

aus Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war dann 181,5—182,5° (korr.).

3,971 mg Subst. gaben	9,80 mg CO ₂	und	2,44 mg H ₂ O
3,701 mg Subst. gaben	0,196 cm ³ N ₂	(22°, 720 mm)	
C ₂₇ H ₃₃ O ₆ N ₂	Ber. C 67,4	H 6,87	N 5,82%
	Gef. .. 67,30	.. 6,87	.. 5,80%

Unter der Annahme, dass ein Mono-ester vorliegt, würde dem zugrundeliegenden Alkohol die Formel C₂₀H₃₀₋₃₂O zukommen. Durch alkalische Verseifung unter Zusatz von Zinn(II)chlorid wie oben wurde ein fast farbloses Öl erhalten, das keine D-Wirksamkeit zeigte.

Dinitro-benzoat III. Dieses wurde aus den verbleibenden Mutterlaugen nach Reinigung über die α -Naphthylaminverbindung¹⁾ erhalten, und zwar in sehr geringer Menge, die zu einer Analyse nicht ausreichte. Es zeigte den Schmelzpunkt 113°. Die Verseifung mit alkalischem Stannit gab eine sehr geringe Menge Substanz, die keine D-Wirksamkeit zeigte.

Die verbleibenden Fraktionen wurden nicht weiter auf krystallisierte Bestandteile abgesehen, da die Arbeit hier abgebrochen wurde.

Die Mikroanalysen wurden in der Mikrochemischen Abteilung des Institutes (Leitung Dr. *Furter*) ausgeführt.

Laboratorium für organische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

171. Polyterpene und Polyterpenoide CVIII²⁾.

Synthese des bei der Dehydrierung pentacyclischer Triterpene entstehenden Trimethyl-naphtols

von L. Ruzicka, K. Hofmann und H. Schellenberg.

(2. XI. 36.)

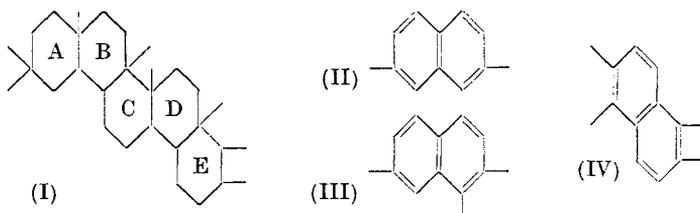
Ausgehend von dem homologen Piceen vom Smp. 306°, welches bei der Dehydrierung einer Anzahl pentacyclischer Triterpene isoliert werden konnte³⁾, wurde arbeitshypothetisch die Anwesenheit eines hydrierten Picengerüsts in den Ausgangsstoffen angenommen. Eine mögliche Verteilung der Seitenketten (Schema I) ergab sich aus der Konstitution der als Hauptprodukt der Dehydrierung auftretenden homologen Naphtalinkohlenwasserstoffe, des 2,7-Dimethyl-, des 1,2,7-Trimethyl- und des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins

¹⁾ *Reichstein*, *Helv.* **9**, 799 (1926).

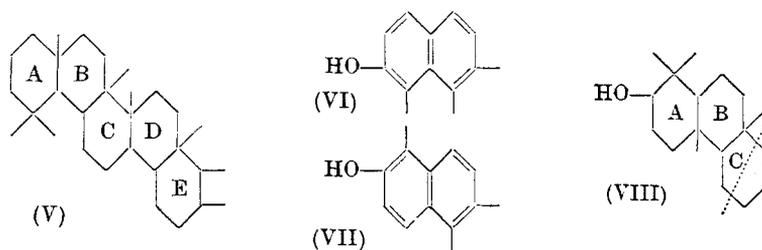
²⁾ CVII. *Mitt. Helv.* **19**, 1136 (1936).

³⁾ *Helv.* **15**, 431 (1932).

(Formeln II—IV), wobei man die Entstehung von II und III aus den Ringen A und B erklären konnte, während sich IV aus den Ringen D und E ableiten würde.



Ausserdem konnte aus dem Dehydrierungsgemisch ein Trimethyl-naphtol isoliert werden. Die einfachste Annahme für die Konstitution desselben war die eines Oxy-1,2,7-trimethylnaphtalins. Eine scheinbare Stütze einer solchen Formel bildete das Resultat der Destillation des Trimethyl-naphtols über Zinkstaub¹⁾ oder Nickel²⁾ in Wasserstoffatmosphäre, wobei ein Kohlenwasserstoff entstand, dessen Pikrat und Trinitro-benzolat beim Mischen mit den entsprechenden, bei der gleichen oder nur wenige Grade verschiedenen Temperatur schmelzenden Derivaten des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins (Sapotalin) keine Schmelzpunktsdepression erlitten, und der daher (wie sich jetzt erwies, irrtümlicherweise) mit letzterem für identisch gehalten wurde. Demzufolge wurden die fünf isomeren Methoxy-sapotaline synthetisch hergestellt, und sie erwiesen sich als verschieden vom Methyläther des Dehydrierungsnaphtols. Es wurde



