

## 25. Zur Kenntnis der Triterpene.

158. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Zur Konstitution der Chinovasäure

von A. Brossi, B. Bischof, O. Jeger und L. Ruzicka.

(20. XII. 50.)

In einem Übersichtsreferat über die Chemie der Triterpene wurde kürzlich für die einfach ungesättigte, pentacyclische Dicarbonsäure Chinovasäure die Konstitution I zur Diskussion gestellt<sup>2)</sup>. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Untersuchungen, die zusammen mit den früher erzielten Abbauergebnissen zu einer fast vollständigen Sicherung der Strukturformel I führen.

Durch Behandlung der Chinovasäure mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid in Eisessiglösung haben *C. Liebermann & F. Giesel*<sup>3)</sup> sowie *H. Wieland & M. Erlenbach*<sup>4)</sup> die Novasäure (II) bereitet, für welche bisher Konstitutionsformeln mit unverändertem Kohlenstoffgerüst in Erwägung gezogen wurden. Wie wir weiter unten zeigen werden, wird aber bei der Bildung der Novasäure der sechsgliedrige Ring A des Triterpens in einen Fünfring umgewandelt. Die Verbindung II wurde im Laboratorium von *H. Wieland* über das 1,2-Diketon Novachinon (III) zu einem carbotetracyclischen Dilacton einer Dioxy-tetracarbon-säure  $C_{30}H_{42}O_8$  (IV) abgebaut<sup>5)</sup>. Einige Jahre später haben schliesslich *L. Ruzicka & G. Anner*<sup>6)</sup> durch thermische Zersetzung des Anhydrids V<sup>7)</sup> dieser Säure niedermolekulare neutrale und saure bicyclische Spaltprodukte gewonnen, welche die Ringe A/B bzw. D/E der Novasäure enthalten. In den eingehend untersuchten sauren Produkten der Pyrolyse lagen zwei isomere ungesättigte Dicarbonsäuren der Bruttoformel  $C_{14}H_{20}O_4$  vor, welche ein identisches Anhydrid  $C_{14}H_{18}O_3$  lieferten und sich daher wahrscheinlich nur in der räumlichen Lage einer der beiden Carboxyl-Gruppen oder (und) in der Stellung der Doppelbindung unterscheiden. Die Dehydrierung des erwähnten Anhydrids  $C_{14}H_{18}O_3$  mit Selen oder Palladium-Kohle führte zum

<sup>1)</sup> 157. Mitt. Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **15**, *Heyrovsky*-Festschrift (1950).

<sup>2)</sup> *O. Jeger*, Über die Konstitution der Triterpene in *L. Zechmeisters* „Fortschritte der Chemie der organischen Naturstoffe“, Bd. VII, S. 69–74, *Springer*-Verlag, Wien 1950.

<sup>3)</sup> *B. 16*, 926 (1883).

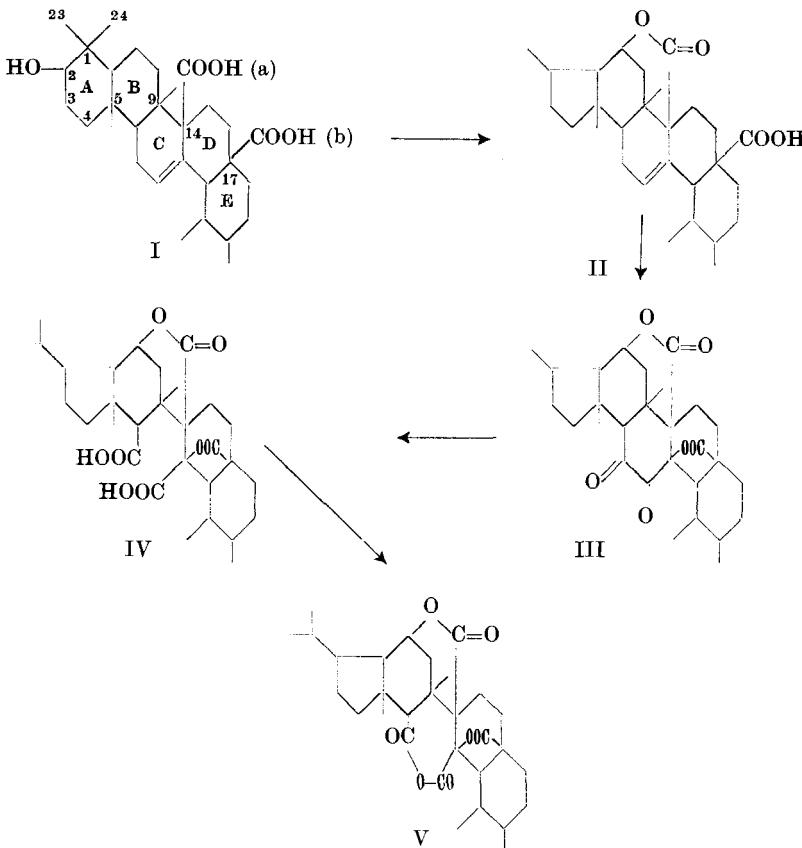
<sup>4)</sup> *A. 453*, 83 (1927).

