

245. Zur Kenntnis der Triterpene.

136. Mitteilung¹⁾.Über die Identität des α -Viscols mit β -Amyrin und des β -Viscols mit Lupeol

von Armin Meyer und O. Jeger.

(10. IX. 48.)

Vor mehreren Jahren haben *K. H. Bauer* und *U. Gerloff*²⁾ die neutralen Bestandteile der Mistelblätter (*Viscum album*) untersucht und aus dem Gemisch mehrerer Verbindungen zwei sekundäre, ungesättigte Alkohole der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O$ isoliert. Die Autoren bezeichneten diese Verbindungen als verschieden von den gut bekannten Triterpenen α - und β -Amyrin und Lupeol und benannten sie α - und β -Viscol. Neuerdings haben *D. H. R. Barton* und *E. R. H. Jones*³⁾ ohne experimentelle Untersuchung die Schmelzpunkte und spezifischen Drehungen des α -Viscols und seiner Derivate mit den entsprechenden Verbindungen der β -Amyrinreihe verglichen und sind dabei zur Schlussfolgerung gekommen, dass α -Viscol und β -Amyrin sehr wahrscheinlich identisch seien.

Wir betrachteten es als wünschenswert, die Bearbeitung der Triterpene der Mistel neu aufzunehmen und haben unter Verbesserung der von *K. H. Bauer* und *U. Gerloff* (l. c.) gegebenen Vorschrift die beiden Viscole isoliert. Bei der Untersuchung dieser Verbindungen, wie im experimentellen Teil genau beschrieben ist, zeigte es sich, dass „ α -Viscol“ in Übereinstimmung mit der Voraussage von *D. H. R. Barton* und *E. R. H. Jones*³⁾ mit dem β -Amyrin identisch ist. Ferner haben wir festgestellt, dass in dem „ β -Viscol“ reines Lupeol vorliegt. Darnach schlagen wir vor, die jetzt überflüssigen Bezeichnungen α - und β -Viscol aus der Literatur zu streichen.

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

Experimenteller Teil⁴⁾.

Isolierung des „Viscol“-Gemisches.

Die Extraktion und Trennung von α - und β -„Viscol“ erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *K. H. Bauer* und *U. Gerloff*²⁾. 3260 g Mehl aus den Blättern und kleinen Zweigen der Mistel (*Viscum album*) wurden mit Äther extrahiert und die Säuren durch

¹⁾ 135. Mitt. Helv. **31**, 1815 (1948).

²⁾ Arch. Pharm. **274**, 473 (1936).

³⁾ Soc. **1944**, 659.

⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform-Lösung in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

Sättigen mit Ammoniak aus der ätherischen Lösung gefällt. Nach dem Abdampfen des Äthers und Trocknen erhielt man 180 g Extrakt, der anschließend mit 1500 cm³ 5-proz. äthanolischer Kalilauge 4 Stunden bei Siedehitze verseift wurde. Danach wurde das Gemisch mit Wasser auf das vierfache Volumen verdünnt und mit Petroläther erschöpfend extrahiert, wobei ein Neutralteil von 97 g anfiel, der über eine Säule von 2400 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1-8	8 Liter Petroläther	8,08 g Öl
9-17	9 „ Petroläther-Benzol 3:1 .	0,81 g Öl
18-30	13 „ Petroläther-Benzol 1:1 .	3,00 g Öl
31-37	7 „ Petroläther-Benzol 3:7 .	0,35 g Öl
38-44	7 „ Benzol	1,99 g Öl
45-65	21 „ Benzol-Äther 10:1 . . .	33,28 g Krystalle, Smp. 155-165°
66-77	12 „ Benzol-Äther 10:1 . . .	7,56 g Krystalle, Smp. 153-165°
78-87	10 „ Benzol-Äther 1:1 . . .	8,41 g Krystalle, Smp. 148-163°
88-92	5 „ Benzol-Äther 1:1 . . .	12,76 g Krystalle, Smp. 132-225°
93-100	8 „ Benzol-Äther 1:1 . . .	2,82 g Krystalle, Smp. 193-239°
101-108	8 „ Äther	0,65 g Krystalle, Smp. 125-230°
109-112	4 „ Äther-Methanol 1:1 . . .	9,95 g harzig

