

STERINE UND TRITERPENOIDE—IV¹

DARSTELLUNG VON PARKEOL AUS CYCLOARTENOL²

K. SCHREIBER UND G. OSSKE

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin

(Received 16 March 1964)

Abstract—The triterpene cycloartenol (9 β ,19-cyclo-5 α -lanost-24-ene-3 β -ol, I) has been converted into parkeol (5 α -lanosta-9(11),24-dien-3 β -ol, VI), identical in all respects with the triterpene isolated from seeds of *Butyrospermum parkii*.

DAS aus Pflanzen unterschiedlicher Familienzugehörigkeit und auch aus der Solanacee *Solanum tuberosum* L.³ isolierte Triterpen Cycloartenol besitzt nach Untersuchungen von Barton,⁴ Spring⁵ und Mitarbeitern die Konstitution des 9 β ,19-Cyclo-5 α -lanost-24-en-3 β -ols (I). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Umwandlung von Cycloartenol in das aus Samen von *Butyrospermum parkii* Ktschk. (Sapotaceae) gewonnene^{6,7} tetracyclische Triterpen Parkeol, dem nach Spring und Mitarb.⁷ die Konstitution 5 α -Lanosta-9(11),24-dien-3 β -ol (VI) zukommt. Diese Struktur wurde durch Synthese von Parkeol (VI) aus Lanosterin (5 α -Lanosta-8,24-dien-3 β -ol) gesichert.⁷ Die im folgenden beschriebene Darstellung von VI aus Cycloartenol (I) ist ein weiterer Konstitutionsbeweis für beide Triterpene.

Cycloartenol-acetat (II) wurde in 67-proz. Ausbeute in 24 ξ ,25 ξ -Dibrom-cycloartanol-acetat (III) überführt, das man, in Chloroform gelöst, bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff behandelte. Hierbei kommt es zu einer Öffnung des Cyclopropanringes, wobei 24 ξ ,25 ξ -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -lanost-9(11)-en (IV) sowie geringe Mengen der entsprechenden Δ^7 - und Δ^8 -Isomere entstehen (vgl. die analoge säurekatalysierte Isomerisierung von Cycloartanolacetat^{4,5a}). Die Δ^7 - und Δ^8 -Verbindungen wurden mit Chrom(VI)-oxyd in Benzol-Eisessig bei 40° oxydiert und die Oxydationsprodukte vom unveränderten $\Delta^{9(11)}$ -Lanosten-Derivat IV durch Kristallisation abgetrennt (Ausbeute an IV 38% d. Th.). Bei Oxydation des Gemisches in 90-proz. Essigsäure bei 100°^{5a} liess sich IV in nur geringer Ausbeute erhalten.

¹ III. Mittel.: K. Schreiber und G. Osske, *Experientia* **19**, 69 (1963).

² Teil der Dissertation von G. Osske, Univ. Halle 1963.

³ K. Schreiber und G. Osske, *Kulturpflanze* **10**, 372 (1962); dort weitere Literatur über das Cycloartenol-Vorkommen.

⁴ D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.* 1444 (1951); D. H. R. Barton, J. E. Page und E. W. Warnhoff, *Ebenda* 2715 (1954).

^{5a} H. R. Bentley, J. A. Henry, D. S. Irvine und F. S. Spring, *J. Chem. Soc.* 3673 (1953); ^{5b} J. A. Henry und F. S. Spring, *Chem. & Ind.* 189 (1954); ^{5c} D. S. Irvine, J. A. Henry und F. S. Spring, *J. Chem. Soc.* 1316 (1955).

^{6a} K. H. Bauer und H. Moll, *Fette u. Seifen* **46**, 560 (1939). ^{6b} M. C. Dawson, T. G. Halsall, E. R. H. Jones und P. A. Robins, *J. Chem. Soc.* 586 (1953).

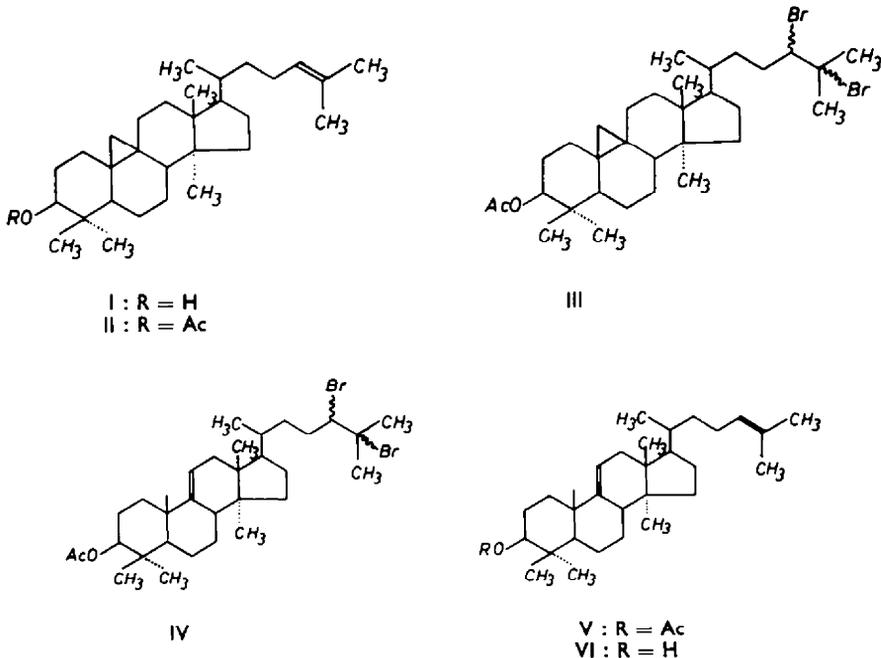
⁷ W. Lawrie, F. S. Spring und H. S. Watson, *Chem. & Ind.* 1458 (1956).

