

PHOTOCHEMISCHE UMSETZUNGEN. 1. TRITERPENE VI <sup>1</sup>.

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN MIT 2-DIAZO-ALLO-BETULON.

Siegfried Huneck

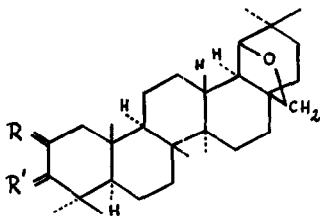
Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holz-  
forschung der Technischen Universität Dresden  
in Tharandt bei Dresden

(Received 3 December 1962)

ALLOBETULON (Ia) läßt sich in tert-Butanol im Alkalischen mit iso-Amylnitrit in 84 % Ausbeute zum anti-1-Hydroximino-2-oxo-18 $\alpha$ -oleanan-19E,28-oxyd (Ib), C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>3</sub> vom Schmp. 274 - 275° u.Z. und  $[\alpha]_D^{20} + 153^\circ$  (c 1.96; Chlf.), [IR: 1620/cm (CN), 1720/cm (CO), 3265/cm (Oxim-OH)] umsetzen, das mit Hydroxylamin in Pyridin das 2,3-Dihydroximino-18 $\alpha$ -oleanan-19E,28-oxyd (Ic), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vom Schmp. 256 - 258° liefert. Die anti-Konfiguration der Oximino-OH-Gruppe in Bezug auf die 3-CO-Gruppe folgt aus der Verschiebung des UV-Maximums von 240 m $\mu$  auf 291 m $\mu$  auf Zugabe von wässriger Kalilauge zum Oximinoketon Ib und aus dem hypsochromen Shift im UV vom Oximinoketon Ib ( $\lambda_{\max}$  240 m $\mu$ ) zum anti-2-Acetoximino-2-oxo-18 $\alpha$ -oleanan-19E,28-oxyd (Id), C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub> vom Schmp. 139 - 145° u.Z., [IR: 1590/cm (CN), 1698/cm (3-CO), 1765/cm (CH<sub>3</sub>-CO-O-N)] mit  $\lambda_{\max}$  213 m $\mu$ . Das Oximinoketon Ib reagiert in methanolischer Lösung mit Chloramin zum 1-Diazo-2-oxo-18 $\alpha$ -oleanan-19E,28-oxyd (Ie), C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das aus Aceton in gelben Prismen vom Schmp. 136 - 137° u.Z. und  $[\alpha]_D^{20} + 126^\circ$  (c 1.68; Chlf.), [IR: 1632/cm (CO), 2032/cm (N<sub>2</sub>); UV:  $\lambda_{\max}$  293 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.86)] resultiert; Ausbeute: 83 %.

<sup>1</sup> Triterpene V : J.M. Lehn und S. Huneck, Bull. soc. chim. France, im Druck.

Ie liefert mit Hydroxylamin in Pyridin kein Oxim.

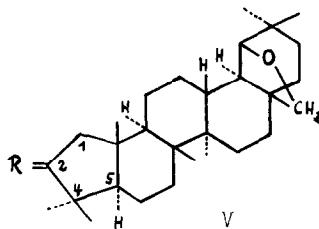
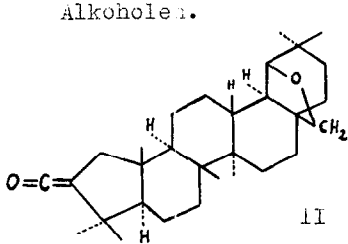


	R	R'
Ia:	H <sub>2</sub>	O
Ib:	NOH	O
Ic:	NOH	NOH
Id:	CH <sub>3</sub> -CO-O-N	O
Ie:	N <sub>2</sub>	O