daher in Erwägung gezogen, dass das vermeintliche Sapotalin aus dem Naphtol bei der Destillation über Zinkstaub oder Nickel durch Wanderung einer dem Hydroxyl benachbarten Methylgruppe an die ursprüngliche Stelle des Hydroxyls entstanden sein könnte. Das Trimethyl-naphtol wurde daher auf eine mildere Art in den zugehörigen Naphtalin-Kohlenwasserstoff umgewandelt, indem man den Methyläther katalytisch reduzierte und dann das gebildete Dekahydro-trimethyl-naphtalin mit Palladium-Kohle dehydrierte³⁾. Der entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich, wie erwartet war, nach

¹⁾ Helv. 15, 1506 (1932).

²⁾ Helv. 19, 376 (1936).

³⁾ Helv. 19, 386 (1936).

Schmelzpunkt des Pikrats und Trinitro-benzolats als deutlich verschieden von Sapotalin. Es kam für denselben, den eben geschilderten Überlegungen nach, die Formel des 1,2,6- oder des 1,2,8-Trimethyl-naphtalins in Betracht. Die erwähnten zwei krystallisierten Derivate waren von denen des 1,2,6-Trimethylderivats sehr deutlich verschieden, gaben aber mit denen des 1,2,8-Trimethyl-naphtalins, von denen sie einen nur um wenige Grade verschiedenen Schmelzpunkt aufweisen, keine Schmelzpunktsdepressionen. Das Trimethyl-naphtol wurde daher für 1,2,8-Trimethyl-7-oxy-naphtalin (VI) gehalten. Danach wäre für die entsprechenden Triterpene das Kohlenstoffgerüst I in V abzuändern gewesen¹⁾.

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode wurde der Methyläther des 1,2,8-Trimethyl-7-oxy-naphtalins synthetisch bereitet und als verschieden vom Methyläther des Dehydrierungs-naphtols befunden. Unseren Überlegungen mussten also gewisse unrichtige Beobachtungen zugrunde gelegen haben. Wie wir uns bald überzeugen konnten, waren diese verursacht durch die Tatsache, dass nicht nur Pikrate von Trimethyl-naphtalinen mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten (wie wir schon vor einiger Zeit feststellen konnten²⁾) meistens keine Schmelzpunktsdepressionen zeigen, sondern dass diese Eigenschaft auch den Trinitro-benzolaten zukommt. Diese beiden Derivate hatten wir für Vergleichszwecke daher gewählt, weil sie besser krystallisieren und daher leichter zu reinigen sind als die Styphnate. Wir hatten schon früher darauf hingewiesen³⁾ und konnten dies neuerdings ausnahmslos bestätigen, dass Styphnate isomerer Naphtalin-kohlenwasserstoffe mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten deutliche Schmelzpunktsdepressionen geben. Es wurden daher die oben beschriebenen Umwandlungen des Trimethyl-naphtols nochmals mit grösseren Substanzmengen wiederholt, die eine bessere Reinigung der krystallisierten Derivate erlaubte. Diesmal wurden auch die Styphnate mitberücksichtigt, und so konnten wir leicht zu einer einwandfreien Klärung gelangen. Der aus dem Trimethyl-naphtol sowohl durch Zinkstaubdestillation⁴⁾ wie durch nacheinander folgende katalytische Hydrierung und Dehydrierung entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem 1,2,5-Trimethyl-naphtalin (Agathalin), das erstmals bei der Dehydrierung der Agathen-disäure und des Tetracyclo-squalens erhalten worden war⁵⁾. Für den Vergleich wurden nicht nur Pikrat, Styphnat und Trinitro-benzolat⁶⁾, sondern auch das

¹⁾ Helv. 19, 386 (1936). ²⁾ Helv. 15, 140 (1936). ³⁾ Helv. 15, 1401 (1932).

⁴⁾ Nach der Vorschrift von Kögl, A. 515, 19 (1935), die einen leicht zu reinigenden Kohlenwasserstoff lieferte. ⁵⁾ Vgl. Helv. 13, 1405—6 (1930).

⁶⁾ Es zeigte sich, dass gerade die früher für Vergleichszwecke benützten Präparate der Trinitro-benzolate, herrührend von der Zinkstaubdestillation (Helv. 15, 1496 (1932)) und der Behandlung mit Nickel (Helv. 19, 376 (1936)), trotz stimmender Analysen zu tief schmolzen.

