

destilliert und 5.6 g *Benzol* (94%) und 12 g $C_6H_5SiH_2Br$ (85%) isoliert; Sdp.₆₀ 104–105° (Lit.⁷⁾; Sdp.₇₀ 118°).

$C_6H_5SiH_2Br$ (187.1) Ber. Br 42.8 Gef. Br 42.5 Mol.-Gew. 190

Die Umsetzungsdauer des $(C_6H_5)_2SiH_2$ mit HBr darf nicht wesentlich verlängert werden, weil dann die Reaktion langsam zum SiH_2Br_2 weiter geht und Verluste an $C_6H_5SiH_2Br$ entstehen.

$C_6H_5SiH_2Cl$: Auf 10.5 g $(C_6H_5)_2SiH_2$ wurde ein Überschuß an HCl kondensiert und das Gemisch 42 Stdn. auf –78° gehalten. Der langsam absiedende HCl wurde täglich einmal zurückkondensiert. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden 3.1 g *Benzol* (78%) und 5.0 g $C_6H_5SiH_2Cl$ (62%), Sdp. 160–162°, erhalten.

$C_6H_5SiH_2Cl$ (142.7) Ber. Cl 24.9 Gef. Cl 24.5 Mol.-Gew. 146

GÜNTHER DREFAHL und SIEGFRIED HUNECK

Über Aminoverbindungen aus α - und β -Boswellinsäure und Ursolsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Der CURTIUSSCHE Abbau von Acetyl- β -boswellinsäureazid zu 3 α -Acetoxy-4 β -amino-nor-urs-12-en, die $LiAlH_4$ -Reduktion des α - und β -Boswellinsäureamides zum 3 α -Hydroxy-24-amino-olean-12-en bzw. 3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en sowie die katalytische Reduktion von Ursonsäure-methylester-oxim zum 3 α -Amino-urs-12-en-28-säure-methylester werden beschrieben.

In zahlreichen Arbeiten¹⁾ konnte die Zugehörigkeit der α -Boswellinsäure zur β -Amyrinreihe und die der β -Boswellinsäure zur α -Amyrinreihe festgestellt werden. J. L. BETON, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES²⁾ legten in beiden Verbindungen die Stellung der 3-Hydroxyl- und 24-Carboxylgruppe fest, ließen aber die Orientierung der Methylgruppen am C-Atom 19 und 20 der β -Boswellinsäure offen. Inzwischen wurde von E. J. COREY und E. W. CANTRALL³⁾ die Struktur des α -Amyrins durch Synthese bewiesen, so daß nunmehr der β -Boswellinsäure die Struktur Ia und der α -Boswellinsäure die Struktur IIa zukommt.

Beide Säuren wurden im wesentlichen nach der Vorschrift von A. WINTERSTEIN und G. STEIN⁴⁾ sowie J. L. BETON und Mitarbb.²⁾ aus Weihrauch gewonnen. Das verarbeitete Harz lieferte 2.5% Acetyl- β -boswellinsäure und 0.5% Acetyl- α -boswellinsäure.

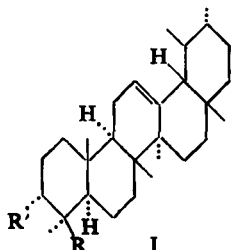
¹⁾ J. SIMONSEN und W. C. J. ROSS, *The Terpenes*, Vol. V, S. 68 und 147, University Press, Cambridge 1957.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 2904.

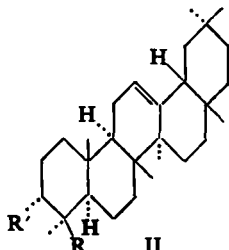
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 81, 1745 [1959].

⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 208, 9 [1932].

