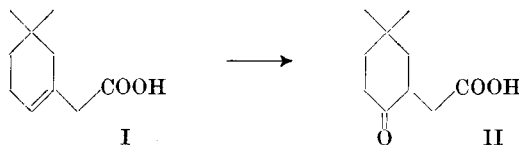


236. Synthese der 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3), eines Abbauproduktes der Allo-cyclogeraniumsäure

von G. Tschudi¹⁾ und H. Schinz.

(2. IX. 50.)

Beim Abbau der sog. „Allo-cyclogeraniumsäure“ über das Epoxyd hatten *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*²⁾ eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten, für welche die Konstitution der 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3) (II) wahrscheinlich schien. Daraus würde sich für die Allo-cyclogeraniumsäure die Struktur I ergeben³⁾. Die Richtigkeit der Formel II für das Abbauprodukt konnte nun durch Synthese bewiesen werden.



1. Weg.

Aus β, β -Dimethylglutarsäure (III) stellte man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei -15° das Dicarbonsäure-dichlorid IV her. Diese wurde nach dem Aufbauverfahren von *F. Arndt & B. Eistert*⁴⁾ über das Diazoketon V direkt⁵⁾ in den γ, γ -Dimethylpimelinsäureester (VI) verwandelt. Durch Kondensation nach *Dieckmann* erhielt man daraus den 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäureester (VII). Das Natriumenolat dieses β -Ketoesters ergab beim Erhitzen mit Bromessigsäure-methylester den Ketodicarbonsäureester VIII. Beim Kochen des letztern mit konz. Salzsäure entstand unter Verseifung und Decarboxylierung in schlechter Ausbeute die 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3) (II), welche mit der beim Abbau der Allo-cyclogeraniumsäure erhaltenen Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ identisch war; die Semicarbazone der beiden Verbindungen zeigten den gleichen Smp. 211° ⁶⁾ und gaben bei der Mischprobe keine Erniedrigung desselben.

¹⁾ Vgl. Diss. G. Tschudi, ETH., 1950.

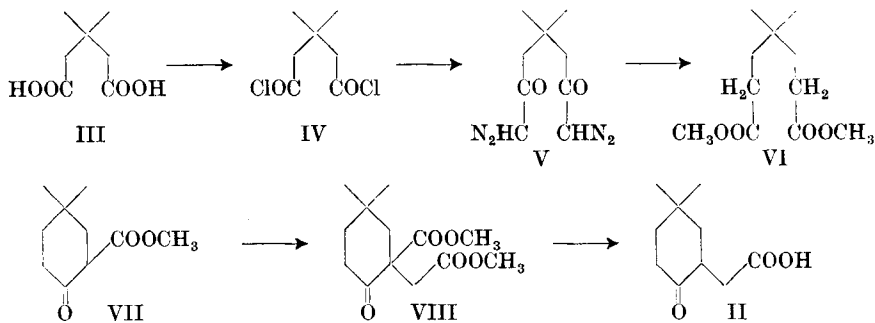
²⁾ Helv. **33**, 1040 (1950).

³⁾ Formulierung der verschiedenen Abbaustufen, l. c. 1043.

⁴⁾ B. **68**, 200 (1935).

⁵⁾ B. Eistert, Z. angew. Ch. **54**, 124 (1941).

⁶⁾ Der von *Ch. A. Vodoz & H. Schinz* gefundene Schmelzpunkt von 214 – 215° ist auf schnelleres Erhitzen zurückzuführen.



Zur Darstellung der γ,γ -Dimethyl-pimelinsäure wurden noch zwei Varianten geprüft:

1. β,β -Dimethyl-glutarsäurediäthylester wurde nach *Bouveault-Blanc* reduziert, das erhaltene Diol ins Dichlorid verwandelt¹⁾ und dieses mit Kaliumcyanid zum Dinitril der γ,γ -Dimethyl-pimelinsäure umgesetzt. Alle 3 Stufen ergaben schlechte Ausbeuten.

2. α,α -Dimethyl- β -oxy-propionaldehyd²⁾ wurde mit Wasserstoff in Gegenwart von *Raney*-Nickel zum 2,2-Dimethyl-propylenglykol-(1,3) reduziert. Das entsprechende Dibromid³⁾ hätte durch Malonestersynthese γ,γ -Dimethyl-pimelinsäure liefern sollen. Die letztere Reaktion verlief aber wegen der durch die α -ständige Dimethylgruppe bewirkten Hinderung unbefriedigend.

