

Über Trametenolsäure.

(II. Mitteilung: Die Überführung in den Grundkohlenwasserstoff.)¹

Von

W. Gruber und G. Proske.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In der I. Mitteilung berichteten wir über die Isolierung der Trametenolsäure aus dem Baumschwamm *Trametes odorata* Wulf und die Bestimmung ihrer funktionellen Gruppen; in der nun vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, durch Reduktion der sekundären Alkohol- und Carboxylgruppe dieser Oxycarbonsäure zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen, der möglicherweise mit einem bereits bekannten Grundgerüst identisch sein konnte.

Da die bisher üblichen Reduktionsmethoden der Carboxylgruppe (*Rosenmund*, Thiosäureester) versagten oder nur mit schlechten Ausbeuten verliefen, gelang uns schließlich die Überführung des Methylresters mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in das entsprechende Diol mit guten Ausbeuten. Wir haben dieses Trametendiol noch als Diacetat charakterisiert und müssen nach den bisherigen Ergebnissen das Vorliegen einer primären und sekundären Alkoholgruppe annehmen.

Nach einer neueren Arbeit² reduziert LAH mit guten Ausbeuten auch die p-Toluolsulfonsäureester von Alkoholen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung des Tosylrestes. Wir haben aus unserem Diol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin in der Kälte oder unter Zusatz von Benzol beim Kochen stets dasselbe Tosylat erhalten, das wir allerdings nicht analysenrein darstellen konnten; aus den Ausbeuten und aus der Analyse des Reduktionsproduktes ist die Annahme eines Monotosylates berechtigt, in welchem wahrscheinlich die primäre

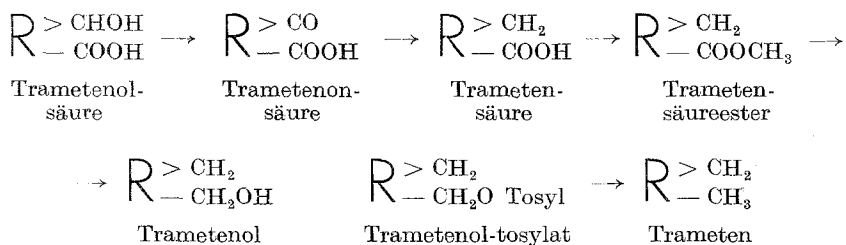
¹ W. Gruber und G. Proske, Mh. Chem. **81**, 837 (1950).

P. Karrer und H. Schmid, Helv. chim. Acta **32**, 1371 (1949).

Alkoholgruppe in Reaktion getreten ist. Die nun folgende Reduktion mit LAH verlief erwartungsgemäß und lieferte ein durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (*Brockmann*) gut zu reinigendes Trameten-monol. Die Frage nach der Natur der einen noch im Trametenol vorhandenen Oxygruppe suchten wir vorerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu klären, wie wir es beim Naturstoff schon getan hatten. Wir konnten hier dieselbe glatte Wasserabspaltung unter denselben Reaktionsbedingungen wie am Trametenolsäuremethylester selbst beobachten, was die Vermutung rechtfertigt, daß im Trametenol die sekundäre Hydroxylgruppe erhalten geblieben ist. Auf die Konstitution der Dehydratisierungsprodukte werden wir später zurückkommen.

Durch Oxydation des Trametenols mit Chromsäure in Eisessig erhielten wir die entsprechende Carbonylverbindung, das Trametenon, das sich nach *Kishner-Wolff* in der Modifikation nach *Huang Minlon*³ in den Kohlenwasserstoff, das Trameten, überführen ließ, das mit Tetranitromethan intensive Gelbfärbung zeigt.

Zum gleichen Kohlenwasserstoff gelangten wir auch noch auf einem andern Weg, der im nachfolgenden Schema skizziert ist:



Die genuine Trametenolsäure ging durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in die Trametenonsäure über, die durch Reduktion nach *Huang Minlon* und darauffolgende Veresterung mit Diazomethan leicht in den Trametensäuremethylester übergeführt werden konnte; durch Reduktion des letzteren mit LAH erhielten wir ein Trametenol, das jetzt im Gegensatz zum oben beschriebenen Trametenol die Hydroxylgruppe in Form einer primären Alkoholgruppe enthalten mußte. Dieser primäre Trametenalkohol ging in guten Ausbeuten über das Tosylat in Trameten über, das in bezug auf Schmelzpunkt und Analysenwerte mit dem auf den eingangs beschriebenen Wege erhaltenen Trameten ident ist.

Durch die eben dargestellten Untersuchungen haben unsere Ansichten über die funktionellen Gruppen eine wesentliche Stütze erfahren. In das Gerüst des Trametens selbst werden erst Dehydrierungsmethoden näheren Einblick gewähren.

³ J. Amer. chem. Soc. 71, 3301 (1949).

