

#### D. Verseifungen.

Die Einwagen wurden in den dazu benützten Spezialkölbchen mit je 1,5 cm<sup>3</sup> 0,2-n. bzw. 1,0-n. 80-proz. alkoholischer Kalilauge versetzt und mit wieder je 1,5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol verdünnt, sodass die eigentliche Verseifungskonzentration 0,1-n. bzw. 0,5-n. war. Versuchsdauer 22 Stunden, Temperatur 80°.

Sowohl der Methylester als der Acetyl-methylester lösten sich zunächst nur schwer in der alkoholischen Lauge. Nachdem etwa 1—2 Stunden erhitzt war, trat klare Lösung ein.

Glycyrrhetinsäure-methylester:

- 4 e) 20,54 mg Subst. verbrauchten 0,428 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH  
Verseifungskonzentration: 0,5-n.
- 4 f) 19,86 mg Subst. verbrauchten 0,315 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH  
Verseifungskonzentration: 0,1-n.

Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester:

- 7 e) 19,30 mg Subst. verbrauchten 0,736 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH  
Verseifungskonzentration: 0,5 n.
- 7 f) 18,61 mg Subst. verbrauchten 0,643 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH  
Verseifungskonzentration: 0,1-n.

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

---

#### 44. Polyterpene und Polyterpenoide CXII<sup>1</sup>).

Über die Struktur der Ringe C—E der pentacyclischen Triterpene

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg und K. Hofmann.

(15. II. 37.)

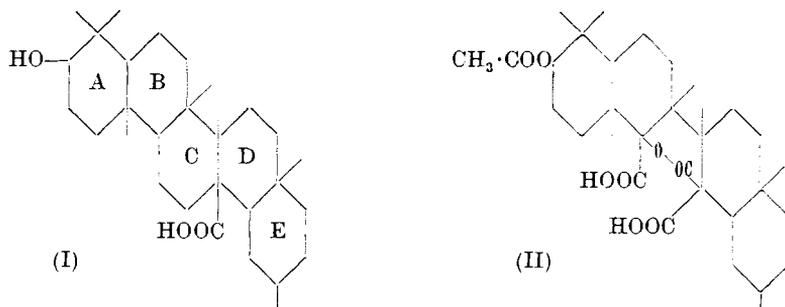
Es wurde kürzlich<sup>2</sup>) darauf aufmerksam gemacht, dass die für die pentacyclischen Triterpene, welche bei der Dehydrierung das Polymethyl-picen vom Smp. 306° liefern, neuerdings in Erwägung gezogenen Kohlenstoffgerüste keine Erklärung geben für die Entstehung des Sapotalins (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) und des 2,7-Dimethyl-naphtalins als Dehydrierungsprodukte. Auf Grund gewisser, sowohl in negativer wie positiver Richtung aufschlussreicher experimenteller Ergebnisse, die unten kurz erwähnt werden und über die später ausführlicher berichtet werden soll, drängte sich uns die Überzeugung auf, dass das Carboxyl und die Doppelbindung nicht im Ringe E, sondern in C liegen müssen, wodurch man zur

---

<sup>1</sup>) CXI. Mitt. Helv. **20**, 312 (1937).

<sup>2</sup>) Helv. **19**, 1391 (1936); Chemistry and Industry **56**, 119 (1937).

Formel I für Oleanolsäure gelangt, die alle bisher mit Sicherheit aufgeklärten Dehydrierungsprodukte wie auch die Ergebnisse des Abbaus zu erklären erlaubt.



Diese Formel enthält die Ringe A und B, so wie sie kürzlich<sup>1)</sup> auf Grund der Konstitution des Dehydrierungsnaphtols, der Abbaurisultate und der Isoprenregel mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit abgeleitet wurden. Für die Ringe C—E, über die bisher keine brauchbaren Aussagen gemacht werden konnten, wird die in Formel I angegebene Struktur vorgeschlagen.

