

SIEGFRIED HUNECK

Triterpene, XIV¹⁾

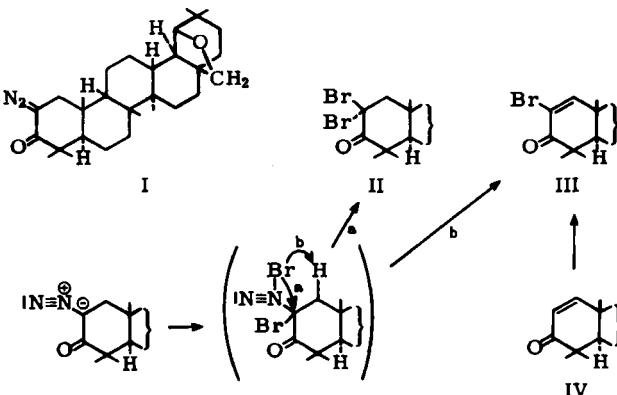
Die Bromierung von 19 β .28-Epoxy-3-oxo-2-diazo- und -1-oxo-2-diazo- sowie von 19 β .28-Epoxy-1-oxo-18 α H-oleanan

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden
in Tharandt bei Dresden

(Eingegangen am 3. März 1965)

Die Bromierung der Diazoketone I und V sowie des Ketons IX führt zu den Bromketonen II und III, zu VI bzw. zu X und XI.

Die Einwirkung von Brom auf 3-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan (I)²⁾ liefert erwartungsgemäß 2,2-Dibrom-3-oxo-*allo*-betulan (II) neben 2-Brom-3-oxo-*allo*-betulen-(1) (III), das auch bei der Bromierung von 3-Oxo-*allo*-betulen-(1) (IV) erhalten wird. II und III werden möglicherweise über eine *N*-Brom-Verbindung gebildet, die entweder nach a) unter Stickstoffabspaltung zum Dibromketon II oder nach b) unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung zum Bromketon III weiterreagiert.



Das UV-Maximum des α,β -ungesättigten Bromketons III ist gegenüber dem des nicht bromierten Ketons IV bathochrom um 26 nm von 228 auf 254 nm verschoben; der Zirkulardichroismus (CD) von III wurde bereits von WITZ et al.³⁾ vermessen.

Die Bromierung von 1-Oxo-2-diazo-*allo*-betulan⁴⁾ (V) führt unter Stickstoff- und Bromwasserstoffabspaltung zum 2-Brom-1-oxo-*allo*-betulen-(2) (VI), charakterisiert

1) Teil der Habilitationsschrift S. HUNECK, Technische Univ. Dresden 1964; XIII. Mitteil.: S. HUNECK, Chem. Ber. 98, 2305 [1965].

2) S. HUNECK, Chem. Ber. 98, 1837 [1965].

3) P. WITZ, H. HERRMANN, J.-M. LEHN und G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France 1963, 1101.

4) S. HUNECK, Chem. Ber. 98, 2291 [1965].

durch die UV-Absorption bei 252 nm ($\log \epsilon 4.50$) und den negativen CD mit einem Maximum von $\Delta\epsilon_{344.5} = -0.62$ (Abbild. 1).

