

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

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

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

$C_{11}H_{21}ON_3$  (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°.

$C_{17}H_{25}ON_3$  (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°.

$C_{16}H_{22}O_4N_4$  (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. Mitteilung<sup>1)</sup>.

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

von O. Jeger und W. Hofer.

(19. XII. 47.)

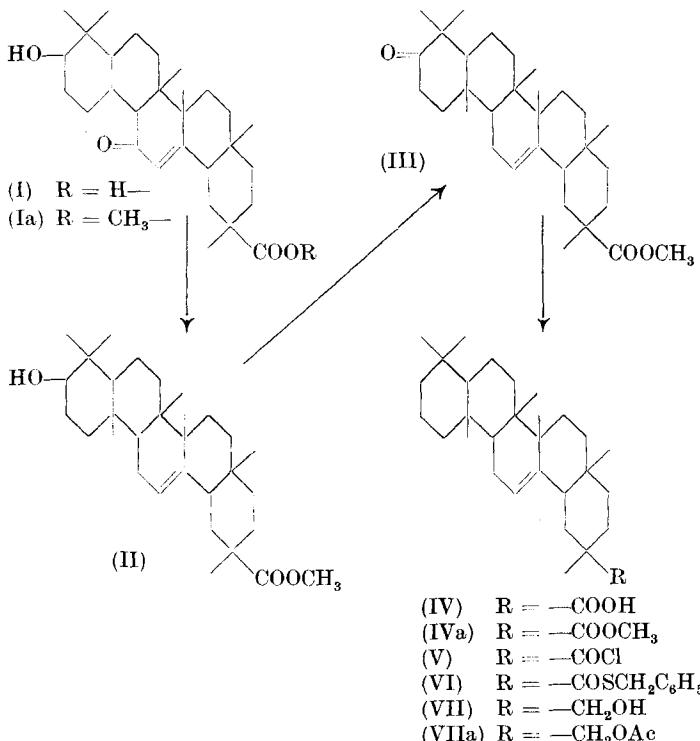
Der bisher unbekannte Triterpenalkohol  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30) (VII) liess sich auf einfachem Wege aus Glycyrrhetinsäure (I)<sup>2)</sup> herstellen. Der schon früher beschriebene, bei der katalytischen Hydrierung des Methylesters Ia entstehende 11-Desoxo-glycyrrhetinsäure-methylester (II)<sup>3)</sup> wurde von uns mit Chromsäure zum  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(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-

<sup>1)</sup> 122. Mitt. Helv. **31**, 139 (1948).

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

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

säure-(30)-benzylester (VI) überging. Die letztere Verbindung liess sich nach einer früher<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Methode durch reduktive Entschwefelung mit *Raney-Nickel* in den gesuchten Alkohol  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30) (VII) überführen, der durch die Bildung des Acetats VIIa näher charakterisiert wurde.



Dieser künstliche Triterpenalkohol wurde für Vergleichszwecke hergestellt.

Der *Rockefeller-Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(2)-säure-(30)-methylester (III).

2,5 g Desoxy-glycyrrhetinsäure-methylester<sup>3)</sup> (II) werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und innert 50 Minuten mit einer Lösung von 0,5 g Chromtrioxyd in 20 cm<sup>3</sup> 95-proz. Essigsäure versetzt. Das aus Chloroform-Methanol umkristallisierte Oxydationsprodukt

<sup>1)</sup> V. Prelog, J. Norymberski und O. Jeger, Helv. **29**, 360 (1946); O. Jeger, J. Norymberski, S. Szpilfogel und V. Prelog, Helv. **29**, 684 (1946).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden im evakuierten Röhrchen bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

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

schmilzt bei 190°. Das Analysenpräparat wurde 40 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,708 mg Subst. gaben 10,755 mg CO<sub>2</sub> und 3,540 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{48}O_3$  Ber. C 79,43 H 10,30%  
 Gef. „ 79,15 „ 10,68%  
 $[\alpha]_D = +143^\circ$  (c = 1,47)

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-säure-(30)-methylester (IVa).

1 g Keto-ester (III) wird mit 3 g Hydrazin-hydrat und 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natrium-äthylat im Einschlusserohr über Nacht auf 200° erhitzt. Das auf übliche Weise gewonnene Reaktionsprodukt wurde mit Diazomethan verestert und in Benzollösung durch Aluminiumoxyd filtriert. Aus Chloroform-Methanol erhält man scharf bei 189° schmelzende Krystalle. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 175° Blocktemperatur sublimiert.