Von den isolierten und in ihrer Konstitution aufgeklärten Dehydrierungsprodukten leiten sich das 1,2,3,4-Tetramethyl-benzol vom Ring A ab, das 1,5,6-Trimethyl-2-oxy-naphtalin (2-Oxy-agathalin) aus den Ringen A und B<sup>2)</sup>, das 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin gleichfalls aus A und B nach Wanderung der einen Methylgruppe bei der Wasserabspaltung, das 2,7-Dimethyl-naphtalin und das 1,2,7-Trimethyl-naphtalin aus D und E, das 1,7,8-Trimethylphenanthren aus A—C.

Von den noch nicht völlig aufgeklärten Dehydrierungsprodukten seien hier im Zusammenhange mit Formel I nur einige erwähnt. Das  $C_{18}H_{18}$  (Smp. 126—127°)<sup>3)</sup> könnte das 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren vorstellen (Ringe A, B, C, ?). Der gleichfalls aus Hederagenin erhaltene Kohlenwasserstoff vom Smp. 245° und der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}$ <sup>4)</sup> könnte das aus den Ringen A, B, C, D entstandene 1,2,7,8-Tetramethyl-chrysen sein (vielleicht liegt auch nur ein entsprechendes Trimethyl-chrysen vor).

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 1391 (1936); Chemistry and Industry **56**, 119 (1937).

<sup>2)</sup> Wir isolierten beim Dehydrieren von Oleanolsäure mit Selen, Helv. **17**, 450 (1934), u. a. den gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoff  $C_{29}H_{50}$ ; die Lage der Doppelbindung in I bildet also keinen Gegensatz zum Auftreten des Methyls in Stellung 5 beim Oxy-agathalin.

<sup>3)</sup> Helv. **15**, 447 (1932).

<sup>4)</sup> Helv. **17**, 446 (1934) und eine spätere Mitteilung.

Für das Polymethyl-picen hätte sich aus den kürzlich diskutierten Kohlenstoffgerüsten<sup>1)</sup> entweder die Formel des 1, 2, 10-(gleich 1, 9, 10)-Trimethyl-picens oder des 1, 10-Dimethyl-picens ableiten sollen. Beide Kohlenwasserstoffe sind inzwischen synthetisch hergestellt worden und schmelzen bei 372-373<sup>0</sup> bzw. 370—371<sup>0</sup>, können also mit dem Dehydrierungspicen nicht identisch sein. Nach der Formel I müsste das Polymethyl-picen entweder 1, 2, 8-(gleich 3, 9, 10)-Trimethyl-picen oder 1,8-(gleich 3, 10)-Dimethyl-picen bzw. ein Gemisch beider sein. Das 3, 9, 10-Trimethyl-picen wurde schon früher bereitet<sup>2)</sup> und erwies sich als verschieden vom Dehydrierungspicen. Da aber der Schmelzpunkt des synthetischen 3, 9, 10-Trimethyl-picens sehr unscharf war, sind wir damit beschäftigt, diesen Kohlenwasserstoff noch nach einer anderen Methode herzustellen, ebenso auch das 1,8-Dimethyl-picen.

Inzwischen konnte bei der Dehydrierung des Amyrins ein Oxy-picen C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O (Smp. 330—331<sup>0</sup>, Smp. des Methyläthers C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O 358—359<sup>0</sup>) erhalten werden (gemeinsam mit *H. Schellenberg*). Die Synthese des nach Formel I in Betracht kommenden 1,8-Dimethyl-2-methoxy-picens, über die demnächst berichtet werden soll, dürfte für die endgültige Klärung von grosser Bedeutung sein.

Von den Abbauprodukten, die für die Aufstellung der Formel I massgebend waren, möchten wir hier besonders die durch Umwandlung des ungesättigten Ringes der Oleanolsäure (C in Formel I) entstandene Acetyl-lacton-dicarbonensäure<sup>3)</sup> erwähnen, der Formel II zukommen würde. Diese Formel erklärt die bisher unverständlich gebliebene Tatsache, dass bei der Dehydrierung von II das 2,7-Dimethylnaphthalin erhalten werden konnte<sup>4)</sup>.

