

Méthyl-6-tridécanone-8-dioate d'éthyle. 50 gr. d'ester cétonique éthénique, 100 cm³ d'acide acétique à 90% et 4 gr. de Pt(O₂) *Adams* usagé ont été agités à 60° dans l'hydrogène. Il a été absorbé en 120 min. 3905 cm³ H₂ (20°; 732 mm.; théorique 3815 cm³), dont 50% en 17 min.; 75% en 35 min. et 90% en 57 min.

Eb. 183—184°/2,2 mm.; $d_4^{20} = 1,0039$; $n_D^{20} = 1,44988$; $n_D^{20} = 1,45224$;
 $n_F^{20} = 1,45796$; $(n_F - n_D) \times 10^4 = 80,8$; $\delta = 80,5$; $RM_D = 88,30$ (calculée = 88,64).

C ₁₈ H ₃₂ O ₅	Calculé C 65,88	H 9,80%	I.CO 165,5
(328,436)	Trouvé „ 65,70	„ 9,68%	„ 158,8

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie, S. A., Vernier-Genève.

32. Etudes sur les matières végétales volatiles LIX.¹⁾

Cyclisation de l'acide α, α, β -triméthylsubérique en triméthyl-1, 1, 2-cycloheptanone-7

par Yves-René Naves.

(8 VIII 46)²⁾

Après avoir effectué la synthèse de l'acide α, α, β -triméthylsubérique par les procédés décrits précédemment¹⁾, j'ai cyclisé cet acide par l'intermédiaire de plusieurs de ses sels en triméthyl-1, 1, 2-cycloheptanone-7. Cette opération a été mentionnée et sommairement décrite dans les brevets de la Maison *Naef & Cie*, datant de 1931 et 1932³⁾. La présente communication précise les rendements atteints et décrit la cétone et plusieurs de ses dérivés immédiats.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*. Les F. sont corrigés.

Cyclisation de l'acide α, α, β -triméthylsubérique. L'acide, cristallisé dans l'acétate d'éthyle et fondant à 69,5—70°, a été transformé en sel de sodium, puis, par la réaction des nitrates en solution aqueuse, en sels des métaux lourds. Ces sels, lavés par de l'alcool dilué à 50%, ont été séchés à 60—80° sous pression réduite et finement pulvérisés.

La pyrogénéation a été effectuée dans une fiole de silice, sous 35 à 40 mm. de pression. La température la plus favorable a été, dans tous les cas, de 370 à 380°. Les rendements par rapport à l'acide mis en œuvre, ont été les suivants:

sel de thorium	53% théorique
sel de cérium	48%
sel d'yttrium	51%
sel d'uranyle	46%

¹⁾ LVIII^e communication, *Helv.* **31**, 151 (1948).

²⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, la Maison *L. Givaudan & Cie, S. A.*, le 18 décembre 1947.

³⁾ Brevet suisse 163.533 (1931); D.R.P. 580.713 (1932).

Triméthyl-1, 1, 2-cycloheptanone-7. La cétone est un liquide incolore à odeur menthée et camphrée désagréable.

Eb. $90^{\circ}/14$ mm.; $d_4^{20} = 0,9211$; $n_D^{20} = 1,45963$; $n_D^{20} = 1,46223$; $n_F^{20} = 1,46852$;

$(n_F - n_C) \times 10^4 = 88,9$; $\delta = 91,4$; $RM_D = 46,06$ (calculée = 46,19).

$C_{10}H_{18}O$ (154,144) Calculé C 77,85 H 11,77%

 Trouvé „ 77,99 „ 11,73%

Semicarbazone. Elle précipite aisément par le mélange des réactifs. Recristallisée dans l'alcool méthylique à 70%, elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline légère, F. $172-172,5^{\circ}$.

$C_{11}H_{21}ON_3$ (211,192) Calculé C 62,50 H 10,02 N 19,90%

 Trouvé „ 62,50 „ 9,79 „ 19,77%

Phényl-4-semicarbazone. Recristallisée dans l'alcool 95%, elle se présente sous la forme de feuillets nacrés, F. $152-152,5^{\circ}$.

$C_{17}H_{25}ON_3$ (287,224) Calculé C 71,03 H 8,77 N 14,63%

 Trouvé „ 71,15 „ 8,79 „ 14,67%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. Recristallisée dans l'alcool méthylique, elle est en aiguilles rouge orangé vif, F. $162-162,5^{\circ}$.

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ (334,208) Calculé C 57,45 H 6,63 N 16,77%

 Trouvé „ 57,38 „ 6,69 „ 16,95%

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie, S. A., Vernier-Genève.

33. Zur Kenntnis der Triterpene.

123. Mitteilung¹⁾.

Über das $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30)

von O. Jeger und W. Hofer.

(19. XII. 47.)

Der bisher unbekannte Triterpenalkohol $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30) (VII) liess sich auf einfachem Wege aus Glycyrrhetinsäure (I)²⁾ herstellen. Der schon früher beschriebene, bei der katalytischen Hydrierung des Methylesters Ia entstehende 11-Desoxo-glycyrrhetinsäuremethylester (II)³⁾ wurde von uns mit Chromsäure zum $\Delta^{12,13}$ -Oleanenon-(2)-säure-(30)-methylester (III) oxydiert. Die Keto-Gruppe des neuen Oxydationsproduktes wurde durch Reduktion nach Wolff-Kishner entfernt und gleichzeitig die Carbomethoxy-Gruppe verseift. Durch Kochen der so erhaltenen Säure IV mit Thionylchlorid entstand das in reiner Form nicht isolierte Säurechlorid V, welches beim Erwärmen mit Benzylmercaptan-Pyridin in den krystallinen $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-thiol-

¹⁾ 122. Mitt. Helv. **31**, 139 (1948).

²⁾ L. Ruzicka, M. Furter und H. Leuenberger, Helv. **20**, 312 (1937).

³⁾ L. Ruzicka, H. Leuenberger und H. Schellenberg, Helv. **20**, 1271 (1937).