Trotylat herangezogen. Alle diese Derivate zeigten in beiden Fällen genau gleiche Schmelzpunkte wie die Präparate aus synthetischem Agathalin, und die Mischproben ergaben keine Depressionen.

Es seien hier zur Orientierung die Schmelzpunkte der erwähnten Derivate der drei diskutierten Trimethyl-naphtaline zusammengestellt.

	Pikrat	Styphnat	Trinitro- benzolat	Trotylat
1,2,5-Trimethyl (Agathalin)	137—138°	129—129,5°	159,5—160°	90—90,5°
1,2,7-Trimethyl (Sapotalin)	128—128,5°	157—158°	142—143°	—
1,2,8-Trimethyl	133—133,5°	144—144,5°	153—154°	—

Ferner seien einige Mischschmelzpunkte von Pikraten und Trinitro-benzolaten angeführt:

Pikrate: 1,2,5 + 1,2,7 = ca. 128°

1,2,5 + 1,2,8 = ca. 135°

Trinitro-benzolate: 1,2,5 + 1,2,7 = ca. 148°

1,2,5 + 1,2,8 = ca. 155°

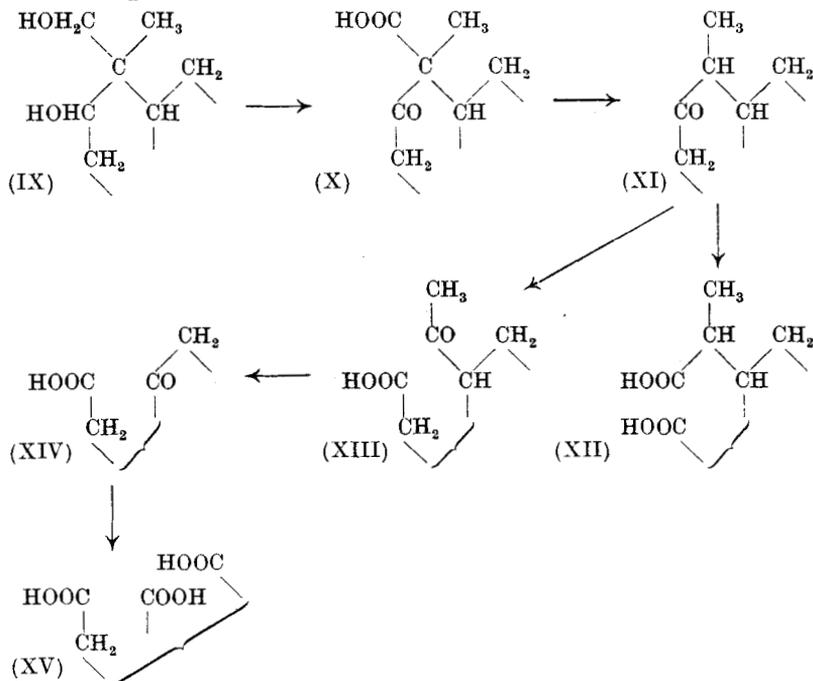
Man wird deshalb künftig bei der Identifizierung solcher Kohlenwasserstoffe unbedingt die Styphnate mitberücksichtigen müssen.

Es ergibt sich also für das Dehydrierungsnaphtol die Formel eines Oxy-1,2,5-trimethyl-naphtalins. Gewisse Abbauresultate bei Triterpenen erlaubten die Annahme, dass die 6-Stellung für das Hydroxyl am wahrscheinlichsten ist. Es wurde daher der Methyläther des 1,2,5-Trimethyl-6-oxy-naphtalins (VII) nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode synthetisch hergestellt; er erwies sich als identisch mit dem Methyläther des Dehydrierungsnaphtols, nach Schmelzpunkt und Mischprobe der freien Verbindungen wie auch der Trinitro-benzolate.

Für die Ringe A und B der das Dehydrierungsnaphtol liefernden Triterpenverbindungen ergibt sich daher der in Formel VIII wiedergegebene Bau, wobei die punktierte Linie im Ringe C die Spaltung bei der Dehydrierung, unter Entstehung des Naphtols (VII), angibt.

Man kann die Forderung aufstellen, dass die Dehydrierungsergebnisse erst dann als beweisend für die Konstitution des Ausgangskörpers zu betrachten sind, wenn die Abbauresultate mit den Folgerungen aus der Dehydrierung im Einklang stehen. Wir wollen hier darlegen, wie weit man in dieser Richtung gekommen ist. Der weitestgehende Abbau in den Ringen A und B eines pentacyclischen Triterpens wurde bisher beim Hederagenin durchgeführt, wonach sich für das aufgeklärte Teilstück die Formulierung IX ergibt, die mit der aus der Dehydrierung sich ergebenden Formulierung VIII der

Ringe A und B übereinstimmt. *Jacobs* und *Gustus*¹⁾ zeigten, dass sich durch Oxydation im Ringe A des Hederagenins (IX) über das unbeständige Zwischenprodukt (β -Ketosäure X) unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Kohlendioxyd die Ketoverbindung XI bildet. *Kitasato* und *Sone*²⁾ fanden in Fortsetzung dieses Abbaus, dass die Oxydation von XI zu einer Dicarbonsäure (XII) und einer Ketosäure (XIII) führt. Letztere Verbindung oxydierte neuerdings *Kitasato*³⁾ zu einer Tricarbonsäure (XV), wobei die Ketosäure (XIV) als Zwischenprodukt anzunehmen ist.



