

JIŘI ČERNÝ, ALOIS VYSTRČIL und SIEGFRIED HUNECK

Über ein neues Triterpen aus Dammar-Harz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Karls-Universität in Prag und dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden in Tharandt bei Dresden

(Eingegangen am 4. Juni 1963)

Es wird die Isolierung von 3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan (I) aus Dammar-Harz beschrieben.

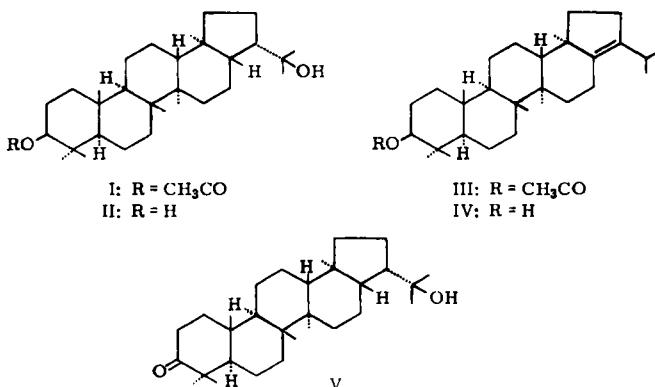
Als „Dammar“ bezeichnet man Harzarten, die aus Bäumen der Familie der Dipterocarpaceae in Ost-Indien und Indonesien gewonnen werden. Die Droge ist von verschiedenen Autoren genauer chemisch untersucht worden¹⁻⁸⁾. Das einzige bisher aus den neutralen Bestandteilen des Dammar-Harzes isolierte pentacyclische Triterpen ist Hydroxyhopanon mit der Struktur V⁹⁻¹²⁾.

Bei unseren Versuchen zur Isolierung von Hydroxyhopanon (V) aus Dammar-Harz¹³⁾ haben wir daneben eine neue Verbindung der Zusammensetzung $C_{32}H_{54}O_3$ isoliert. Sie ist gegen Tetranitromethan gesättigt und zeigt im IR-Spektrum eine freie und eine acetylierte Hydroxylgruppe: 1728, 1257, 1030, 979 und 3590/cm. Durch alkalische Hydrolyse entsteht ein Diol $C_{30}H_{52}O_2$ und durch Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure ein ungesättigtes Monoacetat $C_{32}H_{52}O_2$. Da die neu entstandene Doppelbindung im IR-Spektrum kaum zu bemerken ist, jedoch mit Tetranitromethan und Perbenzoësäure reagiert, kann auf eine tetrasubstituierte Doppelbindung geschlossen werden. Das gleiche ungesättigte Monoacetat entsteht auch bei der Behandlung des Diolmonoacetates oder des Diols mit Acetanhydrid beim Erwärmen, das heißt, die Hydroxylgruppe des Monoacetylidiols ist nicht acetylierbar, was für ihren tertiären Charakter spricht. Die alkalische Hydrolyse der Monoacetylverbindung führt zu dem ungesättigten Alkohol $C_{30}H_{50}O$ (IR: 3590, 1028 und 985/cm). Die CH-Deformationschwingungen des IR-Spektrums lassen auf eine an einer Doppelbindung gebundene Isopropylgruppe schließen.

- 1) A. TSCHIRCH und G. GLIMANN, Arch. Pharmaz. 34, 585 [1896].
- 2) M. MLADENOVIC und D. BARKOVIC, Mh. Chem. 73, 206 [1941].
- 3) J. S. MILLS und A. E. A. WERNER, J. chem. Soc. [London] 1955, 3132.
- 4) S. BREWIS und T. G. HALSALL, J. chem. Soc. [London] 1961, 646.
- 5) D. ARIGONI, D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI, C. DJERASSI, J. S. MILLS und R. WOLFF, J. chem. Soc. [London] 1960, 1900.
- 6) J. S. MILLS, J. chem. Soc. [London] 1956, 2196.
- 7) P. CRABBE, G. OURISSON und T. TAKAHASHI, Tetrahedron [London] 3, 279 [1958].
- 8) J. F. BIELLMANN, P. CRABBE und G. OURISSON, Tetrahedron [London] 3, 303 [1958].
- 9) W. J. DUNSTAN, H. FAZAKERLEY, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, Croat. chem. Acta 29, 173 [1957].
- 10) H. FAZAKERLEY, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1959, 1877.
- 11) G. V. BADDELEY, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1960, 1715.
- 12) G. V. BADDELEY, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1961, 3891.
- 13) Von der tschechoslowakischen Handelsgesellschaft „Lachema“ unter dem Namen „Dammara“ im Jahre 1960 geliefert.