Die Acetyl- β -boswellinsäure wurde nach L. RUZICKA und W. WIRZ⁵⁾ in das Acetyl- β -boswellinsäurechlorid übergeführt und letzteres ohne weitere Reinigung durch Umsetzung mit aktiviertem Natriumazid in Aceton in das Azid verwandelt. Dieses Azid zersetzt sich bereits beim Erhitzen auf 100° und läßt sich im Sinne einer CURTIUSSchen

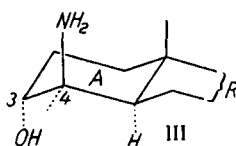


I	R	R'
a	CO ₂ H	OH
b	NH ₂	OAc
c	CONH ₂	OAc
d	CH ₂ NH ₂	OH
e	CH ₂ -N=C(CH ₃) ₂	OH
f	CH ₂ OH	OH



II	R	R'
a	CO ₂ H	OH
b	CH ₂ NH ₂	OH
c	CH ₂ -N=C(CH ₃) ₂	OH

Reaktion durch Erwärmen einer essigsauren Lösung auf 95° in das 3 α -Acetoxy-4 β -amino-nor-urs-12-en (Ib) umlagern. Gleichzeitig tritt in geringem Umfang Hydrolyse des Azids zur Acetyl- β -boswellinsäure ein. Das 3 α -Acetoxy-4 β -amino-nor-urs-12-en blieb trotz Chromatographie amorph, wurde als Pikrat charakterisiert und ließ sich glatt zum wohlkristallinen 3 α -Hydroxy-4 β -amino-nor-urs-12-en verseifen. Da der Abbau nach CURTIUS ohne Inversion verläuft, sollte der 3.4-Aminoalkohol die diaxiale Struktur III besitzen und auf Grund der räumlichen Entfernung der beiden funktionellen Gruppen keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen diesen zeigen.



Tatsächlich weist das IR-Spektrum eine scharfe Hydroxylbande bei 3635/cm auf, was für das Vorliegen der Struktur III spricht. A. R. H. COLE, G. T. A. MÜLLER, D. W. THORNTON und R. L. S. WILLIX⁶⁾ sowie A. R. H. COLE und A. J. MICHELL⁷⁾ haben die IR-Spektren von β -Boswellinsäure und 3 α ,24-Dihydroxy-urs-

12-en aufgenommen; da sie keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen am C-3 und C-4 finden, kommen sie ebenfalls zu dem Ergebnis, daß beide Gruppen axial angeordnet sind.

Das 3 α -Hydroxy-4 β -amino-nor-urs-12-en liefert mit Acetanhydrid die *O,N*-Diacetylverbindung und mit Pikrinsäure das entsprechende Pikrat, aber mit Aceton kein Ketimin.

Ein weiterer Aminoalkohol wurde auf folgendem Wege dargestellt: Acetyl- β -boswellinsäurechlorid wurde mit Ammoniak in Benzol in das Acetyl- β -boswellinsäureamid (Ic) übergeführt. Das bei der Verseifung resultierende β -Boswellinsäureamid geht

⁵⁾ Helv. chim. Acta 22, 948 [1939].

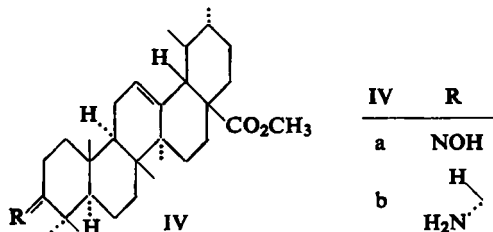
⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 1218.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 2005.

bei der Reduktion mit LiAlH_4 in das 3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en (Id) über, das sich zur *O,N*-Diacetylverbindung acetylieren läßt und sich bereits bei kurzem Erhitzen mit Aceton in die *N*-Isopropylidenverbindung Ie verwandelt. Das IR-Spektrum dieses Ketimins zeigt neben der OH-Bande bei 3640/cm die für die C=N-Gruppierung charakteristische Bande bei 1675/cm. Die Molekularrotation steigt beim Übergang vom 3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en ($[M]_D +367^\circ$) zum 3 α -Hydroxy-24-isopropylidenamino-urs-12-en ($[M]_D +535^\circ$) beträchtlich an, obwohl die reagierende Aminogruppe an einem inaktiven C-Atom sitzt.

