wenigstens eine Doppelbindung vorliegen, während aus dem Verhalten der Perbenzoesäure gegenüber auf eine gesättigte Substanz zu schließen ist.

Mit Tetranitromethan gab Brein eine deutliche Gelbfärbung, woraus auf eine wenigstens latente Doppelbindung zu schließen ist.

Nach Untersuchungen von MLADENOVIC⁴ und Mitarbeitern⁴ ist Ozon von sehr schwacher Konzentration ein gutes Mittel zur Ermittlung von latenten Doppelbindungen bei verschiedenen Elemisäuren. Es wurde aus diesem Grunde Ozon von geringer Konzentration (0,2%) auf Brein einwirken gelassen und dabei eine amorphe Substanz erhalten, die aus Kaliumjodid Jod entwickelte. Die Analysen dieses Produktes stimmen auf *Breinmono-ozonid*. Die Oxydation des Breinmono-ozonids mit Chromsäure lieferte eine amorphe Substanz, deren Analysen und Titrations auf eine Dicarbonsäure schließen lassen. Beim milden Erwärmen und Lösen dieser Säure in Essigsäureanhydrid schieden sich nach längerer Zeit weiße Kristallnadeln ab, die nach Reinigung mit Essigsäureanhydrid konstant bei 255° schmolzen. Die Analysen dieses Produktes lieferten Werte, die auf ein *Anhydrid der Breindicarbonsäure* schließen lassen. Beim Erwärmen des kristallinen Anhydrids in alkoholischer Lösung mit Lauge bekommt man das Natriumsalz der Breindicarbonsäure.

Die Ozonisierung des Diacetylbreins lieferte ein Produkt, dessen Analysen auf *Diacetyloxybrein* passen. Dieses Produkt gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung, während beim Diacetylbrein diese positiv ausfällt. Es scheint, daß die Doppelbindung bei diesem Produkt durch ein Sauerstoffatom blockiert wurde. Das Diacetyloxybrein schmilzt nach Reinigung aus Essigsäureanhydrid bei 211°. Die Versuche, dieses Produkt durch Chromsäureoxydation in eine Dicarbonsäure zu verwandeln, schlugen fehl. Es wurde immer nur das Ausgangsmaterial erhalten. Die durchgeführten Acetylbestimmungen zeigten, daß bei der Ozonisation die Acetylgruppen keine Veränderung erfahren haben.

Die Versuche, aus Brein durch P_2O_5 und PCl_5 zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, schlugen bisher fehl.

⁴ Mh. Chem. 72 (1939) 417, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 148 (1939) 115. — Mh. Chem. 73 (1940) 25, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 148 (1940) 155.

Es resultierte immer entweder das Ausgangsmaterial oder es wurden Produkte erhalten, die nicht in kristallinischer Gestalt erhalten werden konnten.

Diese Feststellungen führen entgegen den bisherigen Angaben zur Annahme, daß im *Brein* eine *latente Doppelbindung* vorhanden ist. Diese befindet sich aller Wahrscheinlichkeit nach in einem Ringe, da durch Oxydation der Ring nicht gespalten wird und auch weiter ein Skelett von 30 C-Atomen bestehen bleibt.

Experimenteller Teil.

Ozonisierung des Breins.

0·5 g Brein wurde in 50 cm³ Eisessig, der vorher über CrO₃ destilliert wurde, gelöst. In diese Lösung wurde durch 4 Stunden ein langsamer Strom von Sauerstoff (2—3 Blasen in der Sekunde), welcher 0·2% Ozon enthielt, eingeleitet. Zur Entwicklung des Ozons wurde der BERTHELOTSche Ozonisationsapparat verwendet. (Rhumkorff-Induktor und Akkumulator-Batterie (8 V, 2 A)). Der Sauerstoff wurde durch konz. Schwefelsäure getrocknet. Nach beendeter Ozonisation wurde aus der Lösung das Ozonid mit Wasser als weißer flockiger Niederschlag gefällt. Das Brein-ozonid ist so stabil, daß es mit Wasser nicht gespalten wird. Man gelangt zu demselben Produkt, wenn man die Ozonisation in Chloroformlösung ausführt und das Ozonid mit Petroläther ausfällt. Das so erhaltene Ozonid ist aber durch Chlor aus dem Chloroform verunreinigt und diese Verunreinigungen lassen sich schwer entfernen⁵. Aus diesem Grunde ist der Essigsäure der Vorzug zu geben. Das Brein-ozonid schmilzt bei 120° unter Zersetzung. 10 mg Substanz in 0·5 cm³ Chloroform gelöst und 0·5 cm³ einer 10% igen Tetranitromethanlösung in Chloroform zugesetzt, gab keine Gelbfärbung, während Brein unter denselben Bedingungen eine Gelbfärbung gibt.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

4·896 mg Sbst.: 13·18 mg CO₂, 4·43 mg H₂O. — 3·857 mg Sbst.: 10·39 mg CO₂, 3·63 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₅ (490·4). Ber. C 73·41, H 10·28.
Gef. „ 73·42, 73·47, „ 10·14, 10·53.

⁵ Arch. Pharmaz. 272 (1934) 607.

Chromsäureoxydation des Breinmonoozonids
(Breindicarbonsäure).

