

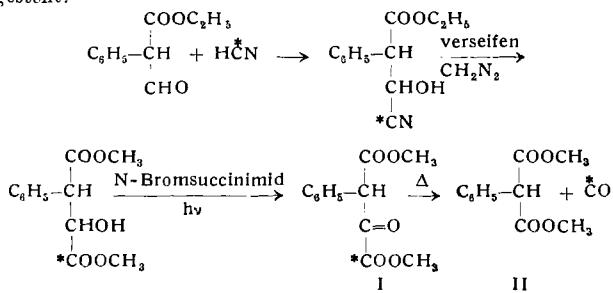
## Zur thermischen Decarbonylierung von Benzoyl-ameisensäure und Phenylloxalessigsäure-dimethylester<sup>1)</sup>

Von K. BANHOLZER und Prof. Dr. HANS SCHMID  
Chemisches Institut der Universität Zürich

Nach *Calvin* und *Lemmon*<sup>2, 3)</sup> spalten in  $\alpha$ -Stellung mit  $^{14}\text{C}$  signierte Brenztraubensäure und ihr Äthylester in 5 h bei 110–130 °C 81–100 % der theoretischen Menge Kohlenmonoxid ab, das inaktiv ist. Die pyrolytische Decarbonylierung von Benzoylameisen-säure erfordert höhere Temperaturen und ist von Decarboxylierung begleitet<sup>4)</sup>.

Wir fanden, daß Benzoylameisensäure-1-<sup>14</sup>C<sup>6</sup>) beim 7 h Erhitzen im Stickstoff-Strom auf 250 °C 62–67 % der Theorie Kohlenmonoxyd und 31–34 % Kohlendioxyd abgibt. Die verbleibende Benzoesäure war inaktiv, während das Kohlenmonoxyd nach der Umwandlung in Bariumcarbonat 84,4 % der Radioaktivität des C-Atoms 1 enthielt; das aus der Carboxyl-Gruppe stammende radioaktive CO ist daher mit ca. 15 % sekundärem, inaktivem CO, das vermutlich von der Carbonyl-Gruppe herröhrt, verdünnt worden. Beim Erhitzen der Benzoylameisensäure in Diphenyläther-Lösung (C = 0,1 m; 240 °C) betrug das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis 1/<sub>16</sub>. Benzoylameisensäure-methylester hingegen erwies sich weitgehend thermostabil, indem nach 7 h bei 270–280 °C nur wenige % CO und CO<sub>2</sub> abgespalten wurden. Bei der durch 97–98 proz. Schwefelsäure bei 30 °C katalysierten, einheitlichen Decarbonylierung von Benzoylameisensäure-1-<sup>14</sup>C resultierten, wie bereits gezeigt<sup>5)</sup>, inaktive Benzoesäure und radioaktives Kohlenmonoxyd, welches somit ausschließlich der Carboxyl-Gruppe entstammt. Die Quelle des bei den eigentlichen Decarbonylierungsreaktionen von einfachen  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren und ihren Estern auftretenden Kohlenmonoxyds stellt demnach die Carboxyl- resp. Carbalkoxygruppe dar.

Offen ist die Herkunft des CO bei den präparativ wichtigen thermischen Decarbonylierungen von Oxalessigestern und  $\alpha, \gamma$ -Diketoestern zu Malonestern bzw.  $\beta$ -Ketoestern<sup>6)</sup>. Wir haben die Kohlenmonoxyd-Abspaltung aus Phenylalphalessigsäure-dimethylester-<sup>14</sup>C untersucht. Die markierte Verbindung wurde wie folgt hergestellt:

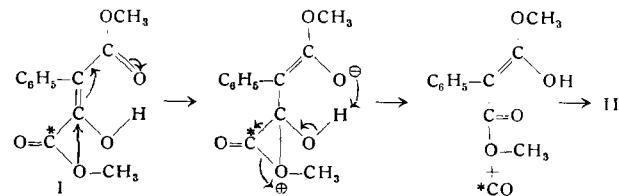


I wurde über das Kupfersalz gereinigt. Zur Zersetzung hat man eine 0,1–0,12 m Lösung des Esters in Diphenyläther im schwachen Stickstoff-Strom auf 176,5 °C erhitzt. Die CO-Ausbeute betrug 97,5–100,5 %; CO<sub>2</sub> entstand nur zu 0,6–0,9 %. Das abgespaltene Kohlenmonoxid besaß 94 % der Aktivität des C-Atoms 1 im Phenylloxalessigester. Der verbliebene Phenylmalonester wurde in die freie Säure umgewandelt und diese sorgfältig gereinigt, wonach sie nur 0,02 % der Aktivität von I besaß. Das bei der Reaktion I → II frei werdende CO kommt deshalb von der der Carbonyl-Gruppe benachbarten Carbomethoxy-Gruppe her.

Der Enolmethyläther von I verlor nach 10 h bei 180 °C in Diphenyläther ( $C = 0,25$  m) nur 8–9% CO und 0,7%  $CO_2$ . Nicht enolisierbare Oxalester sind thermostabil<sup>7)</sup>. So entstanden aus Dimethyloxalessigsäure-dimethylester nach 8 h Erhitzen auf 250 °C nur 1–2,5% CO und 0,5–2%  $CO_2$ , während sich die C-Monomethyl-Verbindung schon unterhalb 200 °C rasch zersetzt. Auch Diphenyloxalessigsäure-diäthylester wird nicht decarbonyliert. Die Kohlenmonoxid-Abspaltung aus monosubstituierten Oxalessig-estern ist eine Reaktion erster Ordnung und wird durch UV-Licht nicht katalysiert<sup>8)</sup>. Der Radikal-Test nach Franzen<sup>9)</sup> mit I (170 °C) verlief negativ. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen<sup>10)</sup> möchten wir für die unkatalysierte Decarbonylierung von mono-

<sup>1)</sup> Versuche mit  $^{14}\text{C}$ : 13. Mitteilung. — <sup>2)</sup> M. Calvin u. R. M. Lemmon, J. Amer. chem. Soc. 69, 1232 [1947]. — <sup>3)</sup> R. M. Lemmon, Thesis, Univers. of California, Berkeley 1949. — <sup>4)</sup> C. D. Hurd u. H. R. Raternik, J. Amer. chem. Soc. 56, 1348 [1934]. — <sup>5)</sup> K. Banholzer u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 39, 548 [1956]. — <sup>6)</sup> Vgl. H. Henecka: Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950. — <sup>7)</sup> Vgl. P. Galimberti, Gazz. Chim. Ital. 72, 125 [1942]. — <sup>8)</sup> D. L. Watson, Proc. Royal Soc. [London] A 108, 132 [1925]. — <sup>9)</sup> V. Franzen, Chem. Ber. 88, 1697 [1955]. — <sup>10)</sup> Vgl. R. Mayer, ebenda 88, 1859 [1955]; diese Ztschr. 67, 522 [1955].

substituierten Oxalessigestern (und vermutlich auch  $\alpha,\gamma$ -Diketo-estern) folgenden Mechanismus vorschlagen:



Prof. P. Karrer und der „Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie“ danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 28. Mai 1957 [Z 473]

# **Isolierung von $\Delta^5$ -Tomatidenol-(3 $\beta$ ) und Yamogenin aus *Solanum tuberosum***

## ***Solanum*-Alkaloide. V. Mitteilung<sup>\*)</sup>**

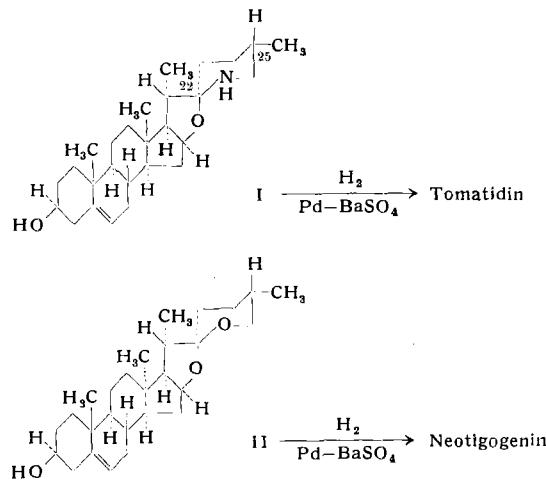
Von Dr. K. SCHREIBER

Biologische Zentralanstalt der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, Forschungsstelle für Käfer/Bekämpfung, Mühlhausen/Thüringen