Diese Abbaureihe des Hederagenins erfasst also je eine der CH₂-gruppen der Ringe A und B in VIII. Bei einem von *Dischendorfer* und *Polak*⁴⁾ begonnenen und von uns⁵⁾ weitergeführten Abbau in der Betulinreihe liess sich auch noch die zweite CH₂-Gruppe des Ringes A (XVI) aboxydieren und somit nachweisen. Die zuerst entstehende Dicarbonsäure (XVII) lässt sich zu einem Keton (XVIII) cyclisieren, das bei der Oxydation wieder eine Dicarbonsäure (XIX) liefert, die beim Erhitzen ein beständiges Anhydrid gibt, also das Verhalten einer Glutarsäure zeigt. Die Möglichkeit, diese Abbaureihe

¹⁾ J. biolog. Ch. **69**, 641 (1926).

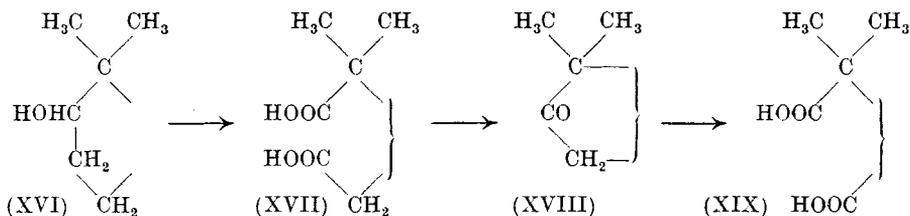
²⁾ Acta phytochimica **7**, 4 (1933).

³⁾ Acta phytochimica **9**, 66 (1936).

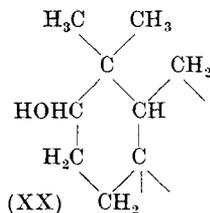
⁴⁾ M. **51**, 43 (1929).

⁵⁾ Helv. **17**, 428 (1928) und **19**, 509 (1936).

mit der des Hederagenins zusammen für die Ableitung des Baues des Ringes A zu verwerthen, ist darin begründet, dass das Dehydrierungsnaphtol auch aus Betulin erhalten werden konnte¹⁾.



Die bisherigen Abbauresultate bei den Ringen A und B der das Dehydrierungs-naphtol liefernden Triterpene geben also Auskunft über 9 zusammenhängende Kohlenstoffatome und machen es ausserdem sehr wahrscheinlich, dass der Ring A ein Sechsring ist. Durch die Teilformel XX soll dieser, durch Abbauresultate gesicherte, Anteil der Triterpenmolekel wiedergegeben werden. Der übrige Teil des Ringes B in Formel VIII kann vorläufig nur nach einem Dehydrierungsergebnis, nämlich der Konstitution des Naphtols gefolgert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass die so gezogene Schlussfolgerung richtig sein dürfte, wird dadurch erhöht, da sich die 9 C-Atome der Formel XX genau gleich nach Abbau wie Dehydrierung ableiten lassen

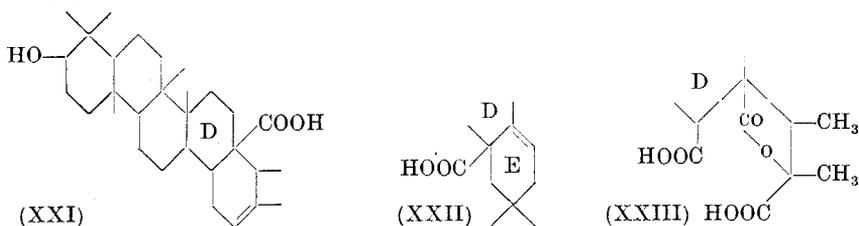


Zur Aufklärung des in Formel XX nicht enthaltenen Teiles des pentacyclischen Triterpengerüsts wird man auch weiterhin die Resultate der Dehydrierung und des Abbaus gemeinsam verwerthen müssen. Die jetzt vorliegenden Tatsachen sind leider nicht vollständig genug, um bei Annahme des hydrierten Picenskeletts zu einer genauen Vorstellung über die Verteilung der restlichen Seitenketten in den Ringen C, D und E zu führen. Würde man z. B. das Schema VIII des Baues der Ringe A und B mit dem von uns früher angenommenen Bau der Ringe C, D und E (nach Formeln I und V) kombinieren, so käme man beispielsweise zur hypothetischen Formel XXI für Oleanolsäure. Versucht man diese Formel, welche eine befriedigende Erklärung der bisherigen Abbauresultate im Ringe

¹⁾ Helv. 15, 454 (1932).