2. Weg.

Da sich der erste Weg zur Gewinnung grösserer Mengen der Ketosäure II nicht eignete, wurde eine zweite Synthese ausgearbeitet.

Nach *H. A. Bruson & T. W. Riener*⁴⁾ reagieren Aldehyde, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe ein freies Wasserstoffatom tragen und die gegen Aldolkondensation relativ beständig sind, in Gegenwart katalytischer Mengen einer starken Base mit Acrylonitril zum Cyanoäthylierungsprodukt. Nach diesen Autoren eignen sich dazu am besten α -dialkylierte Aldehyde, mit Ausnahme von Isobutyraldehyd, welcher mit Acrylonitril vorwiegend komplexe höhere Cyanoäthylierungsprodukte liefert⁵⁾. Durch Innehaltung bestimmter Bedingungen konnten wir auch beim Isobutyraldehyd normale Cyanoäthylierung zur Verbindung IX erreichen: es wurde nur ein Drittel des Aldehyds von Anfang an mit dem Katalysator in Berührung gebracht und der Rest — unter sorgfältiger Kontrolle der Temperatur von 50—55° — gleichzeitig mit dem Acrylonitril eingetropft.

¹⁾ *R. F. Miller & R. Adams*, *Am. Soc.* **58**, 789 (1936).

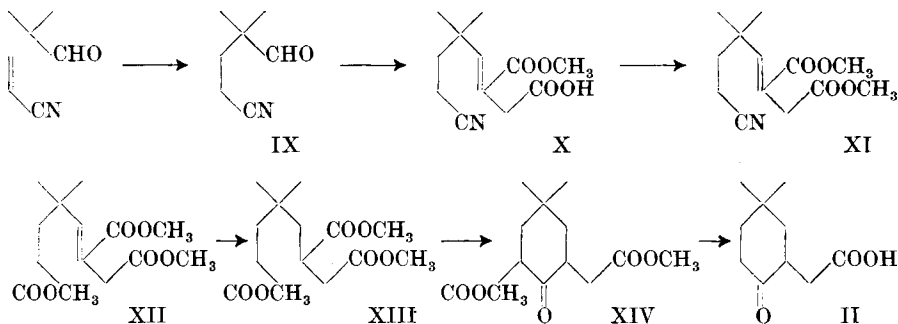
²⁾ Aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd nach *L. Wessely*, *M.* **21**, 216 (1900).

³⁾ Nach *A. Franke*, *M.* **34**, 1896 (1913).

⁴⁾ *Am. Soc.* **66**, 56 (1944).

⁵⁾ Auch Acetaldehyd gibt solche komplexe Reaktionsprodukte.

Die Verbindung IX wurde nach *H. Stobbe*¹⁾ in X übergeführt. Dieser Autor hatte Bernsteinsäureester mit Ketonen und Aldehyden in Gegenwart von Natriumäthylat kondensiert. Dabei entsteht unter gleichzeitiger Verseifung der primären Estergruppe der entsprechende Alkyliden-bernsteinsäuremonoester. *W. S. Johnson*²⁾ ersetzte das Natriumäthylat durch Kalium-tertiär-butylat und erreichte dadurch eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit und Steigerung der Ausbeute. Diese Variante wurde bisher nur mit Ketonen durchgeführt³⁾.



Sie liess sich nun aber auch beim Aldehyd IX, bei dem die Carbonylgruppe tertiär gebunden und daher verhältnismässig träg ist, gut durchführen. Bei der Aufarbeitung erwies es sich als vorteilhaft, das Rohprodukt direkt mit Diazomethan zu behandeln, um den Monoester X in den Diester XI zu verwandeln.

Durch Kochen mit Methanol und konz. Schwefelsäure 2:1 wurde aus XI der Tricarbonester XII gewonnen⁴⁾. Der daraus durch Hydrierung in Gegenwart von *Raney-Nickel* erhaltene gesättigte Tricarbonester XIII ergab bei der Kondensation nach *Dieckmann* den einheitlichen Ketodicarbonester XIV⁵⁾. Dieser liess sich mit Bariumhydroxyd-Lösung leicht verseifen und decarboxylieren⁶⁾. Die erhaltene Ketomonocarbonsäure war auf Grund von Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazons mit der nach dem 1. Weg hergestellten Verbindung II und mit dem Abbauprodukt aus Allo-cyclogeraniumsäure identisch.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Secrs., Genf*, für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ A. **282**, 280 (1894); **308**, 67 (1899).