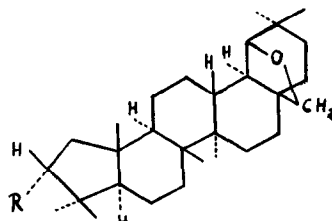
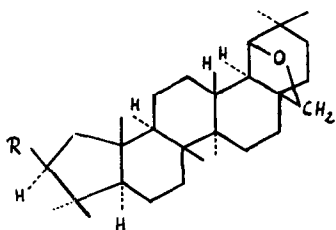
Eintägige Bestrahlung des Diazoketons Ie mit Sonnenlicht in mit Wasser gesättigter ätherischer Lösung führt ausschließlich über die auch bei anderen Systemen postulierte Stufe des intermediär gebildeten Ketens II zum 2 $\beta$ -Carboxy-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIa), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, vom Schmp. 300 - 302° und  $[\alpha]_D^{20} + 41^\circ$  (c 1.31; 9 Chlf.-1 MeOH), [ IR: 1735/cm (COOH), 2500, 2580, 2650 und 2725/cm (OH-Valenz) ]. Die quasi-axiale  $\beta$ -Stellung der Carboxylgruppe in IIIa folgt aus der Tatsache, daß der Methylester IIIb, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, Schmp. 255 - 256°,  $[\alpha]_D^{20} + 66^\circ$  (c 1.22; Chlf.), [ IR: 1745/cm (COOCH<sub>3</sub>) ] über das sterisch begünstigte 2 $\alpha$ -Methoxycarbonyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IVb) zum 2 $\alpha$ -Carboxy-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IVa), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, vom Schmp. 320 - 322° und  $[\alpha]_D^{20} + 48^\circ$  (c 1.63; 9 Chlf.-1 MeOH), [ IR: 1730/cm (COOH), 2500, 2580, 2650 und 2720/cm (OH-Valenz) ] isomerisiert werden kann. Beim Erhitzen der 2 $\beta$ -Säure IIIa mit Kupferpulver tritt Decarboxylierung ein zu einem Produkt, das mit A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd, erhalten durch Wolff-Kishner-Reduktion von 2-Oxo-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd identisch ist: Vb, C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, Schmp. 216 - 217°,  $[\alpha]_D^{20} + 51^\circ$  (c 1.26; Chlf.). Wird das Diazoketon Ie in methanolischer Lösung mit Sonnen- oder UV-Licht bestrahlt, so entsteht zu etwa 95 % der 2 $\beta$ -Methylester IIIb und zu etwa 5 % der 2 $\alpha$ -Methylester IVb, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, Schmp. 258 - 258.5° und  $[\alpha]_D^{20} + 54^\circ$  (c 0.93; Chlf.). IVb resultiert ebenfalls bei der Methylierung der 2 $\alpha$ -Säure

