

Prom. Nr. 2649

Oxydations- und Umlagerungsreaktionen im Ring C der Ursol- und Oleanolsäure

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

HEINRICH BOSSHARD

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka
Korreferent: Herr Prof. Dr. O. Jeger

Juris-Verlag Zürich
1957

ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Teil der Promotionsarbeit wurden Umsetzungen im Ring C der Ursolsäure (I) und Oleanolsäure (XV) besprochen, die in beiden Reihen zu zwei Paaren isomerer δ und γ -Lactone führten (III und V, bzw. XIX und XXIII).

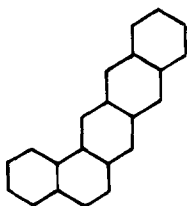
Die γ -Lactone sind ohne Umlagerung des Ringsystems, die δ -Lactone unter 1,2-Wanderung der Methylgruppe C-27 von C-14 nach C-13 entstanden.

Das aus Ursolsäure erhaltene δ -Lacton (III) lieferte bei der energischen, alkalischen Hydrolyse unter Umlagerung seines Gerüsts eine Säure (VI), die durch ein homoannulares Dienon-System und durch ein Perhydro-Isopentaphen-Gerüst gekennzeichnet ist.

Mit dieser Säure wurden verschiedene Versuche ausgeführt, welche für die angenommene Struktur beweisend sind. Insbesondere ist es gelungen, beim oxydativen Abbau das bekannte, bicyclische Acetoxy-keton (XXXIV) zu erhalten.

Das aus Oleanolsäure erhaltene δ -Lacton XIX gab bei der energischen, alkalischen Hydrolyse ein Verseifungsprodukt, welches noch das unveränderte Kohlenstoff-Gerüst seines Ausgangsmaterials besitzt.

Das abweichende Verhalten der beiden Lacton III und XIX bei der energischen Hydrolyse wird zu erklären versucht.



Perhydro-Isopentaphen