<sup>5)</sup> *H. Wieland & M. Erlenbach*, *A. 453*, 83 (1927); *H. Wieland*, *A. Hartmann & H. Dietrich*, *A. 522*, 191 (1936); *W. Schmitt & H. Wieland*, *A. 542*, 258 (1939). Die Verbindung IV wird in diesen Abhandlungen „Dilacton-dicarbonsäure“ genannt.

<sup>6)</sup> *Helv. 26*, 129 (1943).

<sup>7)</sup> *W. Schmitt & H. Wieland*, *A. 542*, 267 (1939).

1,2-Dimethyl-naphtalin und einem aromatischen Anhydrid  $C_{14}H_{10}O_3$ , für welches damals die Konstitution eines 1,2-Dimethyl-naphtalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrids (VI) angenommen wurde. Später konnte jedoch gezeigt werden, dass die synthetisch hergestellte Verbindung VI mit dem Abbauprodukt  $C_{14}H_{10}O_3$  nicht identisch ist<sup>1)</sup>.

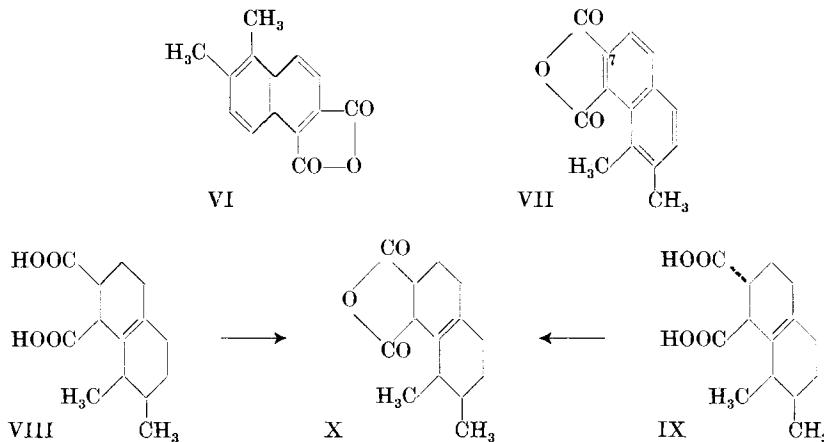


Da die Anordnung der Kohlenstoffatome 1,2,3,4,23 und 24 im Ring A der Chinovasäure bewiesen wurde<sup>2)</sup>, kann bei allen in Betracht kommenden Strukturvarianten dieses Triterpens ein aromatisches Anhydrid  $C_{14}H_{10}O_3$ , das mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Derivat des 1,2-Dimethyl-naphtalins ist, nur die Struktur VI besitzen, sofern es tatsächlich aus den Ringen A/B entstanden wäre. Wir haben daher erwogen, ob nicht dieses Anhydrid aus den Ringen D/E entstanden und das bisher unbekannte 1,2-Dimethyl-naphtalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (VII) sei. Diese Annahme hat sich als richtig

<sup>1)</sup> L. Ruzicka & O. Jeger, Helv. 31, 90 (1948).

<sup>2)</sup> Vgl. L. Ruzicka, S. Szpilfogel & O. Jeger, Helv. 31, 498 (1948).

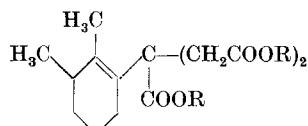
erwiesen, indem es uns gelungen ist, die Verbindung VII auf einem eindeutigen Wege herzustellen und mit dem Abbauprodukt der Chinovasäure zu identifizieren. Den beiden Pyrolysesäuren  $C_{14}H_{20}O_4$  kommen somit die Formeln VIII und IX und ihrem Anhydrid die Struktur X zu<sup>1).</sup>