E erlaubt¹⁾, mit den einwandfrei bewiesenen Formeln der drei homologen Naphtalinkohlenwasserstoffe (II—IV) in Einklang zu bringen, so ergibt sich eine vorläufig nicht zu entwirrende Schwierigkeit.

Die Bildung des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins(IV) kann man zwar ausgehend von den Ringen D und E erklären, es ist aber auch eine Entstehung aus A und B denkbar, nach Wanderung der einen Methylgruppe bei der Wasserabspaltung (Retropinakolinumlagerung).



Für die Erklärung der Bildung des Sapotalins sowie des 2,7-Dimethyl-naphtalins (II) ist die Formel XXI, ohne Annahme von weitgehenden Umlagerungen, dagegen nicht verwendbar. Man könnte allerdings den Ring E so abändern (XXII), dass sich daraus sowohl die Abbauresultate wie auch die Bildung der Dehydrierungskohlenwasserstoffe II und III erklären liessen. Damit ist aber wenig gewonnen, wenn man bedenkt, dass wir aus einem Abbauprodukt der Oleanolsäure, bei welchem der Ring E gesprengt ist (Formel XXIII ausgehend von XXI), gleichfalls 2,7-Dimethyl-naphtalin bei der Dehydrierung erhielten²⁾. Erst auf Grund einer Reihe neuer experimenteller Tatsachen, mit deren Sammlung wir beschäftigt sind, wird man versuchen können, die vorläufig vorhandenen Unklarheiten aufzuklären. Es muss auch in Erwägung gezogen werden, dass in den pentacyclischen Triterpenen kein hydrierter Picenring vorliegt, sondern dass dieses Ringsystem erst bei der Dehydrierung gebildet wird.

Einen Beitrag zur Klärung des Problems wird wohl auch die Ermittlung der Konstitution des homologen Picens vom Smp. 306⁰ liefern. Wir haben insbesondere Synthesen in Arbeit, die zu Picen-kohlenwasserstoffen führen sollen mit Methylgruppen in den Stellungen 1, bzw. 1 und 2, sowie weiteren Methylgruppen im Ringe E.

Als hauptsächlichstes Ergebnis dieser Arbeit sei hervorgehoben, dass die Ringe A und B der pentacyclischen Triterpene den gleichen Bau zeigen, wie das entsprechende Teilstück der Molekel der meisten Diter-

¹⁾ *Kitasato*, Acta phytochimica 9, 77 (1936), glaubt zwar zwingende Gründe für die Verschiebung der Doppelbindung in die benachbarte Stelle links zu haben. In einer folgenden Abhandlung werden wir zeigen, dass die *Kitasato*'sche Änderung unserer Formulierung nicht stichhaltig ist.

²⁾ Helv. 19, 124 (1936).

pene (Phytol, Vitamin A, Sclareol, Agathen-disäure), also aus einer regelmässigen Kette von drei Isoprenresten zusammengesetzt sind.