In analogen Reaktionen wurde die Acetyl- α -boswellinsäure über das Chlorid in das Acetyl- α -boswellinsäureamid übergeführt und dieses direkt mit LiAlH_4 zum 3 α -Hydroxy-24-amino-olean-12-en (IIb) reduziert. Letztere Verbindung konnte nicht kristallin erhalten werden und wurde als *N*-Isopropylidenverbindung IIc und als Pikrat charakterisiert.

Wie wir feststellten, führt die katalytische Reduktion von Oleanonsäure-methylester-oxim in Eisessig unter Normalbedingungen zum 3 α -Amino-olean-12-en-28-säuremethylester⁸⁾. In einer analogen Reaktion läßt sich das Ursonsäure-methylester-oxim (IVa) zum 3 α -Amino-urs-12-en-28-säuremethylester (IVb) reduzieren. Die axiale Stellung der Aminogruppe folgt aus der Reduktionsmethode und wird durch den negativen Wert der Molekularrotationsdifferenz $\Delta(\text{NHAc}) = [M]_D(\text{NHAc}) - [M]_D(\text{NH}_2) = -56^\circ$ bestätigt.



Das Amin IVb bildet eine kristalline Acetylverbindung sowie ein kristallines Pikrat.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Amine sind als Acetate in Wasser löslich; die Lösungen schäumen beim Schütteln.

Von der Acetyl- β -boswellinsäure ausgehend, sollte über den 24-Mono-*p*-toluolsulfonsäureester des 3 α ,24-Dihydroxy-urs-12-ens bei der Reduktion mit LiAlH_4 epi- α -Amyrin entstehen. Bei der Reaktion des Diols If, dargestellt durch LiAlH_4 -Reduktion aus Acetyl- β -boswellinsäure (Ia), mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin bei 20° konnte nach 24 Stunden kein Ester gefaßt werden. Erst beim Erhitzen des Ansatzes auf 90° trat in 2 Stunden Reaktion ein, aber nicht zum gewünschten 24-Monoester, sondern zum 3 α -*p*-Toluolsulfonyloxy-24-hydroxy-urs-12-en. Die Stellung der Estergruppe folgt aus der Umsetzung mit LiAlH_4 zum Diol If.

Wir danken Herrn Dr. E. LÜDDE aus Weimar und Herrn E. HUNECK aus Floh für die Beschaffung von Weihrauch.

⁸⁾ G. DREFAHL und S. HUNECK, Chem. Ber. 93, 1967 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetyl- α - und - β -boswellinsäure: 660 g Olibanum-Harz werden portionsweise in einer Kugelmühle gemahlen, in 4 l-/Flaschen 4mal mit je 330 ccm Äther jeweils 6 Stdn. lang geschüttelt und vom Ungelösten abgesaugt. Der äther. Extrakt wird in 4 Portionen mit insgesamt 990 ccm gesätt. Bariumhydroxydlösung und 33 g Ba(OH)₂ 8 Tage lang geschüttelt, das ausgeschiedene schleimige Bariumsalz abzentrifugiert, 3mal mit Äther gewaschen, getrocknet, mit 202 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, nach 24stdg. Stehenlassen bei 20° abgesaugt, erneut mit 102 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Acetanhydrid farblos gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Das trockene Produkt wird in der nötigen Menge Chloroform gelöst, filtriert und mit Methanol versetzt, wobei das gemischte Anhydrid der Acetyl β -boswellinsäure mit Essigsäure ausfällt. Ausb. 40 g. Das gemischte Anhydrid wird mit 250 ccm Methanol unter Rückfluß erhitzt und so viel Methylenchlorid zugegeben, bis Lösung eintritt. Nach 3stdg. Kochen wird das Methylenchlorid bis zur Kristallabscheidung abdestilliert. Das Gemisch aus Acetyl- α - und - β -boswellinsäure vom Schmp. 255–263° wird 6mal aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert, wobei die schwererlösliche *Acetyl- β -boswellinsäure* (Ia) in farblosen Prismen vom Schmp. 267–273° und $[\alpha]_D^{20}$: +67.0° ($c = 1.00$, in Chlf.) resultiert. Ausb. 15 g. Aus den Mutterlaugen der ersten beiden Kristallisationen nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol 2.9 g *Acetyl- α -boswellinsäure* (IIa) vom Schmp. 245–248° und $[\alpha]_D^{20}$: +67.9° ($c = 1.81$, in Chlf.).