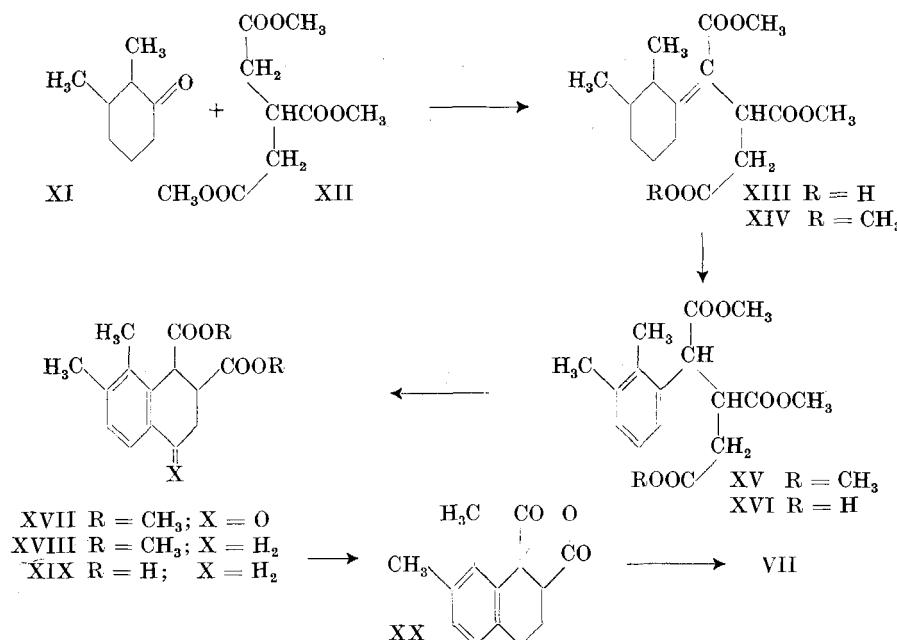
Die Kondensation des 2,3-Dimethyl-cyclohexanons-(1) (XI) mit dem Tricarballylsäure-trimethylester (XII) in Anwesenheit von Kalium-tert.-butylat nach *Stobbe* lieferte unter Wasserabspaltung und partieller Verseifung ein in reiner Form nicht isoliertes Kondensationsprodukt — wohl XIII oder Isomere mit anderer Lage der Doppelbindung<sup>2)</sup> —, welches mit Diazomethan zum Trimethylester XIV verestert wurde. Bei der Dehydrierung mit Palladium-Kohle bei 250° entstand aus XIV ein Gemisch stereoisomerer Tricarbonsäure-trimethylester (XV), die sich durch verschiedene räumliche Lage der beiden sekundären Carbomethoxy-Gruppen voneinander unterscheiden. Dieses Gemisch XV wurde durch Einwirkung von 1 Mol Kaliumhydroxyd in Methanol bei Zimmertemperatur zum Gemisch der stereoisomeren Tricarbonsäure-dimethylester XVI verseift und anschliessend mit 84-proz. Schwefelsäure cyclisiert. Die dabei entstehenden Säuren wurden mit Diazomethan verestert und das Estergemisch mit *Girard-Reagens T* behandelt. Auf diesem Wege erhielten

<sup>1)</sup> In den Formeln VIII–X ist die Lage der Doppelbindung nicht bewiesen.

2) Es ist in Betracht zu ziehen, dass die Kondensation zum Teil auch an der Methingruppe von XII stattfinden und zum Produkt der nebenstehenden Struktur führen kann. Dieses haben wir jedoch nicht gefasst, und es trat auch beim weiteren Synthesegang nicht in Erscheinung.



wir in mässiger Ausbeute einen einheitlichen, bei  $117-118^{\circ}$  schmelzenden Keto-dicarbonsäure-dimethylester  $C_{16}H_{18}O_5$  (XVII), aus welchem sich leicht durch Reduktion nach Clemmensen, alkalische Verseifung, Behandlung mit Acetanhydrid und schliesslich durch Dehydrierung mit 10-proz. Palladium-Kohle bei  $300^{\circ}$  über die nicht in reiner Form isolierten Zwischenprodukte XVIII, XIX und XX das



gesuchte 1,2-Dimethyl-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (VII) herstellen liess. Das so gewonnene Präparat war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem aus Chinovasäure gewonnenen Anhydrid  $C_{14}H_{10}O_3$  identisch. Zur weiteren Stützung des Identitätsbeweises haben wir noch die IR.-Absorptionsspektren beider Präparate aufgenommen (Fig. A, Kurven 1 und 2)<sup>1)</sup>.