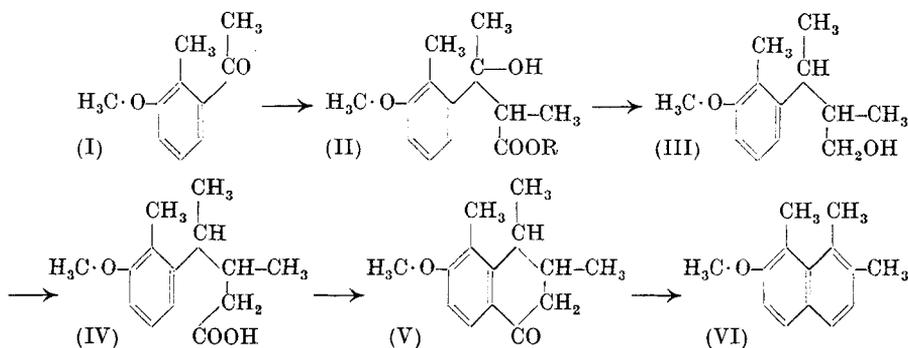
Wir hatten in dieser Abhandlung die drei verschiedenen Methoden erwähnt, die man bei der Konstitutionsaufklärung der Triterpene benützt hat und auf die man auch weiterhin angewiesen sein wird: Abbau, Dehydrierung und Isoprenregel. Wir halten es für nötig, hier die besonderen Aufgaben dieser drei wichtigen Hilfsmittel klar zu bezeichnen und zu betonen, dass es gerade auf einem so ausserordentlich komplizierten Gebiet, wie es die Konstitutionsaufklärung der Triterpene darstellt, ein Gebot absoluter Notwendigkeit ist, sich über die Leistungsfähigkeit der drei Methoden genau bewusst zu sein und bei der Aufstellung von Formeln keine Unklarheit darüber aufkommen zu lassen, worauf sich jede Einzelheit der vorgeschlagenen Formel stützt. Es ist dies um so mehr notwendig, als der für die Erforschung der Triterpene verdienstvolle Forscher *Kitasato*¹⁾ die Dehydrierung als Methode zwar ablehnt, aber doch ständig das von uns auf Grund von Dehydrierungsergebnissen in Erwägung gezogene Kohlenstoffgerüst der Triterpene benützt und an dessen Aufklärung mitarbeitet. Die Verwirrung wird noch grösser, wenn *Kitasato* gleichzeitig den Anschein zu erwecken sucht, dass sich z. B. das Kohlenstoffgerüst XXI aus Abbauresultaten und der Isoprenregel ableiten liesse¹⁾. Wir haben oben ausführlich dargelegt, dass man über ein aus höchstens 9 C-Atomen bestehendes zusammenhängendes Stück der Triterpenmolekel auch auf Grund von Abbauresultaten orientiert ist. Über den genaueren Bau des die Carboxylgruppe und wahrscheinlich auch die Doppelbindung enthaltenden Ringes sowie überhaupt über das übrige Kohlenstoffgerüst kann vorläufig auf Grund des Abbaues nur so viel gesagt werden, dass die Doppelbindung vermutlich in γ, δ -Stellung zum Carboxyl steht und dass der Doppelbindung wahrscheinlich eine CH_2 -Gruppe benachbart ist. Aber auch, wenn man einmal über den Bau einzelner Ringe auf Grund von Abbauresultaten vollständig orientiert sein wird, so wird noch lange Zeit sowohl das Grundskelett wie auch die relative Lage der Seitenketten in demselben in der Hauptsache aus der Dehydrierung abgeleitet werden müssen. Die Isoprenregel darf dabei keineswegs als Ersatz der Dehydrierung betrachtet werden, da man a priori nicht wissen kann, wie die Isoprenreste zum Gesamtgerüst zusammengefügt sind. Die Isoprenregel kann nur über gewisse Teilfragen Auskunft geben. Diese beschränken sich in der Hauptsache darauf, dass man, nach Kenntnis der Lage von den bei der Dehydrierung nicht abgespaltenen Seitenketten, durch die Isoprenregel ein Bild bekommt über die verschiedenen Möglich-

¹⁾ Acta phytochimica, 9, 61, 73 (1936).

keiten der Verteilung der übrigen Seitenketten an quaternären C-Atomen. Man wird aber versuchen müssen, die Bindungsorte solcher Seitenketten durch Abbau und Dehydrierung von Abbau-
produkten endgültig sicherzustellen.

Experimenteller Teil¹⁾.

1, 2, 8-Trimethyl-7-methoxy-naphtalin (VI)²⁾.



2-Methyl-3-methoxy-acetophenon (I) (Sdp. 131—132°, 15 mm), welches aus 2-Methyl-3-methoxy-benzoylchlorid³⁾ durch Umsatz mit Methyl-zink-jodid bereitet worden war, liess sich in benzolischer Lösung mit Magnesium (Zink führte nicht zum Ziel) und α -Brompropionsäure-ester zum Ester (II) kondensieren, aus dem durch Destillieren mit Jod, Wasser abgespalten wurde. Durch katalytische Hydrierung mit Platin in Eisessiglösung und nachfolgende Reduktion nach *Bouveault* gelangte man zum Alkohol (III) (Sdp. 170—171°, 15 mm), der durch Behandeln mit Phosphortribromid in sein bei 160—162° (14 mm) siedendes Bromid übergeführt wurde. Über das Nitril gelangte man zur Säure (IV), die bei 120—121° schmolz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$	Ber. C 71,13	H 8,53%
	Gef. „ 71,23	„ 8,34%

Das aus der Säure mit Thionylchlorid in Benzol bereitete Säurechlorid lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das Keton (V) (Smp. 90—91°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Ber. C 77,10	H 8,20	OCH_3 14,25%
	Gef. „ 77,04	„ 8,13	„ 14,32%

Das Keton wurde nach *Clemmensen* bei 50° reduziert und das erhaltene Öl 2 Stunden bei einer Badtemperatur von 300° mit Palladiumkohle dehydriert. Das aus dem Dehydrierungsprodukt be-

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Die Numerierung der Formeln im experimentellen Teil ist von der im theoretischen verschieden.

