

TRITERPENE VIII ¹

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 β -Hydroxy-19 β :28-oxydo-18 α 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 β :28-Oxydo-5(10 \rightarrow 1)-abeo-1 α H,5 α H,18 α H-olean-10(25)-en (II), C₃₀H₄₈O, vom Schmp. 252 - 253° und $[\alpha]_D^{20} + 10^\circ$ (c 1.22;Chlf.) und 19 β :28-Oxydo-5(10 \rightarrow 1)-abeo-5 α H,18 α H-olean-1(10)-en (III), C₃₀H₄₈O, 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

¹ 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 β :28-oxydo-5(10 \rightarrow 1)-abeo-1 α H,5 α H,18 α 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.

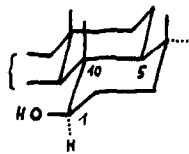
III reagiert mit Osmiumtetroxyd zum Diol VII, $C_{30}H_{50}O_3$, vom Schmp. 256 - 258° und $[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$ (c 1.20; Chlf.), das bei der Spaltung mit Bleitetraacetat in Benzol das Ring-B-seco-Diketon VIII, $C_{30}H_{48}O_3$, vom Schmp. 135 - 136° und $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$ (c 1.29; 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.

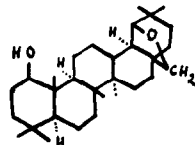
II und III resultieren im gleichen Verhältnis bei der Methanolyse von 1 β -Methylsulfonyloxy-19 β :28-oxido-18 α H-oleanan, C₃₁H₅₂O₄S, vom Schmp. 103 - 104°.

Schließlich führt ein dritter Weg zu III:
1-Oxo-19 β :28-oxido-18 α H-oleanan², C₃₀H₄₈O₂, vom Schmp. 275 - 276° und $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$ (c 1.23;Chlf.) bildet ein p-Toluolsulfonylhydrazon, C₃₇H₅₆N₂O₃S, 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 β :28-Oxydo-18 α H-olean-1-en, C₃₀H₄₈O, vom Schmp. 206 - 207° und $[\alpha]_D^{20} + 29^\circ$ (c 1.12;Chlf.) liefert.

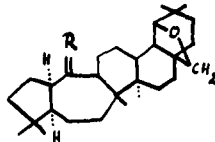
² Über die Bromierung von 1-Oxo-19 β :28-oxido-18 α H-oleanan und die photochemische Umlagerung von 1-Oxo-2-diazo-19 β :28-oxido-18 α H-oleanan zu 1-substituierten A-nör-Derivaten wird demnächst berichtet.



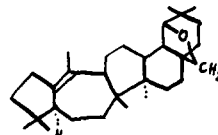
A



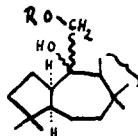
I

II: R = CH₂

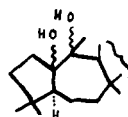
VI: R = O



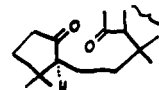
III



IV: R = H



VII



VIII

V: R = CH₃CO

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.