Aus den mit *Girard*-Reagens T nicht umgesetzten Anteilen des Gemisches der Cyclisationsprodukte von XVI liess sich durch fraktionierte Kristallisation ein bei  $100-101^{\circ}$  schmelzender Keto-dicarbonsäure-dimethylester XVII isolieren, der mit dem oben beschriebenen Präparat vom Smp.  $117-118^{\circ}$  stereoisomer ist. Die Trennung der beiden bei  $100-101^{\circ}$  und  $117-118^{\circ}$  schmelzenden Produkte beruht auf verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit der Keto-Gruppe mit dem *Girard*-Reagens. Das Isomere vom Smp.  $100-101^{\circ}$  wurde auf gleichem

<sup>1)</sup> Herrn Dr. Hs. H. Günthard danken wir bestens für die Aufnahme und Diskussion der in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren, die auf einem *Baird*-„double-beam“-Spektrographen aufgenommen wurden (Kurven 1 und 2 in Nujol-Paste).

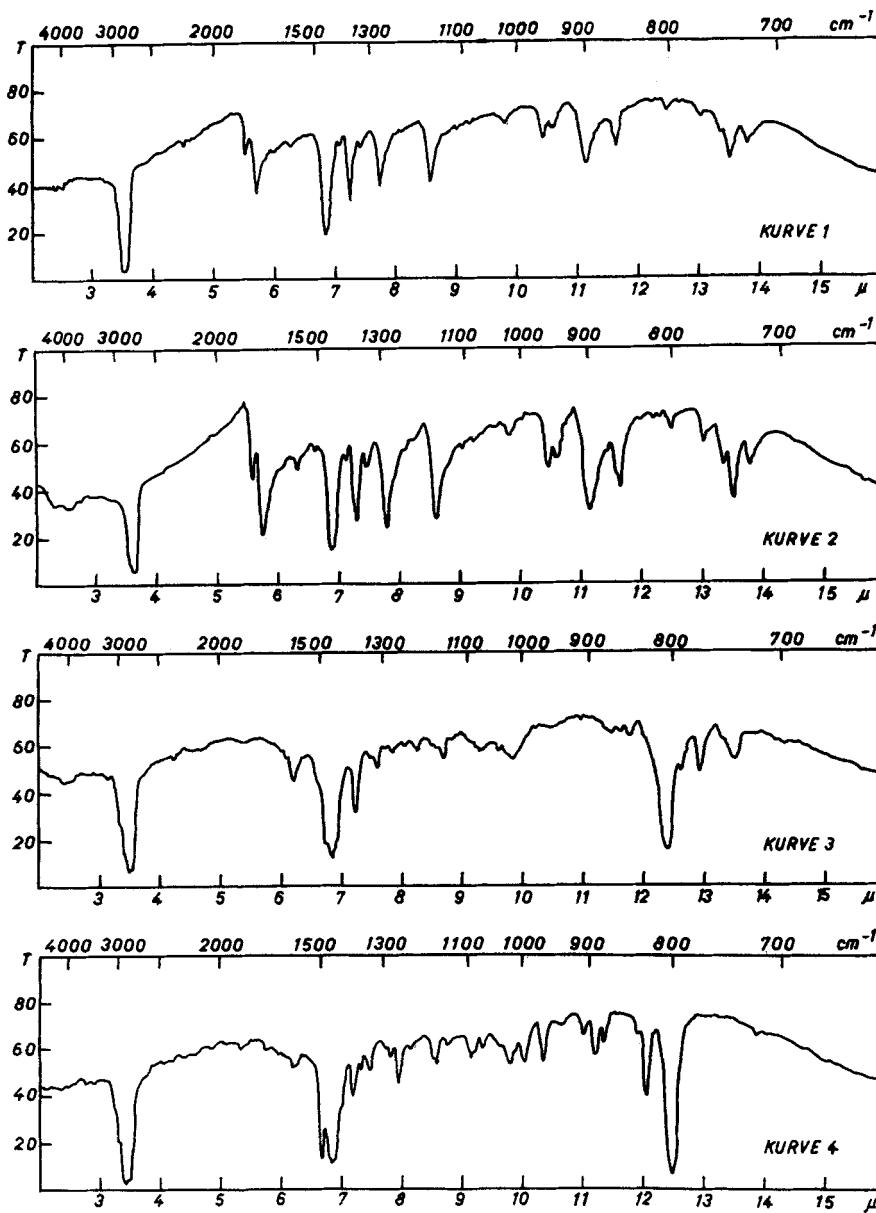


Fig. A.

## IR.-Absorptionsspektren.

Kurve 1: Anhydrid VII aus Chinovasäure.

Kurve 2: Anhydrid VII synthetisch.

Kurve 3: Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{20}$  (XXIII).

Kurve 4: 1,2-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin.