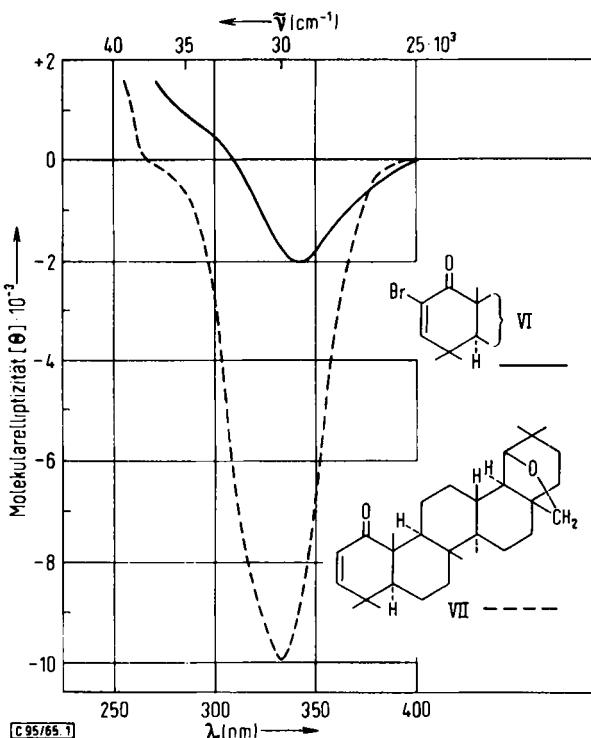
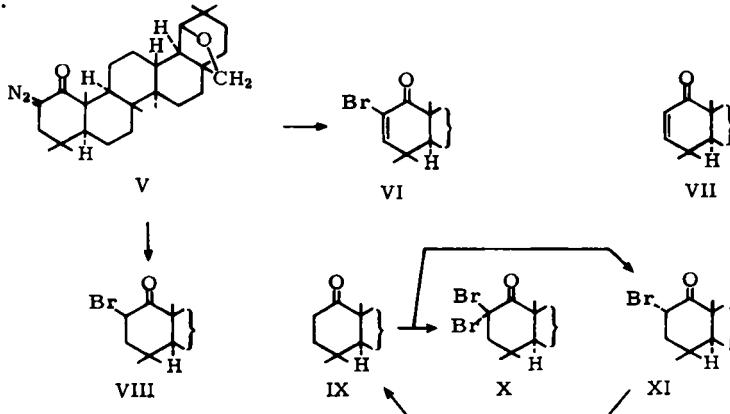
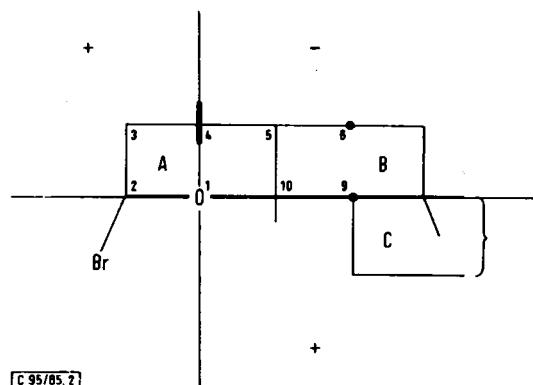
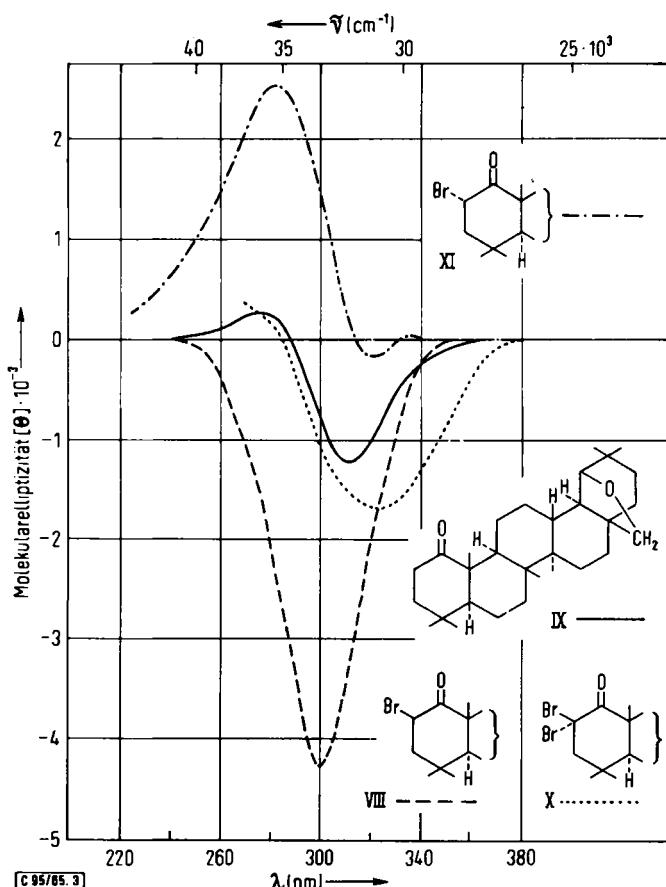


Abbildung. 1. Zirkulardichrogramme von 1-Oxo-*allo*-betulen-(2) (VII) und 2-Brom-1-oxo-*allo*-betulen-(2) (VI)

Analog dem Übergang $3\text{-Oxo-}\text{-allo-}\text{betulen-}(1) \rightarrow 2\text{-Brom-3-oxo-}\text{-allo-}\text{betulen-}(1)$ tritt hier eine bathochromic Verschiebung im UV um 35 nm von 217 nm beim 1-Oxo-*allo*-betulen-(2) (VII) zu 252 nm bei VI ein und eine Verkleinerung des Maximums des CD.



