

Beiträge zur Kenntnis des α - und β -Amyrins

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Heinrich Schellenberg
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Russikon (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka.
Korreferent: Herr Prof. Dr. T. Reichstein.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden als Beiträge zur Kenntnis des α - und β -Amyrins folgende Versuche ausgeführt:

1. Die Dehydrierung mit Selen einer grösseren Menge eines reinen Gemisches von α - und β -Amyrin.

Als wesentliches neuartiges Dehydrierungsprodukt konnte ein homologes Oxy-picen isoliert werden, das sich mit dem später synthetisch hergestellten 1,8-Dimethyl-2-oxy-picen identisch erwies.

2. Die Dehydrierung mit Selen des β -Amyrens vom Smp. 162—163°, das durch Behandlung des reinen β -Amyronsemicarbazons mit Natriumäthylat hergestellt wurde.

Aus dem Dehydrierungsgemisch konnten 2,7-Dimethyl-naphthalin, Agathalin, Sapotalin und das 1,8-Dimethyl-picen vom Smp. 306° isoliert werden. Letzteres war bemerkenswerterweise identisch mit dem gleichen homologen Picen vom Smp. 306°, das aus Amyrin und den anderen pentacyclischen Triterpenen entstanden war, und das allgemein als ein Trimethyl-picen angesehen wurde. Das 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin konnte nicht einmal spurenweise erhalten werden, sodass die Annahme, dass die Entstehung des Tetramethyl-naphthalins durch eine Wanderung im Ringe A zu erklären sei, eine erste Stütze fand.

3. Die Dehydrierung mit Selen des Methyl-amyrins, das durch Umsetzung des α -Amyrons mit Methylmagnesiumjodid erhalten wurde.

Neben Sapotalin entstanden in gleich guter Ausbeute das Tetramethyl-naphthalin und ein Trimethylpicen vom Smp. 308—310°, das noch nicht einwandfrei gereinigt werden konnte. Durch diese Operation konnte die Entstehung aller Dehydrierungsprodukte ausgeschlossen werden, die ohne Wanderung des einen Methyls im Ringe A entstehen könnten.

4. Die Dehydrierung mit Selen eines Amyrilengemisches.

Es konnten das Dimethyl-naphthalin und das Sapotalin gefasst werden, aber kein einheitliches Picen und kein Agathalin, da beim Wasserretzug aus den Amyrinen mittels Phosphorpentachlorid im Ringe A Retropinakolinumlagerungen und Ringverengerungen zu erwarten sind.

5. Die Ueberführung von Oleanolsäure in β -Amyrin und Erythrodiol.

Es gelang, die Carboxylgruppe der Oleanolsäure in die Methylgruppe bzw. Alkoholgruppe zu verwandeln. Zunächst wurde das Säurechlorid hergestellt und dieses nach der R o s e n m u n d'schen Methode zum Aldehyd reduziert. Erhitzen des Semicarbazons dieses Aldehyds mit Natriumäthylat lieferte dann ein Gemisch von β -Amyrin und Erythrodiol, die durch Adsorption an Aluminiumoxyd und fraktionierte Elution getrennt werden konnten.

6. Die katalytische Hydrierung von Keto- α -amyrin und seines Acetates.

Die Carbonylgruppe des Keto- α -amyrins bzw. seines Acetates liess sich dabei bis zur CH_2 -Stufe zurückhydrieren.