Wege, wie jenes vom Smp. 117–118° über die nicht isolierten Zwischenprodukte XVIII, XIX und XX in das 1,2-Dimethyl-naphtalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (VII) übergeführt. Somit ist gezeigt worden, dass sich die bei 100–101° und 117–118° schmelzenden Präparate nur in der räumlichen Lage der Carbomethoxy-Gruppen unterscheiden.

Durch die Synthese des Anhydrids VII sind sowohl die Struktur der Ringe D/E, wie auch die Bindungsstelle der leicht abspaltbaren Carboxyl-Gruppe der Chinovasäure bewiesen worden. Das in diesem Abbauprodukt in Stellung 7 des Naphtalingerüstes gebundene Carboxyl entspricht der leicht abspaltbaren, an der Verknüpfungsstelle der Ringe C/D (am Ringglied 14) gebundenen Carboxyl-Gruppe (a) des Triterpens. Anderseits geben die Ergebnisse eines von *W. Schmitt & H. Wieland*<sup>1)</sup> beschriebenen Abbaus des Dimethylesters der „Dilacton-dicarbonsäure“ IV Auskunft über die Lage der zweiten Carboxyl-Gruppe (b), die am Ringglied 17 an der Verknüpfungsstelle der Ringe D/E liegen dürfte, also an derjenigen Stelle, in welcher bei zahlreichen Triterpensäuren der  $\beta$ -Amyrin-Oleanolsäure-Gruppe<sup>2)</sup>, bei der Betulinsäure<sup>3)</sup> und wahrscheinlich auch bei der Ursolsäure ein Carboxyl gebunden ist.

Zusammen mit den früher beschriebenen Abbaureaktionen<sup>4)</sup> wurde so in der Chinovasäure die Lage von 28 der 30 Kohlenstoffatome genau bewiesen. Die restlichen, bisher noch nicht erfassten 2 Atome sind in den Ringen A/B/C enthalten und in der Formel I provisorisch als Methyl-Gruppen in den Stellungen 5 und 9 angenommen. Man kommt so bei der Chinovasäure zu einer gleichen Anordnung des Kohlenstoffgerüstes, wie sie für die Vertreter der  $\alpha$ -Amyrin-Ursolsäure-Gruppe bereits bewiesen wurde, und es ist daher zu erwarten, dass die Chinovasäure mit diesen Verbindungen auch konfigurativ übereinstimmt<sup>5)</sup>.

Abschliessend wollen wir noch auf die Struktur des Ringes A der Novasäure (II) kurz eingehen. *L. Ruzicka & G. Aner*<sup>6)</sup> haben bei der Untersuchung der neutralen Pyrolyseprodukte des „Dilacton-dicarbonsäure-anhydrids“, V zwei isomere bicyclische, ungesättigte Ketone  $C_{14}H_{20}O$  isoliert. Jenes Isomere, das mit *Girard*-Reagens T reagiert, wurde mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und das nicht

<sup>1)</sup> A. 557, 1 (1945).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber Tabelle 2, S. 17, in *O. Jeger*: „Über die Chemie der Triterpene“ sowie *D. H. R. Barton & C. J. W. Brooks*, Am. Soc. **72**, 3314 (1950).

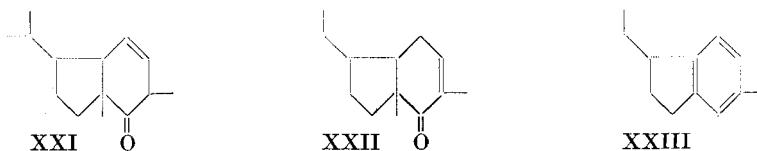
<sup>3)</sup> *J. S. Davy, T. G. Halsall & E. R. H. Jones*, J. Soc. Chem. Ind. **1950**, 732.

<sup>4)</sup> Vgl. die Zusammenstellung in *O. Jeger*, „Über die Chemie der Triterpene“.

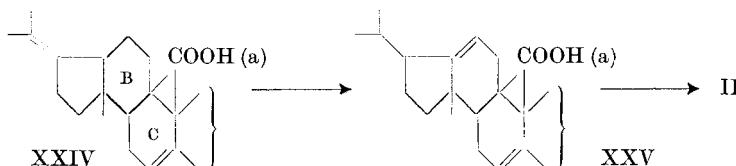
<sup>5)</sup> Die Identität der Konfiguration der sekundären Hydroxyl-Gruppe im  $\alpha$ -Amyrin und im Chinovasäure-dimethylester (also auch in der Chinovasäure selbst) lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem analogen Verlauf der Wasserabspaltung bei der Behandlung beider Verbindungen mit Phosphorpentachlorid folgern. Vgl. darüber *L. Ruzicka, O. Jeger & E. Volli*, Helv. **28**, 767 (1945) und *L. Ruzicka, S. Szpilfogel & O. Jeger*, Helv. **31**, 498 (1948).