³⁾ Bereitet aus 2-Methyl-3-methoxy-benzoesäure (D.R.P. Nr. 91 201, Friedl. 4, 148).

reitete Additionsprodukt mit 1,3,5-Trinitrobenzol schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 128—129°.

3,770 mg Subst. gaben 8,05 mg CO₂ und 1,61 mg H₂O

3,984 mg Subst. gaben 2,372 mg AgJ

C₂₀H₁₉O₇N₃ Ber. C 58,08 H 4,63 OCH₃ 7,5%

Gef. „ 58,23 „ 4,78 „ 7,8%

Das durch Spaltung des Trinitro-benzolates bereitete 1,2,8-Tri-methyl-7-methoxy-naphtalin schmolz nach dem Umlösen aus verdünntem Methanol bei 74—75°.

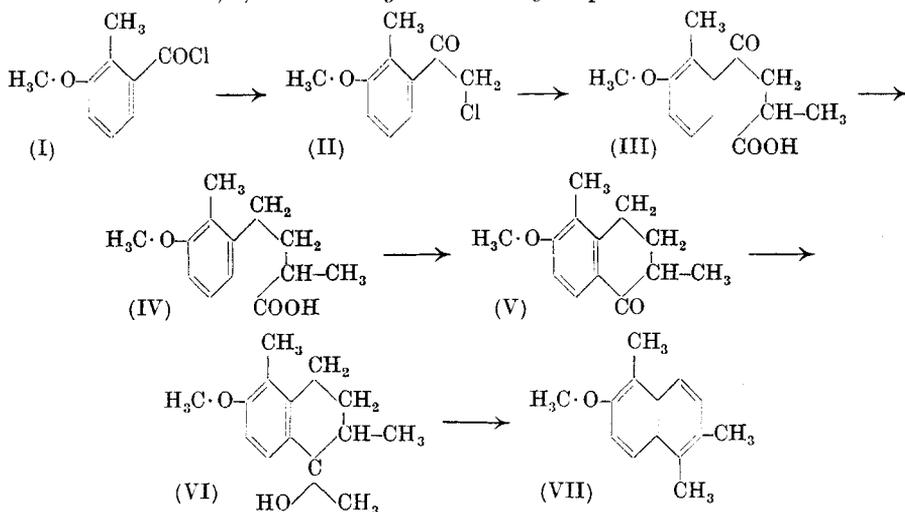
3,175 mg Subst. gaben 9,80 mg CO₂ und 2,30 mg H₂O

3,332 mg Subst. gaben 3,877 mg AgJ

C₁₄H₁₆O Ber. C 83,96 H 8,06 OCH₃ 15,5%

Gef. „ 84,18 „ 8,11 „ 15,4%

1, 2, 5-Trimethyl-6-methoxy-naphtalin.



10 g 2-Methyl-3-methoxy-benzoylchlorid gelöst in 100 cm³ trockenem Äther wurden bei 0° zu 200 cm³ einer ätherischen Diazomethan-Lösung (enthaltend 5,6 g Diazomethan) tropfenweise zugegeben. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde in die auf 100 cm³ eingengte Lösung so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die anfangs heftige Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Man liess noch 1 Stunde bei 0° stehen, verdünnte hierauf mit 100 cm³ Äther und befreite die Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung und Wasser von überschüssiger Salzsäure. Aus der getrockneten Ätherlösung liessen sich beim Eindampfen 6 g eines schwach gelb gefärbten Öls erhalten, das nach kurzem Stehen krystal-linisch erstarrte. Die Krystalle zeigten nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther (Sdp. 40—70°) einen Smp. von 44—45°.

C₁₀H₁₁O₂Cl Ber. C 60,40 H 5,60%

Gef. „ 60,31 „ 5,78%

Durch Kondensation des Chlorketons (II) mit Natrium-methylmalonester in trockenem Benzol, nachherigem Verseifen und Decarboxylieren, erhielt man die Ketosäure (III), die bei 140—141° schmolz.

$C_{13}H_{16}O_4$	Ber. C 66,08	H 6,83%
	Gef. „ 66,14	„ 6,93%

Die Ketosäure wurde bei 50° in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure (Spez.-Gew. 1,19) nach *Clemmensen* zur Säure (IV) reduziert, die bei 139—142° (0,1 mm) siedet. 1,9 g der Säure löste man in 20 cm³ trockenem Benzol und liess nach dem Zugeben von 1,5 g Thionylchlorid über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Zur Vervollständigung der Chlorierung wurde am andern Morgen eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und hierauf das Benzol im Vakuum sorgfältig abgesaugt. Das schwach braun gefärbte Säurechlorid verdünnte man mit 20 cm³ Schwefelkohlenstoff und liess die erhaltene Lösung zu 2 g Aluminiumchlorid, das mit wenig Schwefelkohlenstoff überschichtet war, bei 0° zufließen. Nach 12stündigem Stehen wurde die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Keton (250 mg) wurde aus Benzin (Sdp. 100—110°) in kurzen schwach gelblich gefärbten Prismen erhalten (Smp. 112—113°).