3,640 mg Subst. gaben 10,909 mg CO<sub>2</sub> und 3,571 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{31}H_{50}O_2$  Ber. C 81,88 H 11,08%  
 Gef. „ 81,79 „ 10,98%  
 $[\alpha]_D = +135^\circ$  (c = 1,03)

Verseifung. 100 mg des obigen Esters werden durch Erhitzen mit 10-proz. Natriumäthylat-Lösung auf 200° verseift. Aus Chloroform-Methanol erhält man ein bei 321° schmelzendes Präparat, das zur Analyse im Hochvakuum 45 Stunden bei 100° getrocknet wurde.

3,645 mg Subst. gaben 10,898 mg CO<sub>2</sub> und 3,538 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{48}O_2$  Ber. C 81,76 H 10,98%  
 Gef. „ 81,59 „ 10,87%  
 $[\alpha]_D = +130^\circ$  (c = 1,06)

Es liegt die  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-säure-(30) (IV) vor.

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-thiolsäure-(30)-benzylester (VI).

4,5 g  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-säure-(30) werden in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol gelöst und mit 25 g Thionylchlorid während 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Säurechlorid wird mit 20 cm<sup>3</sup> Benzylmercaptan und 100 cm<sup>3</sup> Pyridin versetzt und während 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 10-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur wird aufgearbeitet und der Ester aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Das in Nadeln vom Smp. 150° krystallisierende Analysenpräparat wurde im Hochvakuum 80 Stunden bei 70° getrocknet.

3,687 mg Subst. gaben 10,936 mg CO<sub>2</sub> und 3,289 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{37}H_{54}OS$  Ber. C 81,26 H 9,95%  
 Gef. „ 80,94 „ 9,98%  
 $[\alpha]_D = +137^\circ$  (c = 1,60)

$\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30) (VII).

3,2 g des Thioesters VI werden mit *Raney*-Nickel (hergestellt aus 30 g Aluminium-Nickel-Legierung) in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 17 Stunden wird die Mischung noch 30 Minuten am Rückfluss gekocht, die Lösung vom Nickel abfiltriert und eingedampft. Aus Chloroform-Methanol erhält man 2,3 g Blättchen vom Smp. 178°, die zur Analyse im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert wurden.

3,690 mg Subst. gaben 11,341 mg CO<sub>2</sub> und 3,877 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{50}O$  Ber. C 84,44 H 11,81%  
 Gef. „ 83,87 „ 11,76%  
 $[\alpha]_D = +84^\circ$  (c = 0,89)

Acetat. 50 mg des Alkohols VII werden mit einem Tropfen Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 1 Stunde auf 90° erwärmt. Aus Chloroform-Methanol gewinnt man Nadeln vom Smp. 138°. Das Analysenpräparat wurde vor dem Verbrennen im Hochvakuum geschmolzen.

3,510 mg Subst. gaben 10,532 mg CO<sub>2</sub> und 3,499 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,89 „ 11,15%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +105° (c = 1,21)

Es liegt das  $\Delta^{12,13}$ -Oleanen-ol-(30)-acetat VIIa vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

### 34. Veilchenriechstoffe.

22. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Über den Abbau von Dihydro-iron und Dihydro-iran

von L. Ruzicka und C. F. Seidel.

(19. XII. 47.)

Iron sollte durch partielle Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysator ähnlich wie  $\alpha$ -Jonon<sup>2)</sup> in das in der Seitenkette gesättigte Dihydro-keton C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O übergeführt werden können. Da das natürliche Iron aus einem Gemisch von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Form (I und II) besteht<sup>3)</sup>, müssten im Dihydroprodukt die beiden entsprechenden Verbindungen (III und IV) vorhanden sein.

Bei der partiellen katalytischen Reduktion des  $\alpha$ -Jonons einerseits und des Irons andererseits zeigt sich insofern ein Unterschied, als sich im ersten Falle als Nebenprodukt nur etwas Dihydro- $\alpha$ -jonol bildet, im zweiten aber neben Dihydro-iron (III und IV) und Dihydro-iron (V und VI) stets erhebliche Mengen Tetrahydro-iron (VII) und Tetrahydro-iron (VIII) entstehen. Dies ist offenbar dadurch bedingt, dass die Weiterreduktion an der semicyclischen Doppelbindung des Dihydro- $\gamma$ -irons (III) leichter erfolgt als an der Ringdoppelbindung des Dihydro- $\alpha$ -jonons (und daher auch des Dihydro- $\alpha$ -irons IV). Die bei der Hydrierung entstandenen Alkohole können durch Chromsäure zu den Ketonen zurückoxydiert werden. Das Tetrahydro-iron lässt sich auf Grund der Schwerlöslichkeit des Semicarbazons in Alkohol vom Gemisch der Dihydroketone abtrennen.

<sup>1)</sup> 21. Mitt. Helv. **31**, 134 (1948).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, Helv. **2**, 352 (1919); J. Kandel, A. Ch. **11**, 73 (1939).

<sup>3)</sup> L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. **30**, 1807 (1947).