Auf Grund dieser Ergebnisse und aus biogenetischen Überlegungen haben wir die Identität des Monoacetyldiols mit 3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan (I) vermutet. Zur Verifizierung haben wir Hydroxyhopanon (V) mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3β ,22-Dihydroxy-hopan (II) reduziert und dieses mit Acetanhydrid und Pyridin bei 20° acetyliert. Das so erhaltene 3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan (I) ist in jeder Hinsicht mit dem natürlichen Monoacetyldiol aus Dammar-Harz identisch. Acetylierung von II mit Acetanhydrid und Pyridin in der Hitze führt zum 3β -Acetoxy-hop-17(21)-en (III), wiederum identisch mit dem durch Einwirkung von Ameisensäure auf das Monoacetyldiol erhaltenen Produkt. Schließlich resultiert bei der Oxydation des aus dem natürlichen Monoacetyldiol durch Verseifung gewonnenen Diols mit Chromsäure ein Keton, das in allen Eigenschaften mit Hydroxyhopanon (V) identisch ist.

Damit ist die Struktur des Monoacetyldiols vom Schmp. $185 - 186^\circ$ aus Dammarharz als 3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan bewiesen.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Block bestimmt. Substanzproben zur Analyse und zur Bestimmung der optischen Drehung sowie zur Aufnahme der IR-Spektren wurden 5 Stdn. bei 0.01 Torr und 100° über P₄O₁₀ getrocknet. Alle Drehwerte wurden in Chloroform gemessen.

3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan (I)

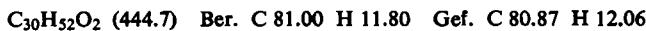
a) Aus Dammar-Harz: 900 g Dammar-Harz werden mit 3600 ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der ungelöste Teil wird abgenutscht, mit 250 ccm Methanol gewaschen und die klare Lösung bis zu einem Volumen von 300 ccm konzentriert. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Masse in 2000 ccm Äther gelöst und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Die neutrale ätherische Lösung wird unter verminderter Druck soweit konzentriert, bis 1 ccm der Lösung 0.3 g Abdampfrückstand enthält. Nach sechstägigem Aufbewahren im Kühlenschrank wird das Rohprodukt abgesaugt (4.36 g) und 7mal aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Es resultieren 3.12 g 3β -Acetoxy-22-hydroxy-hopan vom Schmp. $231 - 232^\circ$, [α]_D²⁰: +39° (c = 0.86).

C₃₂H₅₄O₃ (486.8) Ber. C 78.95 H 11.20 Gef. C 78.62 H 11.18

Faktionierte Kristallisation der eingeengten Mutterlaugen liefert 1.05 g Hydroxyhopanon (V), Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischer Probe $254 - 255^\circ$.

b) Aus $3\beta.22$ -Dihydroxy-hopan (II): 0.10 g *Diol II* werden in gleichen Teilen Pyridin und *Acetanhydrid* 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Chloroform/Methanol Schmp. 231–232°, identisch mit dem unter a) isolierten Produkt.

$3\beta.22$ -Dihydroxy-hopan (II): 0.80 g *I* werden durch 3stdg. Kochen unter Rückfluß mit 5-proz. äthanolischer Natronlauge verseift. Die Lösung wird auf das halbe Volumen eingengt, mit Wasser verdünnt, die abgeschiedene Fällung abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen, getrocknet und aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Schmp. 284–285°, $[\alpha]_D^{20}$: +53° ($c = 0.72$).



3β -Acetoxy-hop-17(21)-en (III)

a) 0.10 g *I* werden in 2 ccm 98-proz. Ameisensäure unter Erwärmen gelöst. Nach 24 stdg. Aufbewahren wird das Rohprodukt aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Schmp. 224–226°, $[\alpha]_D^{20}$: +46° ($c = 1.40$). IR: 1722, 1258, 1030 und 982/cm.



b) 0.17 g *II* werden 4 Stdn. mit 8 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt abgesaugt, in 10 ccm Benzol gelöst und durch eine kurze Säule von Al_2O_3 filtriert. Nach dem Auswaschen der Säule mit Chloroform wird das Eluat eingedampft und der Rückstand aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen Produkt 224–225°.

c) 0.20 g *II*, durch Reduktion von Hydroxyhopanon mit Lithiumaluminiumhydrid bereitet, werden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Produkt, das mit dem unter a) beschriebenen identisch ist.

d) 0.17 g *I* werden 3 Stdn. mit 8 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung zeigt das Acetat den Schmp. 224–226°.

3β -Hydroxy-hop-17(21)-en (IV): 0.10 g *III* werden 3 Stdn. mit 5-proz. äthanolischer Natronlauge unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und nach dem Trocknen aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Schmp. 185–186°, $[\alpha]_D^{20}$: +50° ($c = 1.60$).



Oxydation des $3\beta.22$ -Dihydroxy-hopans (II): 0.20 g *II* werden in einer Mischung von 3 ccm Chloroform und 5 ccm Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0.10 g *Chromsäureanhydrid* in 5 ccm Essigsäure oxydiert. Nach 10stdg. Aufbewahren bei 20° wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroform-Extrakt wie üblich aufgearbeitet: 0.09 g *Hydroxyhopanon*. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 254–255°.