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,43	H 7,90%
	Gef. „ 76,31	„ 8,07%

Der durch Umsatz des Ketons mit Methyl-magnesium-jodid bereitete Alkohol (VI) schmolz bei 83—84°. Er wurde bei einer Badtemperatur von 310° 2 Stunden mit Palladiumkohle dehydriert. Das erhaltene 1,2,5-Trimethyl-6-methoxy-naphtalin (VII) schmolz bei 89—90°.

3,008 mg Subst. gaben 9,26 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O

2,547 mg Subst. gaben 3,000 mg AgJ

$C_{14}H_{16}O$	Ber. C 83,96	H 8,06	OCH ₃ 15,5%
	Gef. „ 83,95	„ 8,00	„ 15,5%

Das Additionsprodukt mit 1,3,5-Trinitrobenzol krystallisiert aus Methanol in ziegelroten Nadelchen, die bei 146—147° schmelzen.

3,859 mg Subst. gaben 8,23 mg CO₂ und 1,49 mg H₂O.

$C_{20}H_{19}O_7N_3$	Ber. C 58,08	H 4,63%
	Gef. „ 58,16	„ 4,30%

Der Naphtol-methyläther wie auch sein Trinitro-benzolat gaben, gemischt mit den entsprechenden Derivaten des Dehydrierungs-naphtols aus Hederagenin, keine Depression des Schmelzpunktes.

Destillation des Trimethyl-naphtols mit Zinkstaub.

50 mg Naphtol, welches durch Dehydrierung von Amyrin gewonnen wurde, destillierte man in Portionen von 10 mg in Knie-röhrchen mit der 20fachen Menge Elektrolyt-zinkstaub. Die Röhrchen wurden hierauf zerschnitten und mit Äther ausgekocht. Aus der sorgfältig mit Lauge und Wasser gewaschenen Ätherlösung erhielt

man beim Eindampfen ein mit Krystallen durchsetztes Öl, welches einer fraktionierten Destillation bei 12 mm unterworfen wurde. Die bei einer Ölbadtemperatur von 130° übergehende Fraktion (20 mg) wurde einmal über Natrium destilliert und in ihr rotes Pikrat übergeführt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 136—137° schmolz. Die Pikrat-Mutterlaugen wurden gespalten und aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff das gelbe Styphnat bereitet. Das Styphnat schmolz rein bei 128—129°. Beide Derivate gaben gemischt mit den entsprechenden Derivaten aus reinem Agathalin keine Schmelzpunktsdepression.

Katalytische Hydrierung des 6-Oxy-agathalins (aus Amyrin) gefolgt von nachheriger Dehydrierung.

Gearbeitet wurde nach der früheren Vorschrift¹⁾. Wir geben hier nur die Analysen der zwei früher nicht bereiteten Derivate.

Styphnat, Smp. 128—129°.

3,983 mg Subst. gaben 8,06 mg CO₂ und 1,56 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₃N₃ Ber. C 54,92 H 4,13%

Gef. „ 55,19 „ 4,83%

Trotylat, Smp. 90—90,5°.

2,984 mg Subst. gaben 6,62 mg CO₂ und 1,29 mg H₂O

C₂₀H₁₉O₃N₃ Ber. C 60,44 H 4,82%

Gef. „ 60,50 „ 4,83%

Die Analysen wurden in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

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

172. Polyterpene und Polyterpenoide CIX²⁾.

Zur Kenntnis der Glycyrrhetinsäure

von L. Ruzicka und H. Leuenberger.

(2. XI. 36.)

In unserem Laboratorium wurde eine Anzahl von Polyterpenen, die bei der Dehydrierung Sapotalin lieferten und für die früher Bruttoformeln mit einer von 30 abweichenden Zahl der Kohlenstoffatome angenommen wurden, einer genaueren Untersuchung unterzogen und dabei festgestellt, dass dieselben zu den Triterpenen gehören³⁾. Von besonderem Interesse war das vor kurzem erhaltene

¹⁾ Helv. **19**, 391 (1936).

²⁾ CVIII. Mitt. Helv. **19**, 1391 (1936).

³⁾ Ruzicka und Furter, Helv. **15**, 472 (1932). Über die Feststellung von 30 C-Atomen bei der Elemisäure, vgl. Lieb und Mladenović, M. **58**, 59 (1931).