Enthalogenierung mit Zinkstaub-Essigsäure in Äther ergab in 61·5-proz. Ausbeute Parkeolacetat (V), das zu Parkeol (VI) verseift wurde. V und VI erwiesen sich in allen Eigenschaften mit authentischen Proben als identisch (vgl. Tab. 1).

TABELLE 1. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN VON PARKEOL UND DESSEN ACETAT

Dargestellt bzw. isoliert aus	Parkeol (VI)		Parkeol-acetat (V)	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
Cycloartenol (I)	156–157°	+73·6°	160–162°	+87·2°
Lanosterin ⁷	157–158°	+76°	161–162°	+86°
<i>Butyrospermum parkii</i> ^{6a}	164°	—	154°	—
	^{6b} 162–165°	+65°	154–157°	+95°
	⁷ 159·5–160°	+76·8°	159·5–160°	+86°

Herrn Prof. M. Martin-Smith sowie Herrn Dr. W. Lawrie, Glasgow, sind wir für die Überlassung authentischer Proben von Parkeol und Parkeol-acetat sehr verbunden. Herrn Dr. K. Heller, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren sowie Herrn Dr. R. Tümmler, Forschungsinstitut Manfred von Ardenne, Dresden-Weißer Hirsch, für das Molekül-Massenspektrogramm. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach/Obfr., ausgeführt.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheitzisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die spezifischen Drehungen wurden in Chloroform gemessen. Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahlspektrophotometer UR 10 in Nujol aufgenommen. Zur Elementaranalyse wurden

die Proben bei den jeweils angegebenen Temperaturen i. Hochvak. über P_2O_5 -Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

24 ξ ,25 ξ -Dibrom-cycloartanol-acetat (II)^a in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfte man unter Rühren 0.2 ml Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff bis eine schwache Gelbfärbung bestehen blieb. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1-proz. Natriumsulfidlösung und 2 mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man an 20 g Florisil; Elution mit Benzin (Sdp. 70–80°)-Essigester-Benzol 94:1:5; Ausb.: 179 mg (67% d. Th.). Aus Chloroform-Methanol Plättchen vom Schmp. 169–170° und $[\alpha]_D^{18} + 19.8^\circ$ ($c = 1.24$). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. ($C_{32}H_{52}Br_2O_2$ (628.6): Ber. C, 61.14; H, 8.33; Br, 25.42; Gef. C, 61.40; H, 8.10; Br, 24.49%).

24 ξ ,25 ξ -Dibrom-3 β -acetoxy-5 α -lanost-9(11)-en (IV). Durch eine Lösung von 800 mg III in 80 ml Chloroform wurde bei Raumtemp. 30 Min. ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom geleitet. Anschließend engte man i. Vak. ein und trocknete über Kaliumhydroxyd. Der Rückstand (732 mg) wurde in 37 ml Benzol und 37 ml Essigsäure gelöst und bei 40° mit 110 mg Chrom(VI)-oxyd, suspendiert in 74 ml Essigsäure, versetzt. Man rührte 4 Stdn. bei 40° und goss dann in 60 ml Wasser. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. fielen 690 mg aus. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol 281 mg (38% d. Th.) IV vom Schmp. 192–193° und $[\alpha]_D^{18} + 55.1^\circ$ ($c = 1.04$). Zur Analyse wurde bei 50° getrocknet. ($C_{32}H_{52}Br_2O_2$ (628.6): Ber. C, 61.14; H, 8.33; Br, 25.42; Gef. C, 61.09; H, 8.06; Br, 25.34%).

Parkeol-acetat (3 β -acetoxy-5 α -lanosta-9(11),24-dien, (V). 245 mg IV wurden in 30 ml Äther gelöst mit 400 mg Zinkstaub und 3 Tropfen Eisessig 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde filtriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne eingengt. Chromatographie an Florisil (Elution mit Benzin (Sdp. 70–80°)-Essigester-Benzol 94:1:5) ergab 112.4 mg V (61.5% d. Th.), aus Chloroform-Methanol Plättchen vom Schmp. 160–162° und $[\alpha]_D^{18} + 87.2^\circ$ ($c = 1.08$); nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit authent. Parkeol-acetat (Lit.-Werte vgl. Tab. 1). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. ($C_{32}H_{52}O_2$ (468.8): Ber. C, 81.99; H, 11.18; Gef. C, 81.38; H, 11.27%).

Parkeol (5 α -Lanosta-9(11),24-dien-3 β -ol, (VI). 90 mg V wurden mit 1.5 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Methanol und 50 ml Benzol 2 Stdn. in der Siedehitze verseift. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an Florisil (Elution mit Benzin (Sdp. 70–80°)-Essigester-Benzol 85:10:5) ergaben 60 mg VI (73% d. Th.), nach Umkristallisation aus Methanol sowie Äther-Methanol Nadeln vom Schmp. 156–157° und $[\alpha]_D^{23} + 73.6^\circ$ ($c = 0.91$); in allen Eigenschaften (Misch-Schmp., IR-Spektrum, Dünnschichtchromatogramm^b) identisch mit authent. Parkeol (Lit.-Werte vgl. Tab. 1). Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. ($C_{30}H_{50}O$ (426.7): Ber. C, 84.43; H, 11.81; Gef. C, 83.96; H, 11.78%). Das Molekül-Massenspektrum (negative Ionisierung, $T_v = 100^\circ$)^a zeigte einen Hauptpeak bei 425 (= M – 1).

^a Vgl. K. Schreiber, O. Aurich und G. Osske, *J. Chromat.* **12**, 63 (1963).

^b Vgl. M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmeler und K. Schreiber, *Experientia* **19**, 178 (1963).