Acetyl- β -boswellinsäurechlorid: Nach L. RUZICKA und W. WIRZ⁵⁾ aus 10 g Ia und 100 ccm Thionylchlorid in 24 Stdn. bei 20°, durch Abdampfen des SOCl₂ i. Vak. und 2tägiges Stehenlassen des Rückstandes über KOH.

Acetyl- β -boswellinsäureazid: 5 g *Acetyl- β -boswellinsäurechlorid* werden in 100 ccm Aceton gelöst und bei 20° unter Rühren mit einer unmittelbar zuvor aufgekochten Suspension von feingepulvertem NaN₃ (10 g) in 50 ccm Aceton versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird vom überschüss. NaN₃ und ausgeschiedenen NaCl abgesaugt, der Rückstand wiederholt mit Methylenchlorid gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Das *Acetyl- β -boswellinsäureazid* resultiert in Prismen und schmilzt nach erneuter Kristallisation aus Aceton bei 138–139° (Zers.). Ausb. 2.1 g. $[\alpha]_D^{20}$: +51.7° ($c = 1.16$, in Chlf.).

C₃₂H₄₉N₃O₃ (523.8) Ber. C 73.37 H 9.43 N 8.02 Gef. C 74.27 H 9.57 N 7.39

3 α -Acetoxy-4 β -amino-nor-urs-12-en (Ib): 1.8 g *Acetyl- β -boswellinsäureazid* werden in 100 ccm Essigsäure und 10 ccm Wasser suspendiert und auf 95° erhitzt. Ab 70° tritt CO₂-Entwicklung ein, die bei 90° sehr lebhaft wird und nach 20 Min. abklingt; nach dieser Zeit ist alles Azid gelöst. Nach 1 Stde. bei 95° wird die Lösung von einigen braunen Flocken abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die äther. Lösung 3mal mit Natriumcarbonatlösung (Abscheidung von saurem Material), dann mit Wasser gewaschen, der äther. Extrakt mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand in Petroläther (30–60°) an 20 g Al₂O₃ chromatographiert. Nach 600 ccm Petroläther werden mit 1.5 l Petroläther/Benzol (1:1) 0.26 g festes Produkt eluiert. Das Amin schmilzt bei 75 bis 80° und läßt sich aus keinem gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisieren. Zur Analyse wurde mit Pikrinsäure in Essigsäure das *Pikrat* dargestellt: gelbe Nadelchen vom Schmp. 265° (Zers.).

C₃₁H₅₁NO₂·C₆H₃N₃O₇ (698.9) Ber. C 63.58 H 7.78 N 8.01 Gef. C 63.68 H 7.70 N 8.24

3 α -Hydroxy-4 β -amino-nor-urs-12-en: 0.225 g Ib werden in 10 ccm Methanol mit 1 g KOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Methanol i. Vak. verdampft, der Rückstand mit Wasser

versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verdampft. Der ölige Rückstand liefert nach 2maligem Umkristallisieren aus Pentan/Äther 0.12 g *3 α -Hydroxy-4 β -amino-nor-urs-12-en* in Nadeln vom Schmp. 162–163°. $[\alpha]_D^{20}$: +84.2° ($c = 1.40$, in Chlf.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NO}$ (427.7) Ber. C 81.44 H 11.55 N 3.27 Gef. C 80.82 H 11.86 N 3.60

Pikrat: Aus dem Amin mit Pikrinsäure in Essigsäure; gelbe Nadelchen vom Schmp. 243–244° (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (656.8) Ber. N 8.53 Gef. N 8.12

3 α -Acetoxy-4 β -acetamino-nor-urs-12-en: 0.5 g *3 α -Hydroxy-4 β -amino-nor-urs-12-en* werden mit 5 ccm *Acetanhydrid* 6 Stdn. bei 20° stengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus *Acetanhydrid* umkristallisiert. Die Diacetylverbindung resultiert in rechteckigen Blättchen vom Schmp. 174–176°. Ausb. 0.044 g. $[\alpha]_D^{20}$: +62.8° ($c = 1.05$, in Chlf.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{NO}_3$ (511.8) Ber. N 2.73 Gef. N 3.29

