

19(29)-DEHYDROURSOLSÄURE

C. H. Brieskorn und H.-P. Süss

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 1 March 1972; received in UK for publication 7 March 1972)

Pomolsäure (1), erhalten aus der Fruchtschale der Birne (*Pirus communis* L., Vorkommen 2,18 %), überführten wir in ihren Acetylmethylester 1a und dehydratisierten diesen in wasserfreiem Pyridin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid. Hierbei wurden 45 % umgesetzt, 49 % 1a konnten säulenchromatographisch zurückgewonnen werden. Aus dem Dehydratisierungsprodukt waren Acetyl-tomentosolsäuremethylester (2) und Acetyl-vanguerolsäuremethylester (3) durch fraktionierte Kristallisation bereits von Brieskorn und Wunderer¹⁾ isoliert worden. Sie nahmen das Vorliegen eines weiteren Dehydratisierungsproduktes, 19(29)-Dehydroursolsäuremethylacetat (4), mit einer exocyclischen Doppelbindung auf Grund von IR- und NMR-Daten an, erreichten jedoch keine Abtrennung von 2 und 3.

Das Dehydratisierungsprodukt zeigte im DC (SiO_2) drei sehr ähnliche Rf-Werte (0,66; 0,64; 0,65; Petroläther-Äther 8:2). Auf Silbernitrat-Kieselgel²⁻⁴⁾ kommt ein Fleck stark verzögert (0,62; 0,58; 0,44; Petroläther-Äther 8:2). Die präparative Auftrennung des Dehydratisierungsproduktes gelang über eine SiO_2 -Säule mit 20 % AgNO_3 . 2 (50 %) und 3 (13 %) kamen gemeinsam von der Säule und mußten gesondert getrennt werden, während 4 (33 %) frei von 2 und 3 gewonnen wurde.

4, von der Säule zunächst als gelbes Öl erhalten, kristallisiert mit glänzenden Nadeln aus Chloroform-Methanol. Schmp. 188-190°; $[\alpha]_D^{20} +52^\circ$ (c = 2,0; Chloroform). Die Liebermann-Burchard-Reaktion zeigt ein Farbspiel nach Blauviolett.

Im IR-Spektrum erscheinen bei 905, 1630 und 3105 cm^{-1} die Absorptionen einer exocyclischen Doppelbindung^{2,5,6)}. Auf sie weist gleichfalls das verbreiterte Signal im NMR-Spektrum bei 4,85 ppm mit der Intensität zweier Protonen hin^{2,6,7)}.

Im UV besitzt 4 kein Maximum, sondern nur eine Endabsorption.

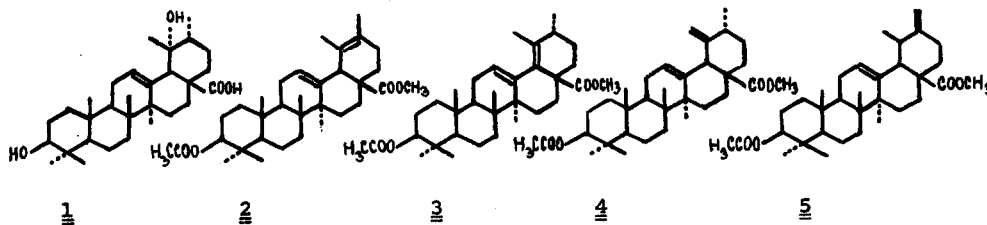
Die physikalischen Konstanten schließen eine Identität von 4 mit Acetyl-micro-
merisasäuremethylester²⁾ (5) aus.

Die Elementaranalyse in Verbindung mit dem massenspektrometrisch bestimmten
Molekulargewicht ergibt die Summenformel $C_{33}H_{50}O_4$. Die Fragmentierung verläuft
wie für Triterpene beschrieben^{8,9)}. 2, 3 und 4 liefern die gleichen Massen,
von 5 unterscheidet sie der base peak.

Die von uns erstmals isolierte Verbindung 4 ist damit eindeutig als 3 β -Acetoxy-
ursa-12,19(29)-dien-carbonsäuremethylester-(28) gekennzeichnet.

Wird 4 mit KOH/Methanol erhitzt, so resultiert der Methylester (Schmp. 203-205⁰),
Verseifen von 4 mit KOH in Äthylenglykol führt zur freien 19(29)-Dehydrourol-
säure (Schmp. 226-228⁰).

Die obengenannten quantitativen Verhältnisse bei der Dehydratisierung werden
gaschromatographisch bestätigt. Hierzu muß das Dehydratisierungsprodukt zuvor
mit KOH/Methanol verseift und die dann freie 3-OH-Gruppe mit N,O-Bis(trimethyl-
silyl)-trifluoracetamid silyliert werden.



Literatur:

- 1) C.H.Brieskorn und H.Wunderer, Chem. Ber. 100, 1252 (1967)
- 2) J.Bermejo, J.L.Breton, G.M.de la Fuente und A.G.Gonzales, An. Quim. 64, 175 (1968)
- 3) F.Fischer und R.Hertel, J.Chromatog. 38, 274 (1968)
- 4) A.K.Barua, S.P.Dutta und S.K.Pal, J. Chromatog. 31, 569 (1967)
- 5) D.H.R.Barton, A.da S.Campos-Neves und R.C.Cookson, J.Chem.Soc. 3500 (1956)
- 6) S.N.Anachenko, V.N.Leonov, V.I.Zaretskii, N.S.Wulfson und I.V.Torgov, Tetrahedron 20, 1279 (1964)
- 7) H.Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965
- 8) H.Budzikiewicz, J.M.Wilson und C.Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3688 (1963)
- 9) C.Djerassi, H.Budzikiewicz und J.M.Wilson, Tetrahedron letters 263 (1962)