²⁾ Am. Soc. **67**, 1357, 1360, 1366 (1945).

³⁾ *W. S. Johnson*, Am. Soc. **70**, 302 (1948); vgl. auch *Pl. A. Plattner & G. Büchi*, Helv. **29**, 1608 (1946).

⁴⁾ Direkte Behandlung von X mit methanolischer Schwefelsäure lieferte XII nur in geringer Ausbeute.

⁵⁾ Nach *R. N. Charkavarti*, Soc. **1947**, 1028; Exp. **3**, 149 (1947), reagiert bei β -alkylierten Adipin- und Pimelinsäureestern die zur Alkylgruppe α -ständige Methylengruppe nur dann, wenn keine andere Ringschlussmöglichkeit vorhanden ist.

⁶⁾ Die Verseifung des sekundären β -Ketoesters XIV erfolgt viel leichter als die des tertiären β -Ketoesters VIII.

Experimenteller Teil¹⁾.

1. Weg.

Säurechlorid der β, β -Dimethyl-glutarsäure (IV).

β, β -Dimethyl-glutarsäure (III). Die Darstellung erfolgte nach G. Komppa²⁾ durch Oxydation von Dimedon mit Natriumhypochlorit-Lösung. Ausbeute an Säure vom Smp. 99—99,5° 97,5% d. Th.

Chlorierung. 19,4 g β, β -Dimethyl-glutarsäure wurden in 50 cm³ abs. Benzol aufgeschlemmt, auf -15° abgekühlt, hierauf mit 0,5 g ZnCl₂ und portionenweise mit 50 g PCl₅ versetzt. Dabei trat heftige Reaktion ein. Man kühlte während einer Stunde weiter und liess über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach Absaugen des Benzols gewann man 23,6 g Säurechlorid (99%) vom Sdp.₁₁ 95—96°.

Bei grösseren Ansätzen (100 g Säure) bildeten sich trotz vorsichtiger Zugabe des PCl₅ unter Rühren und Kühlen (-15 bis -20°) immer 5—10% Anhydrid.

γ, γ -Dimethyl-pimelinsäuredimethylester (VI).

Eine Lösung von 0,24 Mol Diazomethan in 500 cm³ Äther wurde in einem Dreihalskolben auf 0° abgekühlt. Im Verlauf von 3 Stunden tropfte man unter Rühren bei 0° bis 5° eine Lösung von 7,9 g (0,04 Mol) β, β -Dimethylglutarsäurechlorid in 100 cm³ Äther dazu, liess das Gemisch 12 Stunden bei 10° stehen und erwärmte es darauf 4 Stunden auf 25°. Bei 45° (Badtemperatur) wurden dann $\frac{3}{4}$ des Äthers abdestilliert und der Rest im Vakuum abgesaugt.

Der ölige Rückstand wurde in 100 cm³ abs. Methanol aufgenommen und unter Rühren mit kleinen Portionen frisch gefälltem Ag₂O versetzt, wobei lebhafte Entwicklung von N₂ stattfand. Nach 25 Minuten (Verbrauch 2 g Ag₂O) konnte keine Gasentwicklung mehr festgestellt werden. Man liess über Nacht stehen, filtrierte das Ag₂O ab und verdampfte das Lösungsmittel. Bei der Destillation wurden, neben einem kleinen, halogenhaltigen Vorlauf und einem hochsiedenden Nachlauf 4,9 g (57%) Ester VI erhalten; Sdp.₁₁ 130—134°.

$d_4^{20} = 1,0315$; $n_D^{20} = 1,4458$; M_D ber. für C₁₁H₂₀O₄ 56,30; gef. 55,89

3,521 mg Subst. gaben 7,842 mg CO₂ und 2,889 mg H₂O

1,965 mg Subst. verbrauchten 5,397 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₁₁H₂₀O₄ Ber. C 61,08 H 9,32 2 OCH₃ 28,70%

Gef. „ 60,78 „ 9,18 „ 28,40%

Kondensation des Dicarbonesters VI zu 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäureester-(3) (VII).