Experimenteller Teil.

Trametendiol: Zu einer Lösung von 4,1 g Trametenolsäuremethylester in 250 ccm abs. Äther wurde langsam eine Lösung von 0,5 g LAH in 25 ccm abs. Äther zutropfen gelassen und dabei die ätherische Lösung im Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Eiswasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Die trockene ätherische Lösung wurde über Al_2O_3 filtriert und dann mit Leichtbenzin entwickelt. Dadurch war eine glatte Trennung von nicht umgesetztem Ester, der in den ersten Fraktionen erscheint, und dem Diol gegeben. Umlösen aus Methanol, sublimierbar unter 0,005 Torr, Schmp. 199 bis 200°, Ausbeute 3,2 g, das sind 86% d. Th.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Ber. C 81,36, H 11,39. Gef. C 81,11, H 11,35.

Diacetat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin und Umlösen aus Methanol bis zum konst. Schmp. von 105 bis 106°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 53,10$ (Chloroform).

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_4$. Ber. C 77,50, H 10,34. Gef. C 77,59, H 10,20.

Durch Verseifung mit 10%iger wäßr. Lauge entstand das Trametendiol vom Schmp. 199 bis 200° zurück (Mischprobe).

p-Toluolsulfosäureester: Aus 3,5 g Diol durch Stehenlassen mit 3 g p-Toluolsulfosäurechlorid in abs. Pyridin. Nach 2 Tagen wurde in Äther aufgenommen mit verd. Säure und Lauge gewaschen und versucht, unter schärferen Bedingungen in der Hitze weiter zu acylieren, was aber nicht gelang. Der Ester ließ sich weder durch Umlösen noch durch Chromatographieren analysenrein darstellen und wurde deshalb als Rohprodukt weiter verarbeitet.

Trameten-monol: Das Tosylat aus 3 g Diol haben wir unter den üblichen Bedingungen mit 1 g LAH reduziert und nach 36 Stdn. das überschüssige LAH mit Essigester zerstört. Nach dem Ausgießen auf Eis wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und an Aluminiumoxyd nach *Brockmann* adsorbiert: Säule 4 × 20 cm, die Elution erfolgte nach folgendem Schema:

| | | | |
|----------------------|---------|--------|------------------------------------|
| 300 ccm Leichtbenzin | ergaben | 900 mg | gelbes, teilweise erstarrendes Öl; |
| 2500 ccm | „ | 980 mg | fast weiße, schmierige Kristalle; |
| 2400 ccm | „ | 700 mg | weiße, schmierige Kristalle; |
| 300 ccm Äther | „ | 120 mg | weißes, kristallisierendes Öl; |
| 500 ccm | „ | 75 mg | farbloses Öl; |
| 200 ccm Alkohol | „ | 110 mg | dunkles Öl. |

Die aus Leichtbenzin gewonnenen Fraktionen II und III wurden ein zweites Mal aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther adsorbiert und mit reinem Petroläther eluiert. Nach einem geringen Vorlauf, der ein gelbes Öl vorstellte, erhielten wir 1600 mg weiße Kristalle, die sich gut aus Chloroform-Methanol umlösen ließen: Schmp. 146 bis 147° (verfilzte Nadelchen), Rohausbeute 47%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 60,40$ (Chloroform).

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. C 84,34, H 11,82. Gef. C 84,50, H 11,85.

Monoacetat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, Umlösen aus Methanol, Schmp. 134 bis 135°.

Wasserabspaltung: Aus 100 mg Monol mit 80 mg Phosphorpentachlorid in 20 ccm abs. Petroläther wie früher am Trametenolsäuremethylester selbst beschrieben. Reinigung durch Chromatographie und Umlösen aus Chloroform-Methanol, Schmp. 130 bis 132°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 69,5$.

$C_{30}H_{48}$. Ber. C 88,15, H 11,85. Gef. C 88,13, H 11,88.

Trameten: 460 mg Monol wurden mit 70 mg CrO_3 in Eisessig in der Kälte oxydiert und nach 2 Stdn. in Wasser ausgegossen; nach Ausäthern und Abdampfen von Äther und Essigsäure im Vak. verblieb ein Rückstand, der weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Adsorption in analysenreine Form zu bringen war. Zur Reduktion nach *Kishner-Wolff* in der Ausführung nach *Huang Minlon* haben wir das rohe Trametenon in 40 ccm frisch dest. Diäthylenglykol mit 1,5 ccm Hydrazinhydrat versetzt, 1 Std. unter Rückfluß gekocht und nun weiter mit 400 mg met. Na in 10 ccm Diäthylenglykol offen erhitzt (3 Stdn., 200° in der Flüssigkeit). Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen, angesäuert und ausgeäthert. Bei der Filtration über Aluminiumoxyd lief in den ersten 100 ccm Petroläther das erwartete Trameten durch, das sich aus Methanol bis zum konst. Schmp. von 85 bis 87° gut umlösen ließ. $[\alpha]_D^{20} = +65,75$, Ausbeute 154 mg (35% d. Th.).