Die Verlegung der Doppelbindung in den Ring E bei unseren früheren Formeln war u. a. besonders durch eine Angabe von *Schicke* und *Wedekind*<sup>5)</sup> bedingt, die beim Oxydieren von Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd nach einer bestimmten Vorschrift die Abspaltung von 5 C-Atomen unter Bildung der „Acetyl-viscolsäure“ beschrieben. Unsere Wiederholung dieses Versuches gemeinsam mit *Cohen* ergab als einziges saures Produkt die eben erwähnte Acetyl-lacton-dicarbonensäure (II), die den gleichen Smp. 293—294<sup>0</sup> aufweist wie ihn *Schicke* und *Wedekind* für Acetyl-viscolsäure angeben. Die Existenz der letzteren Verbindung, die im Widerspruche mit Formel I stehen würde, wird dadurch sehr in Frage gestellt.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 1391 (1936); Chemistry and Industry **56**, 119 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **19**, 377 (1936).

<sup>3)</sup> Helv. **19**, 114 (1936).

<sup>4)</sup> Helv. **19**, 124 (1936).

<sup>5)</sup> Z. physiol. Ch. **215**, 200 (1933).

Es ist noch bemerkenswert, dass das Kohlenstoffgerüst I in den Ringen A—C eine regelmässige Kette von 4 Isoprenresten enthält, wie sie in den meisten Diterpenen, z. B. Phytol, Vitamin A, Agathen-disäure u. a. enthalten ist. Die übrigen zwei Isoprenreste, welche die Ringe D und E bilden, sind unregelmässig gelagert.

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

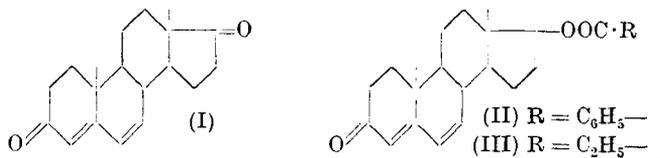
#### 45. Sexualhormone XXI<sup>1)</sup>.

##### Über zweifach ungesättigte Ketone der Androstanreihe

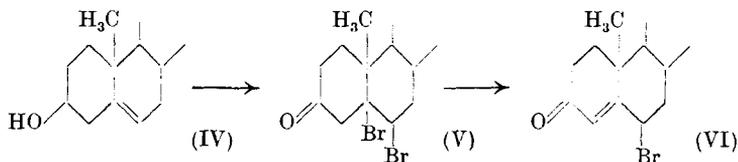
von L. Ruzicka und Werner Bosshard.

(15. II. 37.)

Zweifach ungesättigte Ketone der Androstanreihe, welche die beiden Doppelbindungen in Konjugation zur 3-ständigen Keto-Gruppe enthalten, sind im Zusammenhange mit unseren systematischen Arbeiten auf diesem Gebiete von Interesse. Vor kurzem wurde von *E. Dane*, *Yu Wang* und *W. Schulte*<sup>2)</sup>  $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3-on aus dem 5,6-Dibrom-cholestanon über das  $\Delta^4$ -6-Brom-cholestanon bereitet. Auf ähnlichem Wege gelang es uns, das  $\Delta^{4,6}$ -Androstadien-3,17-dion (I), das  $\Delta^6$ -Dehydro-testosteron-benzoat (II) und das  $\Delta^6$ -Dehydro-testosteron-propionat (III) darzustellen.



Als Ausgangsmaterialien dienten für (I) das  $\Delta^5$ -trans-Dehydroandrosteron, und für (II) und (III) die 17-Monoester vom  $\Delta^5$ -Androsten-3-trans, 17-diol.



<sup>1)</sup> XX. Mitt. Helv. 20, 244 (1937).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. 245, 80 (1936).