2,2 g Natrium (2,4fach der berechneten Menge) wurden in 40 cm³ Methanol gelöst, das Alkoholat durch Absaugen von überschüssigem Alkohol befreit und mit 8,4 g Dimethylpimelinsäureester (VI) versetzt. Dann wurde die Apparatur evakuiert und mit N₂ gefüllt (Feuchtigkeitsausschluss). Nach 3maliger Wiederholung gab man durch den Kühler 80 cm³ abs. Benzol zu und erhitzte das Reaktionsgemisch 2 Stunden zum Sieden. Nach Erkalten unter N₂-Abschluss versetzte man das Gemisch mit Eis und Äther, gab 10-proz. Essigsäure und zuletzt verd. HCl bis zur lackmussauren Reaktion zu. Die Ätherlösung wurde mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Man erhielt schliesslich 5,35 g Cyclisationsprodukt VII = 75% d. Th.; Sdp.₁₁ 102—103°. Mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung intensive Violettfrärbung. Eine Mittelfraktion zeigte $d_4^{20} = 1,0578$; $n_D^{20} = 1,4817$; M_D ber. für C₁₀H₁₆O₃ 47,84; gef. 49,62; $EM_D = +1,78$.

3,999 mg Subst. gaben 9,540 mg CO₂ und 3,070 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₃ Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,10 H 8,59%

¹⁾ Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur berücksichtigt.

²⁾ A. 368, 135 (1908).

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach 3maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 155,5–156°.

3,689 mg Subst. gaben 7,125 mg CO₂ und 1,818 mg H₂O
 C₁₆H₂₀O₆N₄ Ber. C 52,74 H 5,53% Gef. C 52,71 H 5,51%

Kondensation des Ketoesters VII mit Bromessigester.

a) Zu einem Gemisch von 7,0 g Ketoester VII in 15 cm³ abs. Methanol, 5,8 g Bromessigsäuremethylester (berechnete Menge) und 0,2 g NaJ tropfte man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 0,87 g Natrium (berechnete Menge) in 22 cm³ Methanol, wobei sofort NaBr auszufallen begann. Nach 1stündigem Stehenlassen wurde das Gemisch 2 Stunden am Rückfluss zu schwachem Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Eiswasser eingetragen und das Öl in Äther aufgenommen. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte 4,8 g unveränderten Ketoester VII und 2,62 g (37% d. Th.) Kondensationsprodukt VIII vom Sdp._{0,4} 114–119°. Durch 3malige Wiederholung, unter Verlängerung der Reaktionsdauer auf 4 Stunden, wurde eine Gesamtausbeute von 75% erreicht.

b) Eine Lösung von 0,225 g (110%) Natrium in 3 cm³ Methanol wurde mit 1,63 g Ketoester VII versetzt. Nach ½stündigem Stehenlassen war die Natriumverbindung ausgefallen. Man saugte das Methanol im Vakuum ab, gab dann 10 cm³ Benzol und 1,63 g Bromessigsäureester (120%) zu und kochte während 3 Tagen am Rückfluss. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei a und gab kein Ausgangsmaterial mehr. Bei 117–118° (0,4 mm) destillierten 2,1 g Ketodicarbonester VIII, entspr. 92,5% d. Th., der mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung keine Färbung mehr zeigte. $d_4^{20} = 1,1170$; $n_D^{20} = 1,4650$; M_D ber. für C₁₃H₂₀O₅ 63,35; gef. 63,43.

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3) (II).

900 mg Kondensationsprodukt VIII wurden mit der 3fachen Menge konz. HCl 5 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man saugte die HCl ab und destillierte den Rückstand. Erhalten 630 mg Säure vom Sdp._{0,06} 130–135°.

Semicarbazon. 300 mg dieser Säure ergaben bei kurzem Erwärmen mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid-acetat 400 mg sofort ausfallendes Semicarbazon. Smp. nach 4maligem Umkristallisieren 206°, nach längerem Trocknen im Hochvakuum 211°. Mit dem unter gleichen Bedingungen ebenfalls bei 211° schmelzenden Semicarbazon der Ketosäure C₁₀H₁₆O₃ vom Abbau der Allo-cyclogeraniumsäure trat bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

3,789 mg Subst. gaben 7,591 mg CO₂ und 2,678 mg H₂O

2,210 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N₂ (16°; 728 mm)

C₁₁H₁₉O₃N₃ Ber. C 54,75 H 7,94 N 17,42%

Gef. „ 54,67 „ 7,91 „ 17,14%

2. Weg.

Kondensation von Isobutyraldehyd mit Acrylonitril zum Cyanäthylierungsprodukt IX.

