

# Chemische Untersuchung des *Polyporus pinicola* Fries.

(II. Mitteilung<sup>1</sup>.)

Von

L. Schmid und H. Czerny.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Eingelangt am 14. Oktober 1954.)

Die Verbindung ( $B_2$ ) der wahrscheinlichen Formel  $C_{30}H_{46}O_2$  enthält 2 Doppelbindungen, 1 OH- und 1 CO-Gruppe; ihre Reduktion zum Glykol und dem Kohlenwasserstoff war möglich. Säure I ist eine doppelt ungesättigte Oxycarbonsäure mit sekundärer OH-Gruppe. Durch Ozonidspaltung wurde der Isopropylrest nachgewiesen. LAH-Behandlung von I gibt neben der Dihydrosäure I ein Diol. Säure II ist eine zweifach ungesättigte Monocarbonsäure.

In der I. Mitteilung war von der Isolierung dreier Triterpenmonocarbonsäuren, einem neutralen Triterpen sowie von der Aufstellung vorläufiger Bruttoformeln für diese Verbindungen die Rede. Im folgenden soll eine weitere Charakterisierung dieser Substanzen gegeben werden.

Zufolge<sup>1</sup> (S. 260) wurde aus dem Unverseifbaren eine Substanz ( $B_2$ ) der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{30}H_{46}O_2$  erhalten. Von den beiden O-Atomen ist eines in einer OH-Gruppe enthalten, wie durch die Darstellung eines Acetylderivats bewiesen werden konnte. Durch die Bereitung eines Oxims ließ sich der Nachweis dafür erbringen, daß das zweite O-Atom carbonylartig gebunden ist.  $B_2$  ließ sich mit Natrium in Amylalkohol zu einem Diol reduzieren, das durch ein Diacetylderivat charakterisiert wurde. Durch Reduktion nach *Clemmensen* gelangte man, ähnlich wie *Drake* und *Jacobsen* beim Cerin<sup>2</sup>, zu einem Kohlenwasserstoff, der allerdings nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnte.  $B_2$  gibt bei der Hydrierung ein Diol, das identisch ist mit dem

<sup>1</sup> L. Schmid und H. Czerny, *Scient. Pharmaceut.* **21**, 258 (1953).

<sup>2</sup> N. L. Drake und R. P. Jacobsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1573 (1935).

bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhaltenen. In dem Molekül ist also wahrscheinlich keine exocyclische Doppelbindung vorhanden.

Die *Säure I* der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_3$  ist mit Diazomethan leicht veresterbar; Analyse und Molgewichtsbestimmung des Esters bestätigen die obige Molekülgröße. Der Ester ist gegen Verseifung mit Lauge sehr widerstandsfähig; nach 15stündiger Laugenbehandlung waren nur 9% Säure entstanden, die durch Mischprobe identifiziert wurde. Der Rest war unverseifter Ester, was ebenfalls durch Mischprobe bewiesen wurde. Die schwere Verseifbarkeit läßt annehmen, daß die COOH-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist. Die Säure I gibt mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ein gut kristallisierendes Acetyl-derivat, das durch Verseifen die Säure unverändert zurückgibt.

Säure I gibt mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung. Der nächste Schritt galt somit der Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen. Sowohl die Säure wie ihr Methylester nahmen bei der Hydrierung mit Palladium 1 Mol Wasserstoff auf; damit war die Hydrierung zum Stillstand gekommen. Das Hydrierungsprodukt zeigt mit Tetranitromethan noch deutliche Gelbfärbung, was auf das Vorhandensein einer zweiten Doppelbindung hinweist.

Bei der Ozonidspaltung von Säure I entsteht in 81%iger Ausbeute Aceton, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefaßt wurde. Damit ist die Anwesenheit einer Isopropylidengruppe in einer Seitenkette sichergestellt. Die hydrierte Säure gibt bei der Ozonidspaltung keine flüchtigen Bestandteile.

Zur Ermittlung des Charakters der OH-Gruppe wurde Säure I mit  $CrO_3$  oxydiert. Da hierbei kein einheitliches Oxydationsprodukt zu isolieren war, oxydierte man die hydrierte Säure. Dabei entstand in guter Ausbeute eine Ketoverbindung, die ein Oxim gab.

