

Die Bildung des Ringes E in der Biosynthese von α - und β -Amyrin

Doctoral Thesis

Author(s):

Brunner, Hans Georg

Publication date:

1976

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091179>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH 5859

**Die Bildung des Ringes E in der
Biosynthese von α - und β -Amyrin**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HANS GEORG BRUNNER
dipl. Chem. ETH
geboren am 29. Dezember 1947
von Uster (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. D. Arigoni, Referent
PD Dr. H. Gerlach, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

ZUSAMMENFASSUNG

Im Anschluss an Arbeiten von R. Giger [28] konnte durch den Einbau von ^{14}C -indizierten Proben von Mevalonsäure in *P. sativum* und einen nachträglichen Abbau des so erhaltenen α -Amyrins gezeigt werden, dass das C-19 dieser Verbindung aus dem C-4 des Vorläufers, und das C-29 aus dem C-6 stammen. Dieser Befund ist im Einklang mit den Voraussagen des stereochemischen Biogeneseschemas von L. Ruzicka und Mitarbeitern.

Die drei aus der Cyclisation von 30-nor-Squalenepoxid zu erwartenden Produkte 29-nor- β -Amyrin 50, 30-nor- α -Amyrin 51 und 30-nor- β -Amyrin 52 sind partialsynthetisch aus Glycyrrhetinsäure hergestellt worden.

Eigens für diesen Zweck hergestellte Proben von E- und Z-30-nor-Squalenepoxid erwiesen sich als gute Substrate für die Cyclasen aus *P. sativum*. Die Analyse der jeweils gebildeten Produkte belegt auf unabhängige Art die Abstammung der 4 Methylgruppen in Stellung 19 und 20 der beiden Amyrine und somit den stereochemischen Verlauf der Bildung von Ring E in diesen Verbindungen. Die Verteilung der erhaltenen Cyclisationsprodukte bildet eine überzeugende, wenn auch indirekte Stütze dafür, dass die Bildung der zwei isomeren Amyrine in *P. sativum* an verschiedenen Enzymoberflächen stattfindet.

Anhand verschiedener Experimente konnte gezeigt werden, dass die Epoxidierung von α -Amyrinacetat mit Ozon lediglich die 12,13-Oxidverbindung lieferte. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus β -Amyrinacetat ein Gemisch der beiden möglichen 12,13-Epoxide, während die Behandlung mit Persäure zu einem einheitlichen Produkt führte, für welches die 12,13 α -Lage der Oxido-Gruppe bewiesen werden konnte.

Die früher von anderen Autoren beschriebene Reduktion der Epoxide von α - und β -Amyrin mit Lithium in Aethylamin ist einer experimentellen Prüfung unterzogen worden. Die einwandfreie Identifikation der dabei entstandenen Produkte hat zu einer Revision der früheren Deutung geführt.