In einem 250 cm³ Dreihalskolben mit Kühler, Tropftrichter, Rührer und Thermometer wurden 12 g Isobutyraldehyd (Sdp. 61–65°, mit Hydrochinon stabilisiert) und 1 cm³ 50-proz. wässrige KOH vorgelegt. Dazu liess man unter kräftigem Rühren eine Mischung von 29,2 g (110%) Acrylonitril (frisch destilliert, Sdp. 106–107°, mit Hydrochinon stabilisiert) und weiteren 24 g Isobutyraldehyd im Verlauf von 5 Minuten zufließen, wobei die Reaktionstemperatur durch zeitweises Kühlen des Kolbens in Eis-NaCl-Mischung zwischen 50 und 55° gehalten wurde. Man erwärmte noch 5 Minuten auf 55° und liess dann abkühlen. Während der Reaktion wechselte die Farbe von blau

über grün nach braun. Das abgekühlte Gemisch wurde in Äther aufgenommen, mit verd. HCl zur kongosäuren Reaktion gebracht und die Ätherlösung mit Wasser gewaschen. Man erhielt 25–30 g der Verbindung IX, entspr. 40–48% d. Th.; Sdp._{0,1} 70–75°.

Zu hohe Temperaturen oder zu lange Reaktionszeit vermindert die Ausbeute auf 10–15%.

$d_4^{20} = 0,9647$; $n_D^{20} = 1,4349$; M_D ber. für $C_7H_{11}ON$ 34,30; gef. 33,85

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach 3maligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 139–139,5°.

3,800 mg Subst. gaben 7,070 mg CO_2 und 1,636 mg H_2O

2,842 mg Subst. gaben 0,576 cm³ N_2 (17°; 720 mm)

$C_{13}H_{15}O_4N_5$ Ber. C 51,14 H 4,95 N 22,94%

Gef. „ 50,77 „ 4,82 „ 22,60%

Kondensation des Cyanoaldehyds IX mit Bernsteinsäureester.

Kondensation nach *Stobbe*. 7,8 g (0,2 Mol) Kalium wurden in 165 cm³ abs. tert.-Butanol, dem 5% Benzol zugesetzt waren, in der Siedehitze gelöst (1½ Stunden). Beim Abkühlen der Lösung in Eis-NaCl-Mischung bildete sich ein fester Brei von Kaliumtert.-butylat. Unter guter Kühlung und kräftigem Umschütteln fügte man eine Lösung von 25 g (0,2 Mol) der Verbindung IX und 40 g (0,27 Mol) Bernsteinsäure-dimethylester zu. Dann wurde die Apparatur evakuiert und mit N_2 gefüllt und diese Operation noch 2mal wiederholt. Nach 10 Minuten wurde das Gemisch erwärmt und während 30 Minuten am Rückfluss gekocht (Badtemperatur 115–120°). Nach Stehenlassen über Nacht unter N_2 -Abschluss goss man das Gemisch in Eis und Wasser, säuerte mit HCl 1:1 an und nahm das Reaktionsprodukt in viel Äther auf. Die Ätherlösung wurde 3mal mit Wasser gewaschen. Der Äther wurde darauf abgedampft und der Butylalkohol im Vakuum abdestilliert (Bad bis 100° bei 11 mm). Es blieben ca. 50 g braungefärbtes, rohes Kondensationsprodukt X zurück.

Veresterung. Das Produkt X wurde in 100 cm³ abs. Äther gelöst und in der Kälte mit ätherischer Diazomethanol-Lösung umgesetzt. Man erhielt neben einem kleinen Vorlauf von Bernsteinsäureester 25–28 g (49–55%) des Esters XI vom Sdp._{0,05} 148–152°. Eine Analysenfraktion zeigte: $d_4^{20} = 1,0972$; $n_D^{20} = 1,4777$; M_D ber. für $C_{13}H_{19}O_4N$ 171,64; gef. 165,31.