Abbild. 2. Octantendiagramm von 2β -Brom-1-oxo-*allo*-betulan (VIII)Abbild. 3. Zirkulardichrogramme von 1-Oxo- (IX), 2β -Brom-1-oxo- (VIII), 2α -Brom-1-oxo- (XI) und 2.2-Dibrom-1-oxo-*allo*-betulan (X)

Bemerkenswerterweise reagiert das On-(1)-en-(2) VII nicht mit Brom. Selbst mit überschüssigem Brom in Essigsäure bei Raumtemperatur ist nach 24 Stunden das Ausgangsketon unverändert.

Die Reaktion des 2-Diazo-1-ketons V mit Bromwasserstoff in Äther liefert nach Chromatographie über Kieselgel erwartungsgemäß ein Monobromketon. Unter Anwendung der Octantenregel⁵⁾ folgt aus dem negativen CD des Monobromketons die axiale Stellung des Bromatoms und damit die Konfiguration als 2β -Brom-1-oxo-*allo*-betulan (VIII). Das Bromatom befindet sich im $-x-y-z$ -Octanten und bedingt daher den negativen CD (Abbild. 2).

Die Bromierung von 1-Oxo-*allo*-betulan (IX)⁴⁾ führt sowohl mit 1 Mol als auch mit 2 Mol Brom zu einem Gemisch aus 2.2-Dibrom-1-oxo-*allo*-betulan (X) und 2α -Brom-1-oxo-*allo*-betulan (XI), das sich chromatographisch an Kieselgel trennen läßt. Zunächst wird das Dibromketon X, dann das Monobromketon XI und schließlich das nicht umgesetzte Ausgangsketon IX eluiert. Das Dibromketon X hat analog dem 2β -Bromketon VIII einen negativen CD, wenn auch mit kleinerem Maximum (Abbild. 3). Das 2α -Bromketon XI zeigt einen CD, der aus einem positiven und einem negativen Anteil zusammengesetzt ist und bei dem im Gegensatz zu IX das positive Maximum überwiegt (Abbild. 3). Ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten fanden SIGG und TAMM⁶⁾ bei der Rotationsdispersion von 1-Oxo-cholestans und 2α -Brom-1-oxo-cholestans: der negative Cotton-Effekt des 1-Oxo-cholestans geht in einen positiven beim Bromketon über.

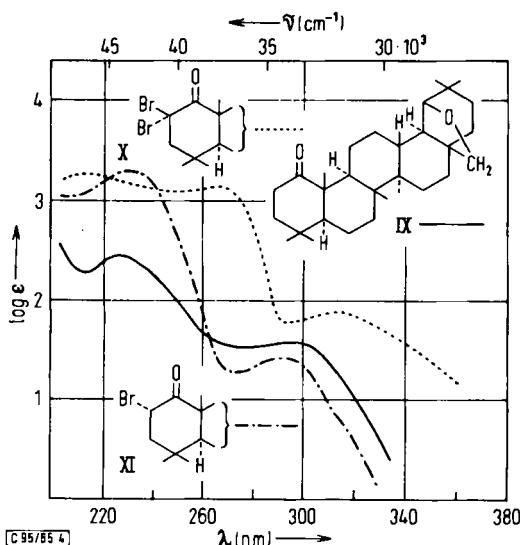


Abbildung 4. UV-Spektren von 1-Oxo- (IX), 2 α -Brom-1-oxo- (XI) und 2.2-Dibrom-1-oxo-*allo*-betulan (X)

⁵⁾ W. MOFFITT, R. B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE und C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 83, 4013 [1961].

⁶⁾ H. P. SIGG und CH. TAMM, Helv. chim. Acta 43, 1402 [1960].

Ein weiterer Beweis für die äquatoriale Lage des Bromatoms in XI ist die Verschiebung der Carbonylbande von 1693/cm bei IX nach 1723/cm bei XI⁷⁾.