Acetyl- β -boswellinsäureamid (Ic): Unter Durchleiten von trockenem *Ammoniak* läßt man eine Lösung von 5 g *Acetyl- β -boswellinsäurechlorid* in 50 ccm *Benzol* bei 20° langsam in 50 ccm mit NH_3 gesätt. *Benzol* eintropfen. Nach 30 Min. wird das ausgeschiedene NH_4Cl über ein Faltenfilter abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal aus *Methanol*/Wasser umkristallisiert. Das *Amid* resultiert in Prismen vom Schmp. 246 bis 248° und $[\alpha]_D^{20}$: +50.4° ($c = 1.17$, in Chlf.). Ausb. 3.3 g.

$\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{NO}_3$ (497.7) Ber. C 77.22 H 10.33 N 2.81 Gef. C 77.37 H 10.24 N 3.07

β -Boswellinsäureamid: 2.8 g *Acetyl- β -boswellinsäureamid* werden in 150 ccm *Methanol* mit 15 g KOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die heiße Lösung mit Wasser bis zur Kristallabscheidung versetzt. Das *Amid* wird aus *Methanol*/Wasser umkristallisiert und resultiert in Prismen vom Schmp. 237–239° und $[\alpha]_D^{20}$: +128.8° ($c = 1.32$, in Chlf.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{NO}_2$ (455.7) Ber. C 79.06 H 10.84 N 3.07 Gef. C 78.54 H 10.97 N 3.47

3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en (Id): Einer Suspension von 3 g LiAlH_4 in 150 ccm Äther läßt man innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 1.5 g *β -Boswellinsäureamid* in 200 ccm Äther zutropfen, erhitzt das Reaktionsgemisch 2½ Stdn. unter Rückfluß, läßt 24 Stdn. bei 20° stehen und zersetzt nacheinander mit 3 ccm Wasser, 3 ccm 15-proz. *Natronlauge* und 9 ccm Wasser. Nach 10 Min. langem Rühren wird vom anorganischen Material abgesaugt, das äther. Filtrat mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert nach 3maligem Umkristallisieren aus Pentan/Äther 0.25 g *Amin* vom Schmp. 215–217° und $[\alpha]_D^{20}$: +83.3° ($c = 0.90$, in Chlf.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{NO}$ (441.7) Ber. C 81.57 H 11.64 N 3.17 Gef. C 81.25 H 11.52 N 3.58

3 α -Acetoxy-24-acetamino-urs-12-en: Aus 0.2 g *3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en* und 2 ccm *Acetanhydrid* in 1½ Stdn. bei 100° durch Kristallisation aus *Methanol*/Wasser. Blättchen vom Schmp. 145–147°. Ausb. 0.08 g. $[\alpha]_D^{20}$: +34.7° ($c = 1.44$, in Chlf.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{NO}_3$ (525.8) Ber. C 77.65 H 10.54 N 2.66 Gef. C 77.36 H 10.80 N 2.99

3 α -Hydroxy-24-isopropylidenamino-urs-12-en (Ie): Aus *3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en* und *Aceton* in der Hitze; Kristallisation aus *Aceton*. Nadeln vom Schmp. 154–156°. $[\alpha]_D^{20}$: +111.5° ($c = 1.31$, in Chlf.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{NO}$ (481.8) Ber. N 2.90 Gef. N 3.21

Acetyl- α -boswellinsäurechlorid: Analog dem *Acetyl- β -boswellinsäurechlorid* aus 2.9 g *Acetyl- α -boswellinsäure* und 30 ccm SOCl_2 nach L. RUZICKA und W. WIRZ⁵⁾.

Acetyl- α -boswellinsäureamid: Analog der β -Verbindung aus 2.5 g *Acetyl- α -boswellinsäurechlorid* und *Ammoniak*. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol 1.5 g Amid in Nadelchen vom Schmp. 303–305°. $[\alpha]_D^{20}$: +51.3° ($c = 1.54$, in Chlf.).

