

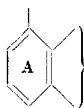
## 77. Zur Kenntnis der Triterpene.

126. Mitteilung<sup>1)</sup>**Nachweis der geminalen Dimethylgruppe im Ringe A der  
(Chinovasäure durch eine Abbaureaktion**

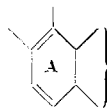
von L. Ruzicka, S. Szpilfogel und O. Jeger.

(6. II. 48.)

Trotz zahlreicher Umsetzungen, die mit der Chinovasäure (Teilformel I) durchgeführt wurden, war es bisher nicht möglich, die geminale Dimethylgruppe am Kohlenstoffatom 1 im Ringe A durch eine Abbaureaktion nachzuweisen. Die Annahme einer solchen Gruppierung am Kohlenstoffatom 1 bei der Chinovasäure beruht — wie anfänglich auch bei allen anderen pentacyclischen Triterpenverbindungen mit Ausnahme von Hederagenin und Gypsogenin — auf dem Verlaufe der Dehydrierung, die im Ringe A in zwei Richtungen vor sich geht: entweder Abspaltung der einen Methylgruppe bei der Dehydrierung (Typus a) oder aber ihre Wanderung ans Kohlenstoffatom 2 bei der während der Dehydrierung unter Retropinakolinumlagerung stattfindenden Wasserabspaltung (Typus b). Bei der Dehydrierung der pentacyclischen Triterpene ist das hauptsächlichste Dehydrierungsprodukt vom Typus b das 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin, das leicht in reinem Zustand isolierbar ist. Das in geringerer Menge entstehende Dehydrierungsprodukt vom Typus a ist das 1,2,8-Trimethyl-picen, das bisher nur in Form seines schwer trennbaren Gemisches mit dem 1,8-Dimethyl-picen bei der Aufarbeitung der Dehydrierungsprodukte erhalten werden konnte. Im Gegensatz zu den anderen pentacyclischen Triterpenen bilden sich bei der Dehydrierung der Chinovasäure überhaupt keine Naphthalinkohlenwasserstoffe, sondern nur das Gemisch der erwähnten beiden Picene<sup>2)</sup>.



Typus a



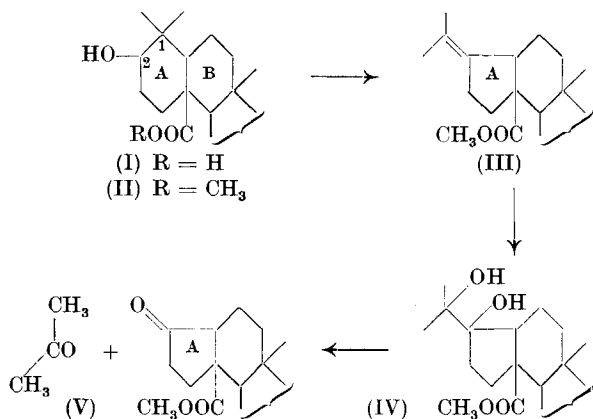
Typus b

Wir haben nun bei der Chinovasäure die geminale Dimethylgruppe am Kohlenstoffatom 1 durch eine Reaktionsreihe bewiesen,

<sup>1)</sup> 125. Mitt. Helv. 31, 493 (1948).<sup>2)</sup> H. Wieland, A. Hartmann und H. Dietrich, A. 522, 191 (1936).

die sich schon bei verschiedenen anderen pentacyclischen Triterpenen bewährt hat<sup>1)</sup>.

Aus dem Chinovasäure-dimethylester (II) haben wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Petroläther-Lösung Wasser abgespalten und so einen zweifach ungesättigten Dimethylester  $C_{32}H_{48}O_4$  (III) gewonnen. Die Verbindung III weist im U.V. oberhalb  $220\text{ m}\mu$  keine charakteristische Absorption auf; ihre Doppelbindungen sind demnach nicht konjugiert.



Es konnte gezeigt werden, dass bei der Bildung von III — in Analogie mit dem Verhalten der anderen dieser Umsetzung unterzogenen Triterpenderivate — eine Verengung des Ringes A unter Retropinakolinumlagerung stattgefunden hat. Die Verbindung III liess sich nämlich mit Osmiumtetroxyd zu einem amorphen und deswegen in reiner Form nicht isolierten Diol IV oxydieren, welches bei der Spaltung mit Blei(IV)-acetat einen Keto-diester  $C_{29}H_{42}O_5$  (V) und Aceton lieferte.

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

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Umsetzung von Chinovasäure-dimethylester (II) mit Phosphorpentachlorid.

400 mg Substanz werden in  $50\text{ cm}^3$  Petroläther suspendiert und mit 300 mg Phosphorpentachlorid über Nacht bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. Petroläther und Petroläther-Benzol-Mischung (5:1) eluieren 250 mg Krystalle vom Smp.  $129\text{--}132^\circ$ . Das aus Methanol umkrystallisierte, bei  $131\text{--}133^\circ$  schmelzende Analysenpräparat wurde vor der Analyse im Hochvakuum kurz geschmolzen.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu ähnliche Umsetzungen des  $\alpha$ -Amyrenonols, Helv. **28**, 767 (1945), des Lupanols, Helv. **28**, 942 (1945), und der Oleanolsäure, Helv. **29**, 210 (1946).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt.

3,700 mg Subst. gaben 10,469 mg CO<sub>2</sub> und 3,181 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 77,37	H 9,74%
	Gef. „ 77,22	„ 9,62%

Es liegt die Verbindung III vor.

#### Oxydation des Anhydro-dimethylesters III mit Osmiumtetroxyd.

200 mg Substanz werden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und nach Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> Pyridin und 95 mg Osmiumtetroxyd 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird der Osmiumkomplex nach einer früher angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> mit Mannit und Kalilauge gespalten, das so gewonnene Diol in Petroläther-Benzol-Mischung (1:1) gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität I/II) chromatographiert. Mit Äther wird das Diol IV (160 mg) eluiert, welches nicht krystallisiert werden konnte und daher direkt zur weiteren Oxydation verwendet wurde.

#### Spaltung von IV mit Blei(IV)-acetat.

Die Äther-Eluate von oben werden mit 200 mg Blei(IV)-acetat in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig und 3 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und die Lösung 5 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> Wasser werden 3 cm<sup>3</sup> der Lösung abdestilliert und das Destillat mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 0,8 cm<sup>3</sup> Alkohol und 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln aus, die bei 124—126° schmelzen und nach der Mischprobe mit Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon identisch sind.

Die nicht flüchtigen Anteile der Oxydation werden im Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält so 125 mg Substanz, die in Petroläther-Benzol-Mischung (5:1) gelöst und durch eine Säule aus 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert werden. Die Benzol-Eluate (75 mg) schmelzen zwischen 177—181°. Aus Aceton-Methanol erhält man flache, bei 179—181° schmelzende Prismen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,758 mg Subst. gaben 10,172 mg CO<sub>2</sub> und 2,997 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 74,01	H 8,99%
	Gef. „ 73,87	„ 8,92%

Es liegt die Verbindung V vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

#### Zusammenfassung.

Es wurde die Anwesenheit einer geminalen Dimethyl-Gruppe im Ringe A der Chinovasäure durch Abbaureaktionen bewiesen, die bisher nur auf Grund von Dehydrierungsergebnissen gefolgert werden konnte.

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

<sup>1)</sup> L. Ruzicka, O. Jeger und E. Volli, *Helv.* **28**, 769 (1945).