3,708 mg Subst. gaben 8,410 mg CO_2 und 2,435 mg H_2O

$C_{13}H_{19}O_4N$ Ber. C 61,64 H 7,56% Gef. C 61,90 H 7,35%

Überführung des Nitril-dicarbonesters XI in den Tricarbonester XII und Hydrierung von XII zu XIII.

10,5 g ungesättigter Nitril-diester XI wurden mit 31 g Methanol und 15,7 g konz. H_2SO_4 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, mit Äther ausgezogen und mit NaOH und Wasser gewaschen. Man erhielt 10,15 g (85% d. Th.) Tricarbonester XII vom Sdp._{0,15} 130–132°. $d_4^{20} = 1,1281$; $n_D^{20} = 1,4725$; M_D ber. für $C_{14}H_{22}O_6$ 170,14; gef. 171,14.

3,760 mg Subst. gaben 8,079 mg CO_2 und 2,583 mg H_2O

$C_{14}H_{22}O_6$ Ber. C 58,73 H 7,75% Gef. C 58,64 H 7,69%

Hydrierung. 46 g ungesättigter Tricarbonester XII wurden in 300 cm³ Methanol in Gegenwart von *Raney*-Nickel (aus 30 g Ni-Al-Legierung) hydriert. In 5 Stunden wurde 1 Mol H_2 aufgenommen. Der gesättigte Tricarbonester XIII destillierte bei 140–141° (0,1 mm).

3,578 mg Subst. gaben 7,664 mg CO_2 und 2,685 mg H_2O

$C_{14}H_{24}O_6$ Ber. C 58,31 H 8,39% Gef. C 58,45 H 8,40%

Kondensation des Tricarbonesters XIII zum Ketodicarbonester XIV.

5,6 g Ester XIII wurden mit Natriummethylat (aus 1,08 g Na entspr. 2,4 Äquivalente) unter den gleichen Bedingungen wie VI kondensiert. Dabei erhielt man 3,35 g (67% d. Th.) cyclischen Ketodicarbonester XIV vom Sdp._{0,12} 134–135°. $d_4^{20} = 1,1205$; $n_D^{20} = 1,4789$; M_D ber. für $C_{13}H_{20}O_5$ 63,35; gef. 64,85; $EM_D = +1,50$.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 107°.

3,752 mg Subst. gaben 7,195 mg CO_2 und 1,859 mg H_2O

2,542 mg Subst. gaben 0,297 cm³ N_2 (22°, 726 mm)

$C_{19}H_{24}O_8N_4$ Ber. C 52,29 H 5,54 N 12,84%

Gef. „ 52,33 „ 5,54 „ 12,91%

1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3) (II).

7 g Ketodicarbonester XIV wurden mit 19 g $Ba(OH)_2$, 84g in 95 cm³ Wasser versetzt und nach Zugabe von 3 cm³ Methanol 22 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit HCl angesäuert und das Öl in Äther aufgenommen. Man erhielt 40,4 g = 80% Ketosäure II vom Sdp._{0,08} 135–140°.

Semicarbazon. Aus 200 mg Säure erhielt man 280 mg Semicarbazon, das nach 2maligem Umkristallisieren und längerem Trocknen im Hochvakuum den konstanten Smp. 211° zeigte. Mischproben mit dem nach dem 1. Weg erhaltenen Präparat sowie mit demjenigen vom Abbau der Allo-cyclogeraniumsäure zeigten keine Schmelzpunktsniedrigungen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3) wurde auf zwei verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt. Die erhaltenen Produkte waren sowohl unter sich wie auch mit dem von Ch. A. Vodoz & H. Schinz aus Allo-cyclogeraniumsäure erhaltenen Abbauprodukt $C_{10}H_{16}O_3$ identisch.

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

237. Hétérosides stéroïdes et triterpéniques.

2^e communication¹⁾.

 β -D-Quinovoside de l'acide oléanolique

par E. Hardegger et F. G. Robinet.

(2 IX 50)

L'acide oléanolique (I) existe dans la nature à l'état libre et comme aglycone d'hétérosides. C'est un acide triterpénique du groupe du β -amyrol²⁾.

¹⁾ 1^{re} communication, Helv. **33**, 456 (1950).

²⁾ O. Jeger, cf. Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Tome 7 (1950), à paraître.