Das Breinmonoozonid wurde in Essigsäure gelöst oder gleich lie Eisessiglösung des Breins, ohne es zu isolieren, mit einer Lösung von CrO_3 in 80%iger Essigsäure oxydiert. Auf 3 Teile Ozonid wurden 2 Teile CrO_3 genommen. Das Reaktionsprodukt wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen. Es schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Die etwas gelblich gefärbte Substanz wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Für die Titration wurde die Substanz im Vakuum über NaOH getrocknet. 7935 mg Sbst. in 10 cm^3 neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten (Phenolphthalein als Indikator) 3'01 cm^3 n/100 NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (504'4). Ber. COOH 17'84.
Gef. „ 17'07.

Aus den Titrationsergebnissen errechnetes Mol. Gew. 527'2; Ber. 504'4.

Anhydrid der Breindicarbonsäure.

0'2 g der Breindicarbonsäure wurde durch mildes Erwärmen in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und 12 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit schieden sich weiße, nadelförmige Kristalle ab, welche nach einigen Umkristallisierungen aus Essigsäureanhydrid konstant bei 255° schmolzen.

Für die Analyse wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2'399 mg Sbst.: 6'49 mg CO_2 , 2'08 mg H_2O . — 3'006 mg Sbst.: 8'14 mg CO_2 , 2'53 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ (486'4). Ber. C 74'01, H 9'54.
Gef. „ 73'78, 73'85, „ 9'70, 9'42.

Die Spaltung des Anhydrids.

7'670 mg Substanz wurde in 20 cm^3 neutralisiertem Alkohol gelöst und im Überschuß n/100 NaOH zugesetzt. Schon nach Zugabe von einigen Tropfen der Lauge reagierte die Lösung alkalisch. Die Lösung wurde dann gekocht und durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator ermittelt, daß man 3'07 cm^3

n/100 NaOH verbraucht hat, um das Anhydrid der Breindicarbonsäure zu spalten.

$C_{30}H_{48}O_6$ (504'4). Ber. COOH 17'84.

Gef. „ 17'37.

Aus Titrationsergebnissen ermitteltes Mol. Gew. 518'2, Ber. 504'4.

Ozonisation des Diacetylbreins.

0'5 g Diacetylbrein wurde in 25 cm³ Eisessig gelöst und die Ozonisation genau so wie beim Brein ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt, filtriert, gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so gewonnene Produkt wurde dann aus Essigsäureanhydrid bis zum konstanten Schmelzpunkt von 211° umkristallisiert. Es kristallisiert in farblosen prismatischen Kristallen.

10 mg Substanz in 0'5 cm³ Chloroform gelöst gab auf Zusatz von 0'5 cm³ einer 10% igen Tetranitrometanlösung in Chloroform keine Gelbfärbung, während Diacetylbrein unter denselben Bedingungen eine Gelbfärbung gibt.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum bei 120° getrocknet.
2'966 mg Sbst.: 8'21 mg CO₂, 2'80 mg H₂O. — 3'404 mg Sbst.: 9'37 mg CO₂, 2'93 mg H₂O.

$C_{34}H_{54}O_5$ (542'4). Ber. C 75'22, H 10'03.

Gef. „ 75'49, 75'07, „ 10'56, 9'63.

5'602 mg Sbst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 2'07 cm³ n/100 NaOH.

$C_{30}H_{48}O_3$ (COCH₃)₂. Ber. CH₃CO 15'86.

Gef. „ 15'89.

Oxydationsversuche mit Perbenzoesäure.

1'82 g Brein wurde in 125 cm³ einer 0'358 n-Perbenzoesäure gelöst und im Dunkeln bei 10–12° 96 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde Kaliumjodid im Überschuß dazugegeben und mit Thiosulfat titriert. Es war 0'04 Mol Sauerstoff verbraucht und die Hauptmenge des Breins wurde unverändert zurückgewonnen. In einem anderen Versuche wurde unter denselben Bedingungen 1'03 g Brein in 75 cm³ der Perbenzoesäure gelöst. Der Sauerstoffverbrauch war 0'18 Mol. Zur Kontrolle wurde unter denselben Bedingungen 0'88 g β-Amyrin in 100 cm³ Perbenzoesäurelösung gelöst und ein Sauerstoffverbrauch von 0'92 Mol festgestellt.

Bromadditionsversuche an Diacetylbrein.

0'2 g Diacetylbrein wurde in 5 cm³ reinem Chloroform gelöst und unter Schütteln 0'1 g Brom, gelöst in 5 cm³ Chloroform, dazugegeben. Brom wurde langsam unter HBr-Entwicklung angelagert. Nach einiger Zeit wurde Chloro-

form abgeblasen. Es hinterließ etwas Ausgangsmaterial, welches durch eine gelbe amorphe Substanz verunreinigt war. Bei der Zugabe von größeren Mengen Brom wurde eine braune amorphe Substanz erhalten.

Anhydrierungsversuche von Brein mit P_2O_5 .

0.5 g Brein wurde in 50 cm³ getrocknetem reinen Benzol gelöst und unter Schütteln 0.75 g P_2O_5 zugesetzt. Nach 48 Stunden wurde die Benzollösung mit warmem Wasser gewaschen, um anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Schließlich wurde das Benzol in der Kälte verdunstet. Es kristallisierte das Ausgangsmaterial mit etwas amorphen Substanzen aus.

Anhydrierungsversuche von Brein mit PCl_5 .

Es wurde auf dieselbe Weise gearbeitet wie mit P_2O_5 . Nachdem Benzol verdampft wurde, blieb ein gelb-braunes Öl zurück, welches nach Zugabe von Petroläther zu einer braunen Masse erstarrte. Die Kristallisation aus Alkohol gelang nicht. Die Substanz gab eine positive Beilsteinreaktion.