Die vereinigten Fraktionen 45-65 (33,28 g) ergaben nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol 15,7 g Krystalle, Smp. 162-165°, welche dem „Rohviscol“ von *K. H. Bauer und U. Gerloff*¹⁾ entsprechen dürften. Das Gemisch der Alkohole liess man über Nacht mit 30 cm³ Benzol, 30 cm³ Pyridin und 30 cm³ Acetanhydrid bei Zimmertemperatur stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 16,49 g Acetatgemisch gewonnen, welches fein pulverisiert bei 187-189° schmolz.

Trennung von α - und β -„Viscol“-acetat.

15 g Acetatgemisch wurden in 3 Portionen von je 5,0 g mit 100 cm³ Essigester (= ca. 20-fache Menge) 2 Minuten bei Zimmertemperatur geschüttelt und rasch abfiltriert. Der in Essigester schwerlösliche Rückstand (5,82 g) schmolz nach Smaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol konstant bei 238-239°, entsprechend den Literaturangaben für „ α -Viscol“-acetat. Mit dem gleich hoch schmelzenden β -Amyrinacetat erhielt man keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 190° sublimiert.

3,728 mg Subst. gaben 11,152 mg CO₂ und 3,689 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,64 „ 11,07%

$[\alpha]_D = +81^\circ$ (c = 1,303)

Es liegt β -Amyrinacetat vor.

Alkalische Verseifung. 500 mg des Acetats wurden 3 Stunden mit 20 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge gekocht, in üblicher Weise aufgearbeitet und 6-mal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Das Verseifungsprodukt schmolz bei 196-198° und gab mit dem gleich hoch schmelzenden β -Amyrin keine Schmelzpunktserniedrigung. Analysiert wurde ein im Hochvakuum sublimiertes Präparat.

¹⁾ Arch. Pharm. 274, 473 (1936).

3,569 mg Subst. gaben 11,002 mg CO₂ und 3,716 mg H₂O

C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,13 „ 11,65%

$[\alpha]_D = +86^\circ$ (c = 1,085)

Benzoat. 280 mg des Alkohols wurden mit 4 cm³ Pyridin und 1 cm³ Benzoylchlorid über Nacht bei Zimmertemperatur benzoiliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Benzoat zum Entfernen von Benzoesäureanhydrid 4 Stunden mit 200 cm³ Wasser gekocht, in üblicher Weise mit Äther ausgeschüttelt und 6-mal aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen danach bei 232–235,5⁰ und sind mit dem gleich hoch schmelzenden β -Amyrin-benzoat nach der Mischprobe identisch. Das Präparat wurde zur Analyse über Nacht im Hochvakuum bei 135⁰ getrocknet.

3,734 mg Subst. gaben 11,462 mg CO₂ und 3,416 mg H₂O

C₃₇H₅₄O₂ Ber. C 83,72 H 10,25%

Gef. „ 83,77 „ 10,24%

$[\alpha]_D = +95^\circ$ (c = 1,470)

Isolierung des „ β -Viscol“-acetats.

Die filtrierten Mutterlaugen aus der Gewinnung des „ α -Viscol“-acetats wurden mit Methanol versetzt, bis eine Trübung auftrat. Nach einigen Stunden konnten 4,38 g Nadeln abfiltriert werden, die bei 191–193⁰ schmolzen. Mit dieser Substanz wurde die beschriebene Trennungsoption weitere 4mal wiederholt, und gleichzeitig zur Verbesserung der Ausbeute die gleiche Operation mit den Mutterlaugen durchgeführt. Danach wurden 930 mg Nadeln erhalten, die bei 194–204⁰ schmolzen. Daraus erhielt man durch 6maliges Umkrystallisieren (4mal aus Essigester-Methanol und 2mal aus Chloroform-Methanol) 350 mg „ β -Viscol“-acetat vom Smp. 211–213⁰. Eine Mischprobe dieser Substanz mit dem gleich hoch schmelzenden Lupeol-acetat ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180⁰ sublimiert.