$C_{32}H_{51}NO_3$ (497.7) Ber. C 77.22 H 10.33 N 2.81 Gef. C 77.58 H 10.66 N 3.21

3 α -Hydroxy-24-amino-olean-12-en (IIb): 1.15 g *Acetyl- α -boswellinsäureamid* in 50 ccm Äther werden analog der β -Verbindung mit 2 g *LiAlH₄* in 100 ccm Äther reduziert und der Ansatz mit 2 ccm Wasser, 2 ccm 15-proz. Natronlauge und 6 ccm Wasser zersetzt. Das Amin konnte aus den üblichen Lösungsmitteln nicht kristallin erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde mit Pikrinsäure in Essigsäure das *Pikrat* dargestellt: gelbe Nadelchen vom Schmp. 231–234° (Zers.).

3 α -Hydroxy-24-isopropylidenamino-olean-12-en (IIc): Aus 0.2 g *IIb* mit 20 ccm *Aceton* in der Hitze durch Kristallisation aus Aceton. Blättchen vom Schmp. 174–176°. $[\alpha]_D^{20}$: +111.8° ($c = 1.61$, in Chlf.). Ausb. 0.14 g.

$C_{33}H_{55}NO$ (481.8) Ber. C 82.25 H 11.51 N 2.90 Gef. C 81.95 H 11.34 N 3.00

Ursonsäure-methylester: 2.15 g *Ursolsäure-methylester* werden in 50 ccm *Aceton* bei 20° im Laufe von 5 Min. mit 2 ccm Oxydationsgemisch nach BOWERS⁹⁾ oxydiert, der Ansatz mit Wasser verdünnt, der sofort kristallin anfallende *Ursonsäure-methylester* abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus *Aceton*/Wasser umkristallisiert. Schmp. 192–193°. Ausb. 1.65 g.

Ursonsäure-methylester-oxim (IVa): 1.65 g *Ursonsäure-methylester* läßt man in 20 ccm *Pyridin* mit 1.7 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* bei 20° während 48 Stdn. stehen und kristallisiert das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Produkt aus Methanol um. Schmp. 244–245°. Ausb. 1.45 g.

3 α -Amino-urs-12-en-28-säure-methylester (IVb): 1.45 g *IVa* werden in 50 ccm *Eisessig* mit 0.7 g *PtO₂* unter Normalbedingungen hydriert. Nach der Aufnahme des erforderlichen Volumens Wasserstoff wird die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst, mit *NH₃* behandelt, filtriert, das Benzol verdampft, der Rückstand in 150 ccm *Pentan* gelöst und an 30 g *Al₂O₃* chromatographiert. Elution mit Benzol liefert 0.8 g farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +49° ($c = 2.08$, in Chlf.).

$C_{31}H_{51}NO_2$ (469.7) Ber. C 79.26 H 10.94 N 2.98 Gef. C 79.58 H 10.21 N 3.18

Pikrat: Durch Füllen desamins in Essigsäure mit Pikrinsäure in der Hitze und Kristallisation aus verd. Essigsäure. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 284–285° (Zers.).

$C_{31}H_{51}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (698.8) Ber. N 8.01 Gef. N 7.58

3 α -Acetamino-urs-12-en-28-säure-methylester: Aus 0.5 g *IVb* und 10 ccm *Acetanhydrid* in 15 Min. bei 100° durch Kristallisation aus Benzol. Nadeln vom Schmp. 312–314°. $[\alpha]_D^{20}$: +34° ($c = 2.17$, in Chlf.). Ausb. 0.25 g.

$C_{33}H_{53}NO_3$ (511.7) Ber. C 77.45 H 10.44 N 2.73 Gef. C 77.82 H 10.39 N 3.12

3 α -24-Dihydroxy-urs-12-en (If): Durch Reduktion von 2 g *Acetyl- β -boswellinsäure (Ia)* in 50 ccm Äther mit 4 g *LiAlH₄* in 100 ccm Äther während 2 Stdn. unter Rückfluß und 24 Stdn. bei 20°; anschließend wird mit 4 ccm Wasser, 4 ccm 15-proz. Natronlauge und 12 ccm Wasser zersetzt. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Das Diol resultiert in Blättchen vom Schmp. 182–184° und $[\alpha]_D^{20}$: +74.1° ($c = 1.43$, in Chlf.). (Lit.²⁾: Schmp. 183–185° und $[\alpha]_D^{20}$: +73°. Ausb. 1.6 g.