<sup>6)</sup> Helv. **26**, 129 (1943).

in reiner Form isolierte tert. Carbinol bei verschiedenen Bedingungen dehydriert. Auf diesem Wege entstand ein bicyclischer Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{20}^1$ ), in dem nur ein Ring aromatisiert wurde. Diese Beobachtung kann plausibel erklärt werden durch Annahme der Formeln XXI und XXII für die isomeren Pyrolyseketone  $C_{14}H_{20}O^2$ ) und XXIII für das Dehydrierungsprodukt  $C_{14}H_{20}$ . Für eine solche Annahme spricht auch das IR.-Absorptionsspektrum von  $C_{14}H_{20}$  (Fig. A, Kurve 3), in welchem die für die 1,2,3,4-tetrasubstituierte Benzol-Kohlenwasserstoffe typische Bande bei  $808\text{ cm}^{-1}$  (stark) vorliegt. Ferner finden wir bei  $1320\text{ cm}^{-1}$  (schwach) und bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  (mittel) Banden, die auf die Anwesenheit eines Isopropylrestes zurückzuführen sind. Zum Vergleich bringen wir in der Figur A, Kurve 4 das IR.-Absorptionsspektrum des 1,2-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalins.



Anhand der sehr wahrscheinlichen Struktur XXIII für den Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{20}$  kann angenommen werden, dass die Behandlung der Chinovasäure mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid zu einer unter Retropinakolinumlagerung und Ringverengerung verlaufenden Wasserabspaltung führt, ähnlich wie dies bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid der Fall ist (Teilformel XXIV)<sup>3</sup>). Die neue Doppelbindung wird unter dem Einfluss der stark sauren Reagentien in den Ring B verschoben (XXV) und bildet nun zusammen mit dem leicht abspaltbaren Carboxyl (a) den sechs- oder fünfgliedrigen Lactonring der Novasäure (II)<sup>4</sup>). In Übereinstimmung damit steht die Beständigkeit der Novasäure, die unter den Bedingungen, welche zur Decarboxylierung der Chinovasäure führen, unverändert bleibt<sup>5</sup>).



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

<sup>1)</sup> Die Autoren haben für diesen Kohlenwasserstoff die Bruttoformel  $C_{13}H_{18}$  in Betracht gezogen. Die gefundenen Analysenwerte stimmen jedoch auch auf das nächst höhere Homologe  $C_{14}H_{20}$ ; Gef. C 89,47 H 10,25%, Ber. C 89,40 H 10,60%.

<sup>2)</sup> Vgl. Fussnote 2, Seite 244.                    <sup>3)</sup> Helv. **31**, 498 (1948).

<sup>4)</sup> Über die Grösse des Lactonringes in der Novasäure liegen bisher keine Untersuchungen vor.                    <sup>5)</sup> W. Schmitt & H. Wieland, A. **557**, 12 (1945).

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

(Mitbearbeitet von A. Zürcher.)

Kondensation von 1,2-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XI) mit Tricarballylsäure-trimethylester (XII). 4,2 g Kalium wurden in 100 cm<sup>3</sup> trockenem tert.-Butylalkohol unter Stickstoff gelöst und unter Röhren ein Gemisch von 12 g 1,2-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (XI) und 35 g Tricarballylsäure-trimethylester (XII) in die abgekühlte Lösung eingetragen. Anschliessend erhitzte man die Lösung 2½ Stunden am Rückfluss, versetzte mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Farbumschlag des Kongorot-Indikators und engte im Vakuum weitgehend ein. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die Lösung gründlich mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Auf diese Weise erhielt man 25,2 g saure und 15 g neutrale Reaktionsprodukte. In den letzteren lag hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial vor.

Die Säuren aus 2 Ansätzen (51 g) wurden mit ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt und der Ester in einem *Hickman*-Kolben im Hochvakuum destilliert. Man erhielt so 30,0 g einer bei 138–150° (0,1 mm) siedenden Fraktion, die zur Analyse nochmals destilliert wurde.  $n_D^{20}$  1,478.

3,728 mg Subst. gaben 8,534 mg CO<sub>2</sub> und 2,653 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{26}O_6$  Ber. C 62,56 H 8,03%  
 Gef. „, 62,47 „, 7,96%

UV.-Absorptionsspektrum<sup>2)</sup>: Endabsorption bei 225 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 3,9$ .

