

230. Zur Kenntnis der Triterpene.

(117. Mitteilung¹))

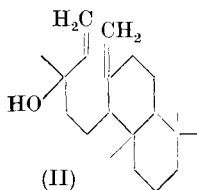
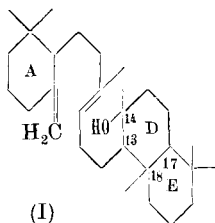
Die Konstitution des Ambreïns

von O. Jeger, O. Dürst und L. Ruzicka.

(6. IX. 47.)

Im Zuge der Konstitutionsaufklärung des tricyclischen Triterpenalkohols Ambrein wurde dieser mit dem bicyclischen Diterpen Manool experimentell verknüpft, indem aus den beiden Verbindungen ein die Ringe D und E des Triterpens enthaltendes Abbauprodukt $C_{16}H_{28}O_2$ gewonnen wurde²⁾. Für das Ambrein wurde damals das Kohlenstoffgerüst I³⁾ vorgeschlagen und gleichzeitig hervorgehoben, dass in diesem Gerüst nur die Lage der an den Verknüpfungsstellen der Ringe D und E liegenden Methyl-Gruppe nicht gesichert ist. Dieses Kohlenstoffatom ist im gemeinsamen Abbauprodukt des Ambreins und Manools $C_{16}H_{28}O_2$ vorhanden, konnte aber durch die bisherigen Abbaureaktionen des Manools ebenfalls nicht erfasst werden.

In einer vorangehenden Arbeit⁴⁾ konnten wir über einen direkten Zusammenhang des Manools (II) mit der Abietinsäure berichten, deren Kohlenstoffgerüst aufgeklärt ist, und so einen vollständigen Konstitutionsbeweis für das Manoöl erreichen. Die beschriebenen Reaktionen erlauben ferner, die bisher nicht genau lokalisierte Methyl-Gruppe des Ambreins am Kohlenstoffatom 18 festzulegen, in Übereinstimmung mit dem von uns in der Formel I gemachten Vorschlag²⁾. Das Ambrein ist die erste cyclische Triterpenverbindung, deren Strukturformel vollständig gesichert ist.



¹⁾ 116. Mitt. Helv. **30**, 1294 (1947).

²⁾ L. Ruzicka, O. Dürst und O. Jeger, *Helv.* **30**, 353 (1947).

³⁾ Bei diesem Stand der Untersuchung war der Sitz des tertiären Hydroxyls, für welches die Kohlenstoffatome 13 und 14 in Betracht kamen, unsicher. *E. Lederer* und *D. Mercier* [Exper. 3, 188 (1947)] gelang inzwischen der Beweis, dass dieser Substituent am Kohlenstoffatom 14 sitzt.

⁴⁾ O. Jeger, O. Dürst und G. Büchi, *Helv.* **30**, 1853 (1947).

Das so gewonnene Bild wäre noch zu vervollständigen durch ein Studium der Stereochemie des Kohlenstoffgerüsts, worüber wir in einer späteren Abhandlung berichten werden.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

231. Angenäherte, spektrographische Bestimmung der Hydratationsgleichgewichtskonstanten wässriger Formaldehydlösungen

von R. Bieber und G. Trümpler.

(6. IX. 47.)

In den für polarographische Zwecke geeigneten, wässrigen Formaldehydlösungen mit einer kleineren Konzentration als 1-m. liegt nach Angaben von *Auerbach* und *Barschall*¹⁾ (kryoskopische Messungen), *Schou*²⁾ (ultraviolett-spektrographische Messungen), *Hibben*³⁾ (*Raman*-Spektren wässriger Formaldehydlösungen) u. a. praktisch aller Formaldehyd in hydratisierter Form als Methylenglykol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ vor.

Während für andere aliphatische Aldehyde, die mit Wasser ebenfalls ein Hydratationsgleichgewicht bilden, nähere Angaben über dieses Gleichgewicht in der Literatur zu finden sind — *Herold* und *Wolf*⁴⁾ fanden z. B. auf spektrographischem Weg für den Acetaldehyd in 0,1618-m. wässriger Lösung 66-proz. Hydratation bei gewöhnlicher Temperatur — sind für den Formaldehyd ausser einer groben Abschätzung keine Angaben zu finden. Während *Schou*²⁾ in nichtwässrigen, nichtpolaren Lösungsmitteln wie Hexan für monomeres CH_2O die charakteristische $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbande bei 2940 Å beobachten konnte, fand er in wässrigen Formaldehydlösungen bis zu einer Konzentration von 12-m. und einer durchstrahlten Schicht von 6 cm Länge keine selektive Absorption. Daraus schloss er auf ein Verhältnis von $(\text{CH}_2\text{O}):(\text{CH}_2(\text{OH})_2)$ von maximal 1:1200.

Beim Versuch der Aufklärung der polarographischen Anomalien des Formaldehyds in wässriger Lösung, die von den Verfassern in dieser Zeitschrift bereits beschrieben wurde⁵⁾, war es wünschenswert,

¹⁾ *F. Auerbach* und *H. Barschall*, Arb. kais. Gesundheitsamt, **22**, 594 (1905).

²⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1453, 1684 (1927); J. chim. phys. **26**, 72 (1929).

³⁾ *J. H. Hibben*, Am. Soc. **53**, 2418 (1931).

⁴⁾ *Herold* und *Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 192 (1931); **5**, 124 (1929); **18**, 266 (1932).

⁵⁾ *R. Bieber* und *G. Trümpler*, Helv. **30**, 706, 971 (1947).