$C_{30}H_{50}O_2$ (442.7) Ber. C 81.39 H 11.39 Gef. C 80.90 H 11.50

⁹⁾ A. BOWERS, T. G. HALSALL, E. R. H. JONES und A. J. LEMIN, J. chem. Soc. [London] 1953, 2548.

3a-p-Toluolsulfonyloxy-24-hydroxy-urs-12-en: 0.7 g *If* werden in 10 ccm Pyridin mit 0.5 g *p-Toluolsulfochlorid* 2 Stdn. auf 90° erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wird nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird in 500 ccm Petroläther (30–50°) gelöst und an 20 g Al₂O₃ chromatographiert. Nach Entwicklung mit 1 l Petroläther und 1 l Petroläther/Benzol (2:1) werden mit 1.5 l Petroläther/Benzol (1:1) 0.4 g farblose Substanz eluiert, die aus Petroläther kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol resultiert der Ester in Blättchen vom Schmp. 179–180° und $[\alpha]_D^{25}$: +55.7° (c = 1.65, in Chlf.).

C₃₇H₅₆O₄S (596.8) Ber. C 74.46 H 9.45 Gef. C 74.81 H 9.71

SIEGFRIED HUNECK

Notiz über das epi-Zeorin

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Die LiAlH₄-Reduktion von Zeorinon zu epi-Zeorin sowie die Darstellung von Anhydrozeorinin und Acetyl-epi-zeorinin werden beschrieben.

Zeorin, das im Ring B am C-Atom 6 eine äquatoriale Hydroxylgruppe besitzt, kann leicht zum entsprechenden Keton, dem Zeorinon (I), oxydiert werden. Letzteres liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Zeorin zurück¹⁾. Reduziert man jedoch Zeorinon mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther, so erhält man das epi-Zeorin (II) mit einer axialen Hydroxylgruppe. epi-Zeorin wird mit Chromsäure in Essigsäure ebenfalls zum Zeorinon rückoxydiert. Bereits D. H. R. BARTON und T. H. BRUUN¹⁾ erhielten in einer analogen Reaktion aus Desoxyzeorinon epi-Desoxyzeorin. Die Hydroxylgruppe am C-Atom 6 im epi-Zeorin ist sterisch stark gehindert und läßt sich mit Acetanhydrid in Pyridin in 24 Stunden bei 20° nicht acetylieren. Beim Versuch, epi-Zeorin analog dem Sumaresinolsäure-methylester mit Acetanhydrid und HCl zu verestern²⁾, wurde erwartungsgemäß unter Abspaltung der säureempfindlichen Hydroxylgruppe am C-Atom 22 das Acetyl-epi-zeorinin (III) erhalten. Der Veresterungsversuch mit Acetanhydrid und Bortrifluorid-ätherat führte zu einem dunkelrot-braunen Ansatz, aus dem kein kristallines Produkt gefaßt werden konnte. In Analogie zur Sumaresinolsäure ist auch die Hydroxylgruppe am C-Atom 6 des epi-Zeorins säureempfindlich. So resultiert bei der Einwirkung von HCl auf eine Lösung von epi-Zeorin in Eisessig unter Abspaltung sowohl der Hydroxylgruppe am C-Atom 22 als auch am C-Atom 6 Anhydrozeorinin (IV), das im IR-Spektrum keine Hydroxylbande mehr aufweist. Auch die Einwirkung einer 6-proz. Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig auf epi-Zeorin verläuft unter Bildung von Anhydrozeorinin.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 1683.

²⁾ L. RUZICKA, O. JEGGER, A. GROB und H. HÖSLI, Helv. chim. Acta 26, 2283 [1943].