Es liegt die Verbindung XIV vor.

Dehydrierung von XIV zum Gemisch der stereoisomeren  $\alpha$ -[2,3-Dimethyl-phenyl-(1)]-tricarballylsäure-trimethylester (XV). 21,78 g des Trimethylesters XIV wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit 7 g 10-proz. Palladium-Kohle in einer Stickstoffatmosphäre während 2½ Stunden auf 250–260° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in einem *Soxhlet*-Apparat mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, dann in üblicher Weise aufgearbeitet und der Rückstand im Hochvakuum in einem *Hickman*-Kolben destilliert. Erhalten 16,2 g einer bei 145–155° (0,1 mm) siedenden Fraktion.

Zur Analyse wurde eine kleine Probe im Kragenkolben destilliert und eine Mittelfraktion entnommen;  $n_D^{20} = 1,501$ , Farbreaktion mit Tetranitromethan gelb.

3,840 mg Subst. gaben 8,945 mg CO<sub>2</sub> und 2,443 mg H<sub>2</sub>O  
 4,002 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach  
*Vieböck & Brecher* 10,546 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 $C_{17}H_{22}O_6$  Ber. C 63,34 H 6,88 3 OCH<sub>3</sub> 28,89%  
 Gef. „, 63,57 „, 7,12 „, 27,25%

UV.-Absorptionsspektrum: Breites, flaches Maximum bei 250–270 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 2,9$ .

Es liegt ein Gemisch der stereoisomeren Verbindungen XV vor.

Überführung des Gemisches der stereoisomeren  $\alpha$ -[2,3-Dimethyl-phenyl-(1)]-tricarballylsäure-trimethylester (XV) in die stereoisomeren 5-Keto-1,2-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (XVII). 20,4 g des Gemisches der stereoisomeren Ester XV wurden in 50 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer Lösung von 3,45 g Kaliumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> 98-proz. Methanol versetzt und das Gemisch zuerst kurz zum Sieden erhitzt und nachher während 12 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 18,7 g in verdünnter Natriumcarbonat-Lösung löslicher Säure. 160,5 mg davon verbrauchten bei der Titration 5,23 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH.

Aquiv.-Gew. Ber. 308 Gef. 306

1) Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

2) Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

15,0 g davon wurden mit einer Mischung von 135 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 45 cm<sup>3</sup> Wasser unter kräftigem Rühren 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nachher wurde auf Eis gegossen, die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und darnach mit Diazomethan versetzt. Man erhielt so 13,1 g neutrale Reaktionsprodukte, aus welchen durch zweimaliges Behandeln mit *Girard*-Reagens T 700 mg eines kristallinen Ketons isoliert werden konnten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Präparat scharf bei 117—118° und wurde zur Analyse im Hochvakuum 24 Stunden bei 80° getrocknet.

3,684 mg Subst. gaben 8,953 mg CO<sub>2</sub> und 2,019 mg H<sub>2</sub>O

3,589 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach  
*Vieböck & Brecher* 7,434 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 66,19 H 6,25 2 OCH<sub>3</sub> 21,38%  
Gef. , 66,32 , 6,13 OCH<sub>3</sub> 21,42%

UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei 264 mμ, log ε = 4,14.

Es liegt ein Stereoisomeres der Struktur XVII vor.

Das in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitro-phenylhydrazone schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 242—243°.

3,669 mg Subst. gaben 7,515 mg CO<sub>2</sub> und 1,506 mg H<sub>2</sub>O

3,224 mg Subst. gaben 0,342 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 722 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,17 H 4,71 N 11,91%  
Gef. , 55,90 , 4,59 , 11,82%

Aus den Neutralteilen der obigen Cyclisation, welche mit *Girard*-Reagens T nicht umgesetzt wurden, liess sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol noch eine weitere Menge des bei 117—118° schmelzenden Ketons XVII sowie ein weiteres bei 100—101° konstant schmelzendes Präparat isolieren, welches bei der Mischprobe mit dem Keton vom Smp. 117—118° bei 80—85° schmolz. Analysiert wurde ein im Hochvakuum 24 Stunden bei 50° getrocknetes Präparat.

3,749 mg Subst. gaben 9,120 mg CO<sub>2</sub> und 2,100 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 66,19 H 6,25% Gef. C 66,39 H 6,27%

Es liegt ein zweites Stereoisomeres der Struktur XVII vor; im UV. zeigt es eine identische Absorption wie das Isomere vom Smp. 117—118°.

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone schmilzt nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 218—219°. Mischprobe mit dem Präparat vom Smp. 242—243° schmolz bei 202—206.