IVa mit Diazomethan. wird die Bestrahlung von Ie in ammoniakalischem Äther durchgeführt, so bildet sich zu etwa 90 % das 2 $\beta$ -Carbamoyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIc), C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>2</sub>, Schmp. 343° u.Z.,  $[\alpha]_D^{20} + 61^\circ$  (c 1.23; 8 Chlf.-2MeOH), [IR: 1615/cm (NH<sub>2</sub>-Deform.), 1960/cm (CONH<sub>2</sub>), 3190 und 3345/cm (NH assoz.) und 3400/cm (NH frei)] und zu etwa 10 % das 2 $\alpha$ -Carbamoyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IVc), C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 263 - 265°, [IR: 1615/cm (NH<sub>2</sub>-Deform.), 1670/cm (CONH<sub>2</sub>), 3190 und 3345/cm (NH assoz.) und 3490/cm (NH frei)]. IIIc wird auch aus der 2 $\beta$ -Säure IIIa über das Säurechlorid mit Ammoniak erhalten. Schließlich resultiert bei der Bestrahlung des Diazoketons Ie in Äther, der Dimethylamin enthält, ein Gemisch aus etwa 70 % 2 $\beta$ -Dimethylcarbamoyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIId), C<sub>32</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>2</sub>, Schmp. 316 - 317°,  $[\alpha]_D^{20} + 57^\circ$  (c 1.04; Chlf.) und 30 % 2 $\alpha$ -Dimethylcarbamoyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IVd), C<sub>32</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>2</sub>, Schmp. 255 - 256°,  $[\alpha]_D^{20} + 55^\circ$  (c 1.34; Chlf.). Die Reduktion von IIIId mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum 2 $\beta$ -Dimethylaminomethyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIe), C<sub>32</sub>H<sub>55</sub>NO, Schmp. 240 - 241°,  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$  (c 1.10; Chlf.), die Reduktion des epimeren Dimethylamides IVd zum epimeren Dimethylamin IVe, C<sub>32</sub>H<sub>55</sub>NO, Schmp. 230 - 231°,  $[\alpha]_D^{20} + 38^\circ$  (c 1.57; Chlf.). Weder IIIe noch IVe lassen sich im Sinne einer COPE-Reaktion in die 2-Methylen-Verbindung umwandeln. Die Umsetzung der 2 $\beta$ -Säure IIIa mit Methylithium liefert neben wenig 2 $\beta$ -Hydroxyisopropyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIIf), C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 254 - 256°,  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$  (c 1.23; Chlf.) 2 $\beta$ -Acetyl-A-nor-2(3 $\rightarrow$ 4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIIf), C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 233 - 290°,  $[\alpha]_D^{20} + 93^\circ$  (c 1.24; Chlf.). In einer analogen Reaktion resultiert aus der 2 $\alpha$ -Säure IVa die 2 $\alpha$ -Acetyl-Verbindung IVf, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 258 - 260°,  $[\alpha]_D^{20} + 32^\circ$  (c 1.24; Chlf.). Das 2 $\beta$ -Keton IIIg hat eine positive Kurve des Circular-dichroismus ( $\Delta\epsilon_{292\text{ m}\mu} = +1.943$ ), das 2 $\alpha$ -Keton IVf eine

negative Kurve ( $\Delta\epsilon_{292\text{ m}\mu} = -2.340$ ). IIIg löst sich im Alkalischen zu IVf isomerisieren. Beide Methylketone reagieren nicht mit Perphthalsure zu den entsprechenden Alkoholen.



R  
a: O  
b: H<sub>2</sub>



R  
a: COOH  
b: COOCH<sub>3</sub>  
c: CONH<sub>2</sub>  
d: CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
e: CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
f: C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH  
g: CO-CH<sub>3</sub>  
h: OH

R  
a: COOH  
b: COOCH<sub>3</sub>  
c: CONH<sub>2</sub>  
d: CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
e: CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
f: CO-CH<sub>3</sub>  
g: OH

Die Reduktion des 2-Oxo-A-nor-2(3→4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxydes (Va) mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu einem Gemisch aus etwa 60 % 2 $\beta$ -Hydroxy-A-nor-2(3→4)-abeo-18 $\alpha$ -oleanan-19 $\beta$ ,28-oxyd (IIIh), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 274 - 275 $^{\circ}$ ,

$[\alpha]_D^{20} + 58^\circ$  (c 1.65;Chlf.) und 40 % 2 $\alpha$ -Hydroxy-Verbindung (IVe),  $C_{29}H_{48}O_2$ , Schmp. 233 - 235 $^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 59^\circ$  (c 1.10;Chlf.). Beide Alkohole lassen sich mit Chromsäure in Aceton zum gleichen Keton Va rückoxydieren.

Weitere photochemische Reaktionen an Tri- und Diterpenen sind im Gange.

Für alle hier beschriebenen Verbindungen liegen befriedigende Analysen vor.

Herrn Dr. R.Gluch vom Institut für Organische Chemie der T.U. Dresden danke ich für die Aufnahme von IR- und UV-Spektren. Herrn Dr. J.-M. Lehn vom Chemischen Institut der Universität Straßburg danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren und Circular dichrogrammen.