

Isolation from Birch Wood of an Aliphatic Oligoterpene Alcohol, a Methyl Ester of a Hydroxy-triterpene Carboxylic Acid and a Triterpene Alcohol

BENGT O. LINDGREN

Träkemiska avdelningen, Svenska Träforskningsinstitutet, Stockholm Ö, Sweden

Birch wood (*Betula verrucosa*) extracts have been found to contain fatty acid esters of a group of isoprenoic alcohols, the amount of these esters being about 0.25 % based on the weight of the wood.

The alcohol present as the major constituent was isolated as an oil $[\alpha]_D + 0$

are of both types. The largest fragment in the mass spectrum of the acetate has mass number 543 ± 5 , which corresponds to $n = 8$ in the formula (I) assuming that this fragment is formed from the molecular ion with the exclusion of CH_3COOH (the theoretical value is 544).

Another alcohol was isolated as a waxy material, $[\alpha]_D + 29^\circ$ (CHCl_3). The NMR spectrum had sharp peaks at 0.78, 0.88, 0.95, 1.07, and 3.67 ppm indicating that the compound was a triterpene. The presence of a carboxymethyl group was evident both from the peak at 3.67 ppm in the NMR spectrum and a maximum at 1740 cm^{-1} in the IR spectrum. As the triterpene had not been saponified during the alkaline hydrolysis involved in the isolation, the carboxymethyl group must be very stable, as for example, the carboxymethyl group in methyl betulinate.

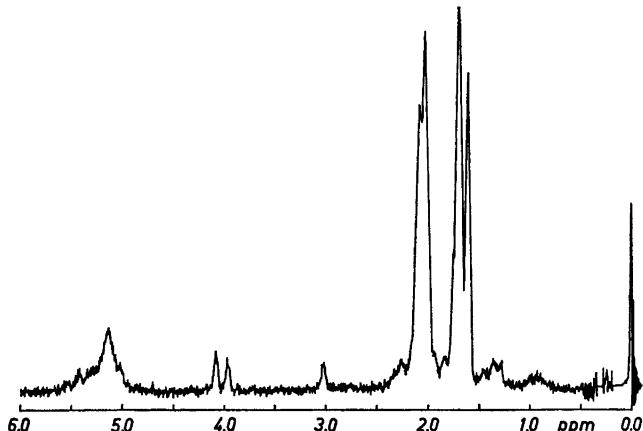
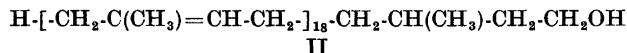
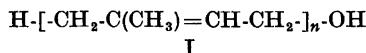


Fig. 1. NMR spectrum of the aliphatic oligoterpene alcohol. Carbon tetrachloride solution. 60 Mc.

(CHCl_3). The NMR (Fig. 1) and the IR spectra relate the alcohol to the aliphatic terpenes solanesol¹ (I, $n = 9$, all-trans double bonds) and dolichol² (II, mainly cis). The NMR spectrum shows that it contains 8 isoprene units either partly or wholly as in (I), and that the double bonds

A further alcohol was isolated, m.p. $164 - 6^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D + 11^\circ$ (CHCl_3) which gave elemental analyses corresponding to the formula $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$. The NMR spectrum showed sharp peaks at 0.55, 0.83, 0.91, 0.99, 1.03, 1.15, 1.52, and 1.65 ppm again indicating a triterpene.



A small part of the alcohols present were sterols.

- Rowland, R. L., Latimer, P. H. and Giles, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 4680.
 - Burgos, J., Hemming, F. W., Pennock, J. F. and Morton, R. A. *Biochem. J.* **88** (1963) 470.

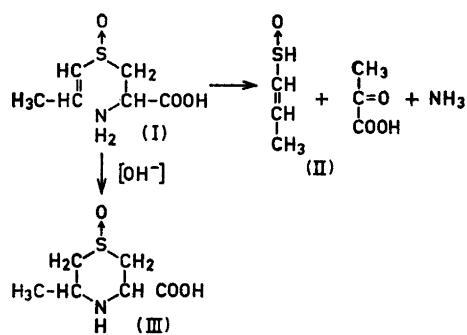
Received April 10, 1964.

S-Vinyl-cystein-S-oxyd, Vorstufe einer neuen tränentreibenden Substanz, Vinylsulfensäure

ERICH DÄBRITZ* und
ARTTURI I. VIRTANEN

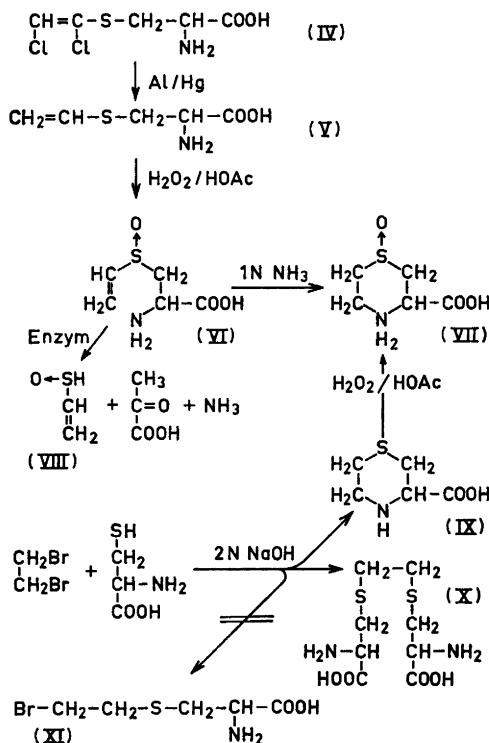
*Biochemisches Forschungsinstitut,
Helsinki, Finnland*

Vor einigen Jahren wurde in diesem Laboratorium aus Küchenzwiebel (*Allium cepa*) ein Thiazanderivat, 3-Methyl-1,4-thiazan-5-carboxyl-1-oxyd (Cycloalliin) (III)¹⁻⁴ und später der Präcursor der tränentreibenden Substanz, S-Propenyl-L-cystein-S-oxyd (I)⁵ isoliert. Durch enzymatische Spaltung von (I) entsteht Propenylsulfensäure (II), die tränenerzeugende Substanz der Zwiebel.^{6,7} (I) ist auch die Vorstufe von Cycloalliin, das in schwach alkalischer Lösung durch Cyclisierung aus (I) entsteht. Der Hauptanteil von (I) kommt in der Zwiebel als γ -Glutamylpeptid vor.⁸



Eine dem Cycloallin homologe Verbindung („Apocycloallin“) (VII) beschrieben kürzlich japanische Wissenschaftler,⁹ die diese Substanz aus Braunalgen, *Undaria pinnatifida*, isoliert hatten,¹⁰ nachdem sie ein anderer Arbeitskreis in der Rotalge *Chondria crassicaulis* aufgefunden hatte.^{11,12}

Die naheliegende Vermutung, dass der aus den Algen durch Anreicherung an Austauscherharz und Eluierung mit 2 N NH₃, gewonnenen Ringverbindung (VII) ebenfalls eine entsprechende lineare Vorstufe, S-Vinyl-cystein-S-oxyd (VI), mit den gleichen Eigenschaften wie (I) zugrundeliegt, wurde von uns durch Synthesen bestätigt.



Zunächst wurde aus S-(1,2-Dichlorvinyl)-cystein (IV)¹³ durch Reduktion mit Aluminiumamalgam das Polymerisationsemp-

* Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.