$C_{30}H_{50}$. Ber. C 87,72, H 12,28. Gef. C 87,63, H 12,31.

Trametenensäuremethylester: 2,2 g Trametenolsäuremethylester wurden mit 350 mg (= 1,1 Mol) CrO_3 in der Kälte in Eisessig unter Turbinieren oxydiert, wozu 2,5 Stdn. nötig waren. Sodann wurde in Wasser ausgegossen, ausgeäthert und nach dem Abdampfen von Äther und Essigsäure im Vak. in Petroläther aufgenommen. Durch Filtrieren dieser Lösung über Aluminiumoxyd nach *Brockmann* und Umlösen des Rückstandes aus Methanol erhielten wir den Ester analysenrein. Schmp. 105 bis 107° .

$C_{31}H_{48}O_3$. Ber. OCH_3 6,62. Gef. OCH_3 6,60.

Trametenonsäure: Nach Verseifen mit 10%iger wäbr. KOH, Ausäthern und Filtration der Lösung in Petroläther über Aluminiumoxyd und Umlösen aus Methanol. Schmp. 204 bis 206° .

Oxim des Trametenonsäuremethylesters: In der üblichen Weise dargestellt. Schmp. 178 bis 179° .

$C_{31}H_{49}O_3N$. Ber. C 76,96, H 10,22. Gef. C 76,82, H 10,15.

Trametensäure: 2,01 g Trametenonsäuremethylester wurden wie oben nach *Huang Minlon* reduziert und das Rohprodukt an einer Säule 4×20 Aluminiumoxyd nach *Brockmann* aus Petroläther-Benzol-Gemisch 1:1 adsorbiert. Die Elution ergab folgende Fraktionen:

| | | | |
|-----------------------|---------|--------|---------------------------------------------------------------|
| 4750 ccm Leichtbenzin | ergaben | 95 mg | gelbes Öl; |
| 550 ccm | „ | 34 mg | vom Schmp. 129 bis 131° (nicht näher untersucht); |
| 1500 ccm Äther | „ | 185 mg | vom Schmp. 225 bis 226° ; |
| 4150 ccm | „ | 75 mg | vom Schmp. 205 bis 206° (ident mit Trametenonsäure); |
| 1700 ccm Alkohol | „ | 45 mg | vom Schmp. 260° (ident mit Trametenolsäure); |
| 1850 ccm | „ | 110 mg | braunes Öl. |

Die Fraktion vom Schmp. 225 bis 226° stellte reine Trametensäure vor. Ausbeute 9% d. Th. (ber. auf Trametenonsäuremethylester).

$C_{30}H_{48}O_2$. Ber. C 81,75, H 10,98. Gef. C 81,34, H 11,18.

Methylester: Durch Methylierung mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Nadeln (aus Methanol) Schmp. 92 bis 93° , Ausbeute fast quantitativ.

$C_{31}H_{50}O_2$. Ber. C 81,87, H 11,09. Gef. C 81,49, H 11,20.

Trameten-monol (prim. Alkohol): 175 mg Trametensäuremethylester wurden mit LAH in abs. Äther wie oben reduziert und das Rohprodukt an einer Säule von $1,5 \times 12$ cm Aluminiumoxyd nach *Brockmann* aus Petroläther adsorbiert. Die Elution zeigte folgende Fraktionen:

1525 ccm Leichtbenzin mit Spuren von Trametensäuremethylester,
1300 ccm „ mit 163 mg eines hellgelben Öles,
875 ccm Äther mit Spuren eines dunkelgelben Öles.

Die Hauptfraktion konnte nicht kristallisiert erhalten werden; sie wurde als erstarrtes Öl zur Analyse gebracht.

$C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84,43, H 11,82. Gef. C 84,13, H 11,89.

Acetylderivat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Nadeln vom Schmp. 69 bis 70° (Methanol).

$C_{32}H_{55}O_2$. Ber. C 81,98, H 11,19. Gef. C 81,85, H 11,28.

Trameten: 150 mg primärer Trametenalkohol wurden wie oben in das Tosylat übergeführt, das in der Lösung von 5 ccm abs. Benzol und 20 ccm abs. Äther mit 350 mg LAH in 10 ccm abs. Äther 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet und dann chromatographiert. Bei der Elution mit Petroläther erschien in den ersten Fraktionen der Kohlenwasserstoff, der durch eine zweite Adsorption weiter gereinigt werden konnte. Schmp. 85 bis 87° .

Mischprobe mit dem auf dem I. Weg erhaltenen Trameten 85 bis 87° . Starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

$C_{30}H_{50}$. Ber. C 87,72, H 12,28. Gef. C 87,59, H 12,35.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.