

TRITERPENE VIII <sup>1</sup>

DIE UMLAGERUNG VON 1-SUBSTITUIERTEN TRITERPENEN  
IN A-NOR-B-HOMO-TRITERPENE

Siegfried Huneck

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie der  
Technischen Universität Dresden

(Received 11 September 1963)

IM 1 $\beta$ -Hydroxy-19 $\beta$ :28-oxydo-18 $\alpha$ H-oleanan (I) liegen das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe sowie die C-Atome 1, 10 und 5 in einer Ebene, sodaß unter geeigneten Bedingungen eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu erwarten ist (A).

Tatsächlich entstehen bei der Behandlung von I mit Phosphorpentachlorid in Benzol die beiden A-nor-B-homo-Triterpene 19 $\beta$ :28-Oxydo-5(10  $\rightarrow$  1)-abeo-1 $\alpha$ H,5 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H-olean-10(25)-en (II), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, vom Schmp. 252 - 253° und  $[\alpha]_D^{20} + 10^\circ$  (c 1.22;Chlf.) und 19 $\beta$ :28-Oxydo-5(10  $\rightarrow$  1)-abeo-5 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H-olean-1(10)-en (III), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, vom Schmp. 171 - 172° und  $[\alpha]_D^{20} - 27^\circ$  (c 1.01;Chlf.). II zeigt im IR-Spektrum die für eine  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{matrix} = CH_2$ -Gruppe charakteristische Bande bei 886/cm und im NMR-Spektrum die ebenfalls für diese Gruppe

---

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

charakteristischen Signale bei  $\tau = 4.9$  und  $\tau = 5.2$ . II läßt sich mit Ameisensäure in Benzol zu III isomerisieren. Bei der Reaktion von II mit Osmiumtetroxyd resultiert das Diol IV,  $C_{30}H_{50}O_3$ , vom Schmp. 216 - 217° und  $[\alpha]_D^{20} + 19^\circ$  (c 1.03; Chlf.), das mit Acetanhydrid in Pyridin das Monoacetyldiol V,  $C_{32}H_{52}O_4$ , vom Schmp. 210 - 211° liefert und mit Bleitetraacetat in Benzol zum 10-Oxo-19 $\beta$ :28-oxydo-5(10  $\rightarrow$  1)-abeo-1 $\alpha$ H,5 $\alpha$ H,18 $\alpha$ H-25-nor-oleanan (VI),  $C_{29}H_{46}O_2$ , vom Schmp. 271 - 272° und  $[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$  (c 1.03; Chlf.) gespalten wird. Aus dem positiven Circular dichroismus von VI ( $\Delta\epsilon_{298\text{ nm}} = +1.61$ ,  $\Delta\epsilon_{307.5\text{ nm}} = +1.61$  und  $\Delta\epsilon_{318\text{ nm}} = +0.95$ ) folgt unter Anwendung der Octant-Regel eine cis-Verknüpfung der Ringe A und B. VI wird weder im Alkalischen noch im Sauren verändert.

III reagiert mit Osmiumtetroxyd zum Diol VII,  $C_{30}H_{50}O_3$ , vom Schmp. 256 - 258° und  $[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$  (c 1.20; Chlf.), das bei der Spaltung mit Bleitetraacetat in Benzol das Ring-B-seco-Diketon VIII,  $C_{30}H_{48}O_3$ , vom Schmp. 135 - 136° und  $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$  (c 1.29; Chlf.) liefert. VIII zeigt im IR-Spektrum zwei CO-Banden: eine für 5-Ring-Ketone charakteristische Bande bei 1736/cm und eine Bande bei 1708/cm, entsprechend der

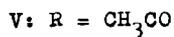
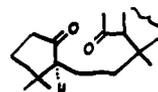
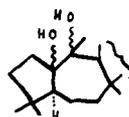
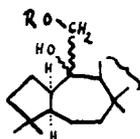
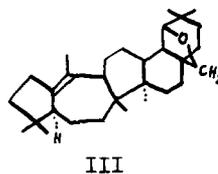
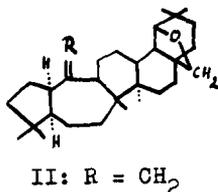
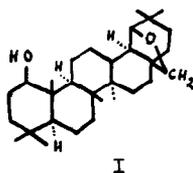
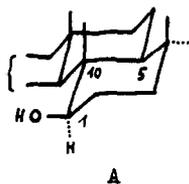
10-CO-Gruppe.

II und III resultieren im gleichen Verhältnis bei der Methanolyse von 1 $\beta$ -Methylsulfonyloxy-19 $\beta$ :28-oxido-18 $\alpha$ H-oleanan, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>S, vom Schmp. 103 - 104°.

Schließlich führt ein dritter Weg zu III:  
1-Oxo-19 $\beta$ :28-oxido-18 $\alpha$ H-oleanan<sup>2</sup>, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, vom Schmp. 275 - 276° und  $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$  (c 1.23;Chlf.) bildet ein p-Toluolsulfonylhydrazon, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, vom Schmp. 234 - 235° u.Z. und  $[\alpha]_D^{20} + 75^\circ$  (c 1.38;Chlf.), das bei der Bamford-Stevens-Reaktion III neben 19 $\beta$ :28-Oxydo-18 $\alpha$ H-olean-1-en, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, vom Schmp. 206 - 207° und  $[\alpha]_D^{20} + 29^\circ$  (c 1.12;Chlf.) liefert.

---

<sup>2</sup> Über die Bromierung von 1-Oxo-19 $\beta$ :28-oxido-18 $\alpha$ H-oleanan und die photochemische Umlagerung von 1-Oxo-2-diazo-19 $\beta$ :28-oxido-18 $\alpha$ H-oleanan zu 1-substituierten A-nör-Derivaten wird demnächst berichtet.



Für alle hier beschriebenen Verbindungen  
liegen befriedigende Elementaranalysen vor.

Herrn Dr.G.Snatzke (Bonn) danke ich ganz  
besonders herzlich für die Aufnahme und Diskussion  
zahlreicher IR-Spektren und Circular dichrogrammen.  
Herrn Dr.J.-M.Lehn (Strasbourg) danke ich für die  
Aufnahme von NMR-Spektren.