Bei den Versuchen, durch HCl oder Ameisensäure einen Ringschluß herbeizuführen, erhielt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Schließlich sei noch das Verhalten der Säure I gegenüber Lithiumaluminiumhydrid erwähnt. Dabei zeigte sich, daß neben einer neutralen Substanz in etwa gleicher Menge eine Säure entstanden ist. Bei letzterer handelt es sich um die Dihydrosäure I, wie durch Mischprobe bewiesen wurde. Die neutrale Substanz ist ein Diol; in ihm sind noch beide Doppelbindungen enthalten, da es unter  $H_2$ -Aufnahme ein Dihydrodiol gibt, welches mit Tetranitromethan noch Gelbfärbung zeigt. Das Dihydrodiol konnte auch in recht guter Ausbeute durch LAH-Reduktion der Dihydrosäure I gewonnen werden. Die Identität ließ sich durch Mischprobe bestätigen. Der Reduktionsverlauf läßt an die Möglichkeit denken, daß eine Doppelbindung und die COOH-Gruppe vielleicht in Konjugation zueinander stehen.

*Säure II.* Weder sie noch ihr Methylester ließen sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Ester und Säure geben auch keine Reaktion mit Carbonylreagenzien. In allen Fällen wird unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Die schwere Verseifbarkeit des Methylesters läßt vermuten, daß die COOH-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist. Nach 15stündigem Kochen mit 0,5 n alkohol. KOH sind nur 12% Ester verseift. Die Säure färbt sich mit Tetranitromethan stark gelb. Bei der Hydrierung mit Pd wird bei Raumtemperatur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Dihydrosäure zeigt aber mit Tetranitromethan noch immer deutliche Gelbfärbung, so daß mindestens noch eine Doppelbindung vorhanden ist. Der Versuch, die Dihydrosäure mit CrO<sub>3</sub> zu oxydieren, gab keine Auskunft über die Funktion des dritten O-Atoms, da die Säure unverändert zurückgewonnen wurde.

### Experimenteller Teil.

*Acetylderivat von B<sub>2</sub>:* 150 mg B<sub>2</sub>, 1,5 ml Pyridin und 1,5 ml Essigsäureanhydrid wurden 90 Min. am Wasserbad erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung 135 mg farbloser Nadeln, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 95,5° schmelzen.  $[\alpha]_D^{18} = +75,2^\circ$  ( $c = 0,279$ ),  $+76^\circ$  ( $c = 0,379$ ) in Chloroform.

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79,95, H 10,07, COCH<sub>3</sub> 8,95.  
Gef. C 79,75, H 10,17, COCH<sub>3</sub> 9,24, 9,42.

*Oxim von B<sub>2</sub>:* 60 mg B<sub>2</sub>, 20 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 20 mg K-Acetat in 6 ml Alkohol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 87 bis 89°. Ausbeute 45 mg.

*Diol aus B<sub>2</sub>:* Zu 250 mg B<sub>2</sub> in 15 ml Amylalkohol werden in der Wärme innerhalb 15 Min. 400 mg Natrium gegeben. Nach Abdampfen des Amylalkohols im Vak. wurde der Rückstand mit Äther behandelt und der Ätherrückstand aus Alkohol umgelöst. 220 mg farblose Nadeln. Schmp. 227 bis 230°, unverändert auch nach Hochvak.-Sublimation.

*Diacetat des Diols aus B<sub>2</sub>:* 100 mg Diol in Benzollösung mit Essigsäureanhydrid 90 Min. am Wasserbad erhitzen und dann im Vak. zur Trockene bringen. Zurückbleibendes Öl kristallisiert beim Verreiben mit Methanol in farblosen Nadeln. Aus Alkohol Schmp. 107 bis 108°.

C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. Ber. C 75,23, H 10,03, COCH<sub>3</sub> 15,86.  
Gef. C 75,91, H 9,80, COCH<sub>3</sub> 16,24, 16,44.

*Hydrierung von B<sub>2</sub>:* 103,6 mg B<sub>2</sub> in 5 ml Eisessig verbrauchen bei Gegenwart von 15 mg Pd 5,70 ml H<sub>2</sub>. Ber. für 1 Mol 5,61 ml. Ausbeute 96 mg farbloser Nadeln vom Schmp. 227 bis 230°. Mischprobe mit dem Diol aus der Na-Amylalkohol-Reduktion 227 bis 230°.

*Reduktion von B<sub>2</sub> nach Clemmensen:* Zu 15 g amalgamiertem Zink werden 400 mg B<sub>2</sub>, gelöst in 50 ml Eisessig und 10 ml Xylol (zur Aufnahme des während der Reaktion entstehenden Kohlenwasserstoffes), gegeben. Das Ganze wird unter Schütteln in der Hitze mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt. In Abständen von je 90 Min. gibt man 3mal je weitere 10 ml Säure zu. Nach Verdampfen der Lösungsmittel im Vak. behandelt man den Rückstand mit Äther und verdampft diesen. Der ölige Ätherrückstand läßt sich

weder durch Lösungsmittel noch durch Chromatographieren oder Hochvak.-Destillation zur Kristallisation bringen. Das durch wiederholte Destillation bei 0,001 mm und 125 bis 135° Badtemp. gereinigte Öl ist in Wasser und Methanol unlöslich, gut löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol.