Das Dibromketon X besitzt spektrale Eigenschaften, die der axialen Stellung des einen Bromatoms entsprechen: das UV-Maximum zeigt gegenüber dem des 1-Ketons IX eine bathochrome Verschiebung von 20 nm unter Erhöhung der Extinktion (Abbild. 4).

Aus dem 2 α -Bromketon XI lässt sich mit Zinkstaub in Eisessig glatt das Brom zum Keton IX abspalten.

Herrn Dr. G. SNATZKE, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren und der Zirkulardichrogramme.

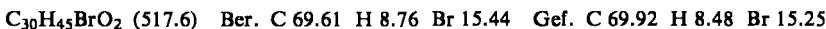
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer 221, die UV-Spektren mit dem Zeiss Spektralphotometer VSU 1 und die Zirkulardichrogramme mit dem Dichrographen von Roussel-Jouan aufgenommen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2.2-Dibrom-19 β .28-epoxy-3-oxo-18aH-oleanen (II): 0.50 g 3-Oxo-2-diazo-allo-betulan (I) werden in 5 ccm Chloroform tropfenweise unter Umschwenken bei Raumtemperatur mit einer verd. chloroformischen Bromlösung bis zum Bestehenbleiben einer Braunfärbung versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand dreimal aus Äthanol/Chloroform umkristallisiert: 0.20 g Prismen vom Schmp. 221–222° (Zers.). Im Misch-Schmp. mit authent. Material vom Schmp. 223–224° (Zers.) keine Depression.

2-Brom-19 β .28-epoxy-3-oxo-18aH-oleanen-(I) (III)

a) 0.50 g 3-Oxo-2-diazo-19 β .28-epoxy-18aH-oleanen (I) werden wie vorstehend bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Diazoketons und Aufhören der Stickstoffentwicklung bromiert. Dann wird sofort das Chloroform i. Vak. abgedampft, der Rückstand in 20 ccm Benzol/Hexan (1 : 1) gelöst und über 6 g Al₂O₃ chromatographiert. 100 ccm Benzol/Hexan (1 : 1) eluieren 0.20 g Produkt, das nach wiederholter Kristallisation aus Äthanol/Chloroform in prismatischen Nadeln vom Schmp. 248–250°, [α]_D²⁰: +91° (c = 1.27 in Chlf.), resultiert. IR: 1685/cm (CO). (Lit.⁸⁾: 254–256°, [α]_D²⁰: +93°.



b) 0.20 g 3-Oxo-allo-betulen-(I) (IV)⁹⁾ werden in 5 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 0.15 g Pyridinium-perbromid-hydrobromid versetzt. Nach schwachem Erwärmen, wobei das Perbromid in Lösung geht, wird 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in 10 ccm Benzol/Hexan (1 : 1) über 4 g Al₂O₃ chromatographiert. 200 ccm Benzol/Hexan (1 : 1) eluieren ein Produkt, das aus Äthanol/Chloroform in Prismen vom Schmp. 248–249° resultiert.

2-Brom-19 β .28-epoxy-1-oxo-18aH-oleanen-(2) (VI): 0.10 g 19 β .28-Epoxy-1-oxo-2-diazo-18aH-oleanen (V) werden in 4 ccm Chloroform solange tropfenweise unter Umschwenken mit einer verd. Lösung von *Brom* in Chloroform versetzt, bis eine schwache Braunfärbung

7) R. N. JONES, D. A. RAMSAY, F. HERLING und K. DOBRINGER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2828 [1952].

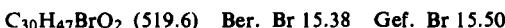
8) G. F. H. GREEN und A. G. LONG, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2532.

9) J. KLINOT und A. VYSTRČIL, Chem. and Ind. **1960**, 1360 und l. c.⁸⁾.

bestehen bleibt. Das Chloroform wird sofort i. Vak. abdestilliert und der Rückstand dreimal aus Äthanol/Chloroform umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 306–307° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +60° (c = 1.16 in Chlf.). IR: 1695/cm (CO).