3,628 mg Subst. gaben 7,454 mg CO<sub>2</sub> und 1,527 mg H<sub>2</sub>O

3,292 mg Subst. gaben 0,359 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 720 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,17 H 4,71 N 11,91%  
Gef. , 56,06 , 4,71 , 12,00%

Überführung des 5-Keto-1,2-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-dimethylesters vom Smp. 117—118° (XVII) in 1,2-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (XX). 400 mg Substanz wurden mit einer Mischung von 2 cm<sup>3</sup> Toluol, 0,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure sowie 1 g frisch amalgamiertem Zink 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach 6 Stunden gab man jeweils noch 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu. Darnach wurden die Reduktionsprodukte in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung in üblicher Weise aufgearbeitet und der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand mit 20 cm<sup>3</sup> 2-proz. methanolischer Kalilauge 8 Stunden unter Rückfluss versetzt. Die auf diesem Wege gewonnenen Säuren wurden schliesslich kurz mit 20 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 310 mg dickes, grün fluoreszierendes Öl, welches zur Analyse in einem Kragenkolben im Hochvakuum bei 167—175° (Ölbad) und 0,09 mm destilliert wurde. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,556.

3,702 mg Subst. gaben 9,789 mg CO<sub>2</sub> und 2,252 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 73,02 H 6,13% Gef. C 72,16 H 6,81%

UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei  $270 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,6$ ; Endabsorption bei  $220 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,8$ .

Es liegt die Verbindung XX vor.

Dehydrierung von XX mit Palladium-Kohle zum 1,2-Dimethyl-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (VII). 200 mg Subst. wurden mit 100 mg 10-proz. Palladium-Kohle 2½ Stunden auf  $300^\circ$  erhitzt und das Reaktionsprodukt anschliessend in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Man erhielt so 150 mg zitronengelbes Dehydrierungsprodukt, welches gut mit Petroläther gewaschen und 2mal im Hochvakuum bei  $155^\circ$  Blocktemperatur sublimiert wurde. Hellgelbe, kleine Nadeln vom Smp.  $166$ – $167^\circ$ . Die Mischprobe mit dem von *L. Ruzicka & G. Anner*<sup>1)</sup> aus der Chinovasäure bereiteten Anhydrid  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  vom Smp.  $164,5$ – $165,5^\circ$  schmilzt bei  $165$ – $166^\circ$ .

2,994 mg Subst. gaben 8,143 mg  $\text{CO}_2$  und 1,239 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  Ber. C 74,33 H 4,46% Gef. C 74,22 H 4,64%

UV.-Absorptionsspektrum: scharfes Maximum bei  $244 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,72$ ; zwei kleine Maxima bei  $280 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,7$  und  $292 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,64$ , sowie eine breite Bande bei  $340 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,3$ .

Es liegt die Verbindung VII vor.

In gleicher Weise wie das bei  $117$ – $118^\circ$  schmelzende Präparat des 5-Keto-1,2-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-dimethylesters (XVII) wurde auch das Isomere vom Smp.  $100$ – $101^\circ$  behandelt. Es lieferte in gleicher Ausbeute das bei  $166$ – $167^\circ$  schmelzende aromatische Anhydrid VII.

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

### Zusammenfassung.

Ein von *L. Ruzicka & G. Anner* (l. c.) aus der Chinovasäure bereitetes aromatisches Anhydrid  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  ist mit dem 1,2-Dimethyl-naphthalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid identisch. Zusammen mit den früher beschriebenen Abbaureaktionen folgt daraus für die Chinovasäure, die als eine Disäure des  $\alpha$ -Amyrins bezeichnet werden kann, die fast vollständig gesicherte Konstitutionsformel I.

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

## 26. $\alpha$ -Arabohexose- $\beta$ -naphtyl-osotriazol und p-Bromphenyl-osotriazole einiger Monosaccharide

von **E. Hardegger, H. El Khadem und E. Schreier.**

(20. XII. 50.)

Die Identifizierung der zersetzbaren, mutarotierenden, gelb gefärbten Phenyl-osazone der Zucker — besonders der Monosaccharide — gelingt bekanntlich in einfacher Weise durch ihre Umwandlung in die stabilen, farblosen Phenyl-osotriazole<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *Helv.* **26**, 129 (1943).

<sup>2)</sup> *R. M. Hann & C. S. Hudson*, *Am. Soc.* **66**, 735 (1944) und spätere Arbeiten vgl. auch *E. Hardegger & H. El Khadem*, *Helv.* **30**, 900 (1947).