$C_{30}H_{48}$ . Ber. C 88,16, H 11,84. Gef. C 87,76, H 11,54.

*Methylester der Säure I*: In üblicher Weise mit ätherischer Diazomethanlösung bereitet. Nadeln aus Methanol vom Schmp. 119 bis 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei 0,001 mm und 150 bis 160° Badtemp. unzersetzt sublimierbar.  $[\alpha]_D^{24,5} = + 62,2^\circ$  ( $c = 0,305$ ),  $+ 61,7^\circ$  ( $c = 0,583$ ) in Chloroform.<sup>1</sup>

$C_{31}H_{50}O_3$ . Ber. C 79,10, H 10,71,  $OCH_3$  6,59.  
Gef. C 78,76, H 10,62,  $OCH_3$  6,71, 6,57.

*Acetylderivat der Säure I*: 2,00 g Säure in 5 ml Pyridin mit Essigsäureanhydrid erwärmen. Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 223 bis 224°. Ausbeute 1,98 g.  $[\alpha]_D^{24,5} = + 71,8^\circ$  ( $c = 0,292$ ),  $+ 71,6^\circ$  ( $c = 0,809$ ) (Chloroform).

$C_{32}H_{50}O_4$ . Ber. C 77,06, H 10,11,  $COCH_3$  8,63.  
Gef. C 76,65, H 10,01,  $COCH_3$  9,03, 8,79.

*Hydrierung der Säure I*: 1,095 g Säure verbrauchen in 50 ml Eisessig mit 0,103 g Pd in 9,5 Stdn. 61,1 ml  $H_2$  (16°, 769 mm). Berechnet für 1 Doppelbindung 57,1 ml. Aus Alkohol 0,98 g Nadeln vom Schmp. 263 bis 265°.  $[\alpha]_D^{24,5} = + 57,0^\circ$  ( $c = 0,298$ ),  $+ 57,3^\circ$  ( $c = 0,384$ ) in Chloroform.

$C_{30}H_{50}O_3$ . Ber. Äquivalentgewicht 458,7. Gef. 454,2, 462,6, 460,0.

#### UV-Absorptionsspektrum:

m $\mu$	E	log $\epsilon$	m $\mu$	E	log $\epsilon$
220	1,90	3,307	245	0,705	2,876
225	1,23	3,107	246	0,660	2,848
230	0,770	2,915	248	0,530	2,752
235	0,682	2,862	250	0,465	2,696
240	0,640	2,834	255	0,365	2,590
241	0,660	2,848	260	0,075	1,903
242	0,690	2,867	265	0,018	1,283

#### Methylester der hydrierten Säure I:

a) Mit ätherischer Diazomethanlösung. Kristalle aus Methanol. Schmp. 110 bis 111,5°.

b) 1,152 g Methylester der Säure I, in 80 ml Eisessig gelöst, nehmen bei Anwesenheit von 0,105 g Pd 58,5 ml (16°, 758 mm)  $H_2$  in 6 Stdn. auf. Schmp. 110 bis 111,5°.

$C_{31}H_{52}O_3$ . Ber.  $OCH_3$  6,56. Gef.  $OCH_3$  6,48, 6,63.

*Ozonidspaltung der Säure I*: Durch eine Lösung von 870 mg Säure I in 30 ml Eisessig werden zirka 3% ozonhaltiger Sauerstoff geleitet und dann die Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. In der Vorlage, die 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid enthält, scheiden sich gelbrote Kristalle ab. Diese werden in Benzol gelöst, durch  $Al_2O_3$  filtriert und der

Abdampfrückstand aus Alkohol umgelöst. Schmp. 126 bis 127°. Mischprobe mit Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazon 126 bis 127°. Ausbeute 370 mg.

*Dihydroketosäure I*: 600 mg Dihydrosäure I, gelöst in Eisessig, versetzte man unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise mit einer Lösung von 160 mg CrO<sub>3</sub> in 80 ml Eisessig und 5 ml Wasser. Nach 2 Stdn. wurde überschüssige Chromsäure durch Methanol reduziert und die Lösung im Vak. eingengt. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 233 bis 235°.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Äquivalentgewicht 456,68. Gef. 458,2, 457,9.