2β-Brom-19β.28-epoxy-1-oxo-18αH-oleanan (VIII): 0.10 g *1-Oxo-2-diazo-allo-betulan* (V) werden in 30 ccm Äther bei 0° unter Schwenken mit 0.2 ccm konz. wäsr. *Bromwasserstoffsäure* versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird nacheinander mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das resultierende gelbliche Öl wird in 25 ccm Hexan über 6 g Kieselgel chromatographiert. Nach Entwicklung mit 300 ccm Hexan eluieren 100 ccm Hexan/Benzol (1:1) 50 mg *2β-Bromketon*, das nach dreimaliger Kristallisation aus Äthanol/Chloroform in Blättchen vom Doppelschmelzpunkt 214–215° und 252–253° (Zers.) anfällt.

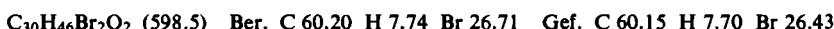


Bromierung von 19β.28-Epoxy-1-oxo-18αH-oleanan (IX)

a) *Mit 1 Mol Brom:* 0.50 g *1-Oxo-allo-betulan* (IX) in 60 ccm Eisessig, 0.5 ccm mit *Bromwasserstoff* gesätt. Eisessig und 0.385 g *Pyridinium-perbromid-hydrobromid* werden 3 Tage im diffusen Tageslicht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, in 100 ccm Hexan unter Erwärmung gelöst und über 30 g Kieselgel chromatographiert:

Frakt.	Eluens (ccm)	Schmp. (CH ₃ OH/CH ₂ Cl ₂)
1	300 Hexan	—
2	400 Hexan/Benzol (9:1)	—
3	300 Hexan/Benzol (8:2)	—
4	100 Hexan/Benzol (1:1)	Spur Öl
5	200 Benzol	234–236°
6	100 Benzol	220–230°
7	600 Benzol	256–258°
8	250 Benzol/Äther (8:2)	265–267°

Frakt. 5 liefert nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 30 mg *2.2-Dibrom-19β.28-epoxy-1-oxo-18αH-oleanan* (X) in kurzen Prismen vom Schmp. 237 bis 238° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +25° (c = 1.24 in Chlf.).



Frakt. 7 liefert nach wiederholter Kristallisation aus Äthanol/Chloroform 0.30 g *2a-Brom-19β.28-epoxy-1-oxo-18αH-oleanan* (XI) in prismatischen Blättchen vom Schmp. 265–266° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: +85° (c = 1.23 in Chlf.).



Frakt. 8 ergibt nach zweimaliger Kristallisation aus Äthanol/Chloroform 25 mg prismatische Nadeln vom Schmp. 273–274°, nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit unverändertem Ausgangsketon.

b) *Mit 2 Mol Brom:* 0.25 g *1-Oxo-allo-betulan* in 30 ccm Eisessig, 0.2 ccm mit *Bromwasserstoff* gesätt. Eisessig und 0.385 g *Pyridinium-perbromid-hydrobromid* werden 6 Tage im diffusen Tageslicht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Aufarbeitung wie unter a) wird das Rohprodukt in 100 ccm Hexan über 15 g Kieselgel chromatographiert:

Frakt.	Eluens (ccm)	Schmp. ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)
1	200 Hexan/Benzol (1 : 1)	Spur Öl
2	100 Benzol/Hexan (8 : 2)	220—222°
3	200 Benzol	258—262°
4	150 Benzol	232—245°
5	200 Benzol	272—274°

Frakt. 2 liefert nach viermaliger Kristallisation aus Methanol/Methylenchlorid 10 mg *X* vom Schmp. 234—235° (Zers.).

Frakt. 3 gibt nach zweimaliger Kristallisation aus Äthanol/Chloroform 0.15 g *XI* vom Schmp. 265—266° (Zers.).

Aus Äthanol/Chloroform gibt Frakt. 5 50 mg Ausgangsketon *IX* vom Schmp. 275—276°.

Abspaltung von Brom aus 2a-Brom-19β,28-epoxy-1-oxo-18aH-oleanan (XI): 0.10 g *XI* werden unter Erwärmen in 10 ccm Eisessig gelöst und dann bei Raumtemperatur 30 Min. mit 0.20 g Zinkstaub geschüttelt. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Äther wird vom Zink abfiltriert, die Lösung nacheinander mit Wasser, 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand liefert nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol/Chloroform ein bromfreies Produkt in Nadeln vom Schmp. 276—278°, identisch mit dem Keton *IX*. [95/65]