Nach Hydrolyse von 1,8 kg „Rohsolanin“ (aus ca. 1000 kg Dinkelkeimern von *S. tuberosum* L., Sortengemisch<sup>1)</sup>) konnten wir neben viel Solanidin (892 g) u. a. geringe Mengen  $\Delta^5$ -Tomatideno-1-( $\beta$ )- (I, 30 mg) sowie das Steroidsapogenin Yamogenin (II, 80 mg) isolieren<sup>2, 3)</sup>.

$\Delta^5$ -Tomatidenol-(3 $\beta$ ) ( $C_{22}H_{44}O_2N$ ) kristallisiert in Nadeln vom Fp 206 °C,  $[\alpha]^{19}_D = -45^\circ$  ( $CHCl_3$ ), fällt mit Digitonin, bildet mit  $HNO_2$  ein Nitrosamin und gibt positive Liebermann-Burchardt- und Marquis-Reaktionen. Bei der katalytischen Hydrierung mit  $Pd-BaSO_4$  in Äthanol ( $H_2$ -Aufnahme 1 Mol.) entsteht Tomatidin ( $\Delta^5$ -Tomatidanol-(3 $\beta$ )), Fp und Misch-Fp mit Tomatidin aus *Lyc. pimpinellifolium* 205 °C).

Ebenso konnte aus Yamogenin ( $\Delta^5$ -Spirostanol-(3 $\beta$ ), Fp 200 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -128^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>)) Neotigogenin (Allospirostanol-(3 $\beta$ ), Fp 203 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -66,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>)) dargestellt werden.



Das neue *Solanum*-Alkaloid (I) unterscheidet sich somit vom bereits bekannten Solasodin ( $\Delta^5$ -Solasodenol-(3 $\beta$ )) lediglich durch eine entgegengesetzte Konfiguration an den Asymmetriezentren C<sub>22</sub> und C<sub>25</sub><sup>2, 4</sup>). Ob Solauricidin, Solangustidin bzw. ein *Solanum*-Alkaloidaglykon aus *S. panduriforme*, die ebenfalls mit Solasodin stereoisomer sein sollen<sup>5</sup>), mit  $\Delta^5$ -Tomatidenol-(3 $\beta$ ) identisch sind, konnte nicht geklärt werden.

Eingegangen am 18. Juni 1957 [Z 485]

\* IV. Mittelg.: *K. Schreiber*, *Pharmazie* 10, 379 [1955]. — 1) *K. H. Möller*, Inst. für Pflanzenzüchtung Groß-Lüsewitz d. Dtsch. Akad. d. Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, danken wir bestens für die Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials. — 2) Über diese Ergebnisse wurde anlässlich des Symposiums „Biochemie und Physiologie der Alkaloide“ am 11. 10. 1956 in Quedlinburg kurz berichtet; Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1957 (im Druck). — 3) Zur Methodik der Sapogeninisolierung vgl. *Y. Sato* u. *H. G. Latham*, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6067 [1953]. Die Abtrennung des sek. Ambris (1) vom Solanidin gelang über die Nitrosamin-Bildung. — 4) *F. C. Uhle* u. *J. A. Moore*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 6412 [1954]; *W. E. Rosen* u. *D. B. Rosen*, *Chem. and Ind.* 1954, 1581; *Y. Sato* u. *H. G. Latham*, Jr., *Chem. and Ind.* 1955, 444. — 5) *V. Prelog* u. *O. Jeger* in *R. H. F. Manske* u. *H. L. Holmes*: *The Alkaloids, Chemistry and Physiology*, Bd. 3, New York 1953, S. 247.