*UV-Absorptionsspektrum der Dihydroketosäure I:*

mμ	E	log ε	mμ	E	log ε
220	1,47	3,301	248	0,703	2,980
225	0,905	3,090	250	0,700	2,978
230	0,660	2,963	255	0,660	2,963
233	0,630	2,933	260	0,445	2,791
234	0,640	2,939	265	0,342	2,667
235	0,650	2,946	270	0,235	2,504
240	0,688	2,970	275	0,143	2,289
243	0,755	3,011	280	0,085	2,063
245	0,775	3,023	285	0,050	1,832

*Oxim der Dihydroketosäure I*: 150 mg Säure, 70 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 10 mg K-Acetat werden in 25 ml Alkohol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 206 bis 207°. Ausbeute 100 mg.

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76,38, H 10,47, N 2,97. Gef. C 76,08, H 10,38, N 3,21.

*Diol aus Säure I*: 1,14 g Säure wurden aus einer Soxhlethülse durch Einwirkung von Äther langsam zu 0,20 g LiAlH<sub>4</sub> in 75 ml Äther zutreten gelassen, wobei der Äther 12 Stdn. in gelindem Sieden gehalten wurde. Überschüssiges LAH mit Essigester zerstören. Die Ätherlösung wird auf Eis gegossen und mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Zur Abtrennung saurer Anteile wurde die Ätherlösung mit Lauge durchgeschüttelt. Die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern 0,39 g Säure, die nach Umlösen aus Alkohol zwischen 262 und 265° schmilzt. Mischprobe 262 bis 265°.

Der Abdampfrückstand des Äthers kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 189 bis 190,5°. Das Diol ist bei 0,001 mm und 140 bis 150° Badtemp. unzersetzt flüchtig.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81,39, H 11,38. Gef. C 81,49, H 11,49.

*UV-Absorptionsspektrum des Diols*: 1,19 mg Diol in 5 ml Alkohol, c = 0,000542.

mμ	E	log ε	mμ	E	log ε
220	1,24	3,359	250	0,410	2,879
225	0,770	3,152	255	0,355	2,816
230	0,550	3,006	260	0,055	2,006
235	0,560	3,014	265	0,010	1,266
240	0,540	2,998	270	0,005	0,965
245	0,620	3,048			

*Diol aus der Dihydrosäure I:*

a) 64,4 mg Diol aus der Säure I, gelöst in 30 ml Eisessig, verbrauchten (Pd) in 4,5 Stdn. 3,65 ml H<sub>2</sub>; ber. für 1 Mol 3,46 ml. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 199 bis 201°.

b) 100 mg Dihydrosäure I wurden der oben beschriebenen LAH-Behandlung und Aufarbeitung unterworfen. Kristalle aus Alkohol. Schmp. und Mischschmp. 199 bis 201°.

*Methylester der Säure II:* Aus Säure II mit ätherischer Diazomethanlösung. Nadeln aus Methanol vom Schmp. 113 bis 114°.

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 6,59. Gef. OCH<sub>3</sub> 6,55, 6,60.

*Dihydrosäure II:* 262 mg Säure II, gelöst in 25 ml Eisessig, verbrauchen in Gegenwart von 24 mg Pd 13,9 ml H<sub>2</sub>. Ber. für 1 Mol 13,6 ml. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 229 bis 230°.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Äquivalentgewicht 458,7. Gef. 460,1, 475,5.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

## Bemerkung zum Mechanismus der Diazotierung. II<sup>1</sup>.

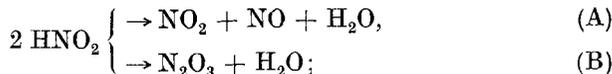
(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel\*.

(Eingelangt am 16. Oktober 1954.)

Vor kurzem habe ich ein Kriterium angegeben, wonach auf experimentelle Weise eine Entscheidung getroffen werden könnte zwischen den beiden in Diskussion befindlichen Mechanismen des Diazotierungsvorganges, die, soweit sie zweiter Ordnung in bezug auf HNO<sub>2</sub> sind, sich vor allem in dem Wege unterscheiden, der der Salpetersäure bei ihrem Eintritt in das Reaktionsgeschehen zugeordnet wird; das nachfolgende Schema symbolisiert die beiden Auffassungen<sup>2</sup>:



gemeinsam ist beiden Mechanismen, daß die durch dieselben zum Ausdruck gelangende Kinetik unter gewissen Versuchsbedingungen zu dem Ansatz entartet:

$$\frac{d(\text{XN}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2,$$

\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> Als I gelte die vor kurzem erschienene Mitteilung [Mh. Chem. 85, 1169 (1954)] gleichen Titels.

<sup>2</sup> Bezüglich der Literatur vgl. I. Siehe ferner H. Schmid, Mh. Chem. 85, 424 (1954). — R. H. Sahasrabudhey, R. Singh und Vasundhara, J. Ind. Chem. Soc. 31, 69 (1954).