3,381 mg Subst. gaben 10,154 mg CO₂ und 3,391 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,96 „ 11,22%

$[\alpha]_D = +42^\circ$ (c = 1,072)

Alkalische Verseifung. 310 mg Acetat wurden 3 Stunden mit 15 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge gekocht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach 5maligem Umkrystallisieren aus Methanol-Chloroform erhielt man 28 mg „ β -Viscol“ vom Smp. 212,5–213,5⁰, das nach der Mischprobe mit dem gleich hoch schmelzenden Lupeol identisch ist. Zur Analyse wurde das Präparat bei 180⁰ im Hochvakuum sublimiert.

3,590 mg Subst. gaben 11,099 mg CO₂ und 3,799 mg H₂O

C₃₀H₅₀O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,37 „ 11,84%

$[\alpha]_D = +29^\circ$ (c = 1,088)

Benzoat. 80 mg „ β -Viscol“ wurden mit 2 cm³ Pyridin und 0,5 cm³ Benzoylchlorid über Nacht bei Zimmertemperatur benzoiliert. Nach 5maligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol schmolz das „ β -Viscol“-benzoat bei 267,5–268,5⁰ und gab mit dem gleich hoch schmelzenden Lupeol-benzoat keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,550 mg Subst. gaben 10,872 mg CO₂ und 3,202 mg H₂O

C₃₇H₅₄O₂ Ber. C 83,72 H 10,25%

Gef. „ 83,58 „ 10,09%

$[\alpha]_D = +58^\circ$ (c = 1,058)

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

Zusammenfassung.

Es wurden die in der Literatur beschriebenen, α - und β -Viscol genannten Triterpenalkohole der Mistel (*Viscum album*) genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das „ α -Viscol“ mit β -Amyrin und das „ β -Viscol“ mit Lupeol identisch ist.

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

246. Etudes sur les matières végétales volatiles LXIX¹⁾.

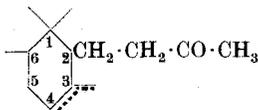
Sur les tétrahydro-irones

par Yves-René Naves.

(11 IX 48)

Il peut exister quatre tétrahydro-irones racémiques que je désignerai suivant l'orientation des substituants en avant ou en arrière du cycle, celui-ci étant supposé plan, en usant d'une nomenclature proposée par Skita²⁾:

2c, 3c, 6c } 2c, 3t, 6c }	correspondant aux cis (2,6), <i>d, l</i> -irones α et γ
2c, 3c, 6t } 2c, 3t, 6t }	correspondant aux trans (2,6), <i>d, l</i> -irones α et γ



J'ai obtenu, par l'hydrogénation ménagée des *d, l*, α -irones regardées comme cis (2,6) et trans (2,6), les dihydro-*d, l*, α -irones correspondantes dont les semicarbazones respectives fondent à 172,5—173° et à 144—144,5° et les dinitro-2,4-phénylhydrazones à 130—131° et à 116—117°³⁾.

Mes constatations antérieures ont posé un problème: celui de la genèse de semicarbazones de tétrahydro-irones apparemment identiques, au pouvoir rotatoire près, à partir d' α -irone d'iris regardée comme cis (2,6) et de trans (2,6), *d, l*, α -irone synthétique⁴⁾.

Par l'hydrogénation au contact de nickel de Raney et après l'oxydation chromique des mélanges de tétrahydro-irois en résultant,

¹⁾ LXVIII^e communication: Helv. **31**, 1427 (1948).

²⁾ Skita, A. **427**, 267 (1921); Cf. Huckel; Danniel, Gross, Naab, A. **502**, 100 (1933); Naves, Perrotet, Helv. **24**, 3 (1941).

³⁾ Helv. **31**, 904, 1103 (1948).

⁴⁾ Helv. **31**, 1105 (1948).