

106. Über Steroide und Sexualhormone.

179. Mitteilung¹⁾.

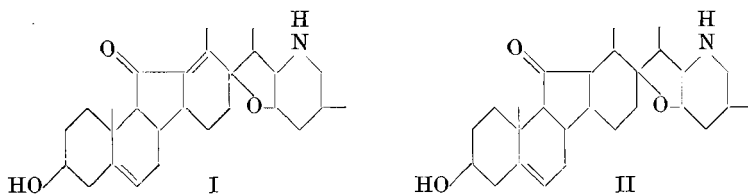
Notiz zur Herstellung von Dihydro-jervin

von R. Anliker, H. Heusser und O. Jeger.

(12. III. 52.)

Das Veratrum-Alkaloid Jervin, welches nach den neuesten Untersuchungen von *J. Fried*, *O. Wintersteiner*, *M. Moore*, *B. M. Iselin* & *A. Klingsberg*²⁾ die Konstitutionsformel I besitzt, weist im stickstofffreien Teil der Molekel eine α, β -ungesättigte Keto-Gruppierung sowie eine isolierte Doppelbindung auf. *W. A. Jacobs* & *L. C. Craig*³⁾ und später auch *W. A. Jacobs* & *C. F. Huebner*⁴⁾ beschrieben Versuche, nach welchen es gelingen soll, die Doppelbindung der α, β -ungesättigten Keto-Gruppierung selektiv durch Hydrierung mit Platin-Katalysator in Feinsprit-Lösung abzusättigen.

Bei wiederholten Versuchen, nach dieser Vorschrift Dihydrojervin (II) zu bereiten, stellten wir fest, dass diese Reduktion ausserordentlich langsam verläuft und zu Gemischen führt, aus denen sich das gesuchte Dihydrojervin (II) nur mühsam und zudem nur in unbefriedigender Ausbeute gewinnen lässt.



Wird jedoch die Hydrierung von Jervin (I) in 0,1-n. äthylalkoholischer Kalilauge durchgeführt, so erfolgt die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff relativ rasch, worauf die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Auf diese Weise gelingt es, das gesuchte Dihydrojervin (II) in über 75% Ausbeute leicht rein zu gewinnen. Das Präparat weist im UV. die in Figur A abgebildete Absorptionskurve mit einem für isolierte Keto-Gruppen charakteristischen, flachen Maximum bei 280—310 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1,74$) auf.

Von Interesse ist das IR.-Absorptionsspektrum⁵⁾ von Dihydrojervin (II) (vgl. Fig. B), in welchem bei 1730 cm^{-1} eine Carbonyl-

¹⁾ 178. Mitt. Helv. **35**, 665 (1952).

²⁾ Am. Soc. **73**, 2971 (1951).

³⁾ J. Biol. Chem. **148**, 51 (1943).

⁴⁾ J. Biol. Chem. **170**, 635 (1947).

⁵⁾ Das IR.-Absorptionsspektrum wurde von *A. Hübscher* in Nujol-Paste auf einem Baird-„double-beam“-Spektrographen aufgenommen. Herrn P.D. Dr. *Hs. H. Günthard* danken wir für die Diskussion dieses Spektrums.

Bande feststellbar ist. Diese Lage der ν (CO)-Frequenz spricht eher für das Vorliegen eines fünfgliedrigen als eines sechsgliedrigen Ringketons, was im Einklang mit der von *O. Wintersteiner* und Mitarbeitern¹⁾ vorgeschlagenen Formel I für Jervin steht.

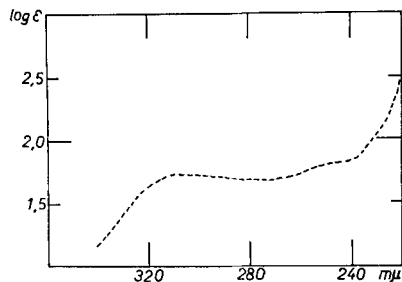
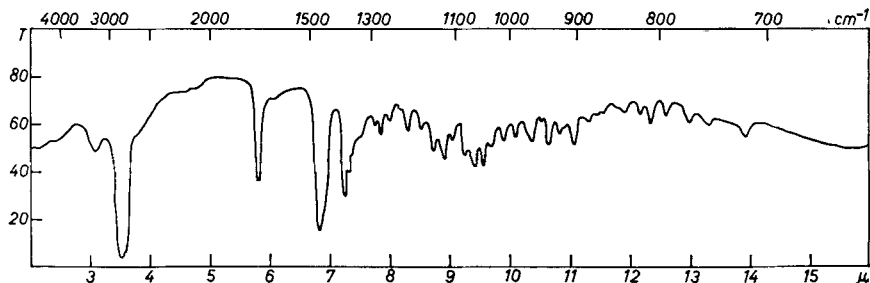
Fig. A²⁾.

Fig. B.



Dihydro-jervin (II). 200 mg Platinoxid wurden in 10 cm³ Feinsprit vorhydriert. Zum fein verteilten Katalysator wurde eine Lösung von 500 mg Jervin (I) und 275 mg Kaliumhydroxyd in 40 cm³ Feinsprit gegeben. Die Wasserstoffaufnahme kam nach 24 Std. zum Stillstand, nachdem 30 cm³ (= 1,01 Mol) Wasserstoff verbraucht worden waren. Vom Katalysator wurde durch Filtration durch Celite abgetrennt und das Filtrat im Vakuum bis auf wenige cm³ eingengt. Die Lösung wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Die in üblicher Weise aufgearbeitete Substanz kristallisierte aus Aceton-Wasser in weissen, prismatischen Nadeln vom Smp.³⁾ 246–248° (380 mg). Nach dreimaligem Umkristallisieren wurden 300 mg reines Produkt vom Smp. 247–248,5° erhalten. Die Mischprobe mit Jervin vom Smp. 247–249°, das ebenfalls aus Aceton-Wasser umkristallisiert worden war, schmolz bei 239–241°. Zur Analyse wurde das Präparat 24 Std. im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

$$[\alpha]_D = -85^\circ \quad (c = 0,892 \text{ in Äthanol})$$

3,652 mg Subst. gaben 10,148 mg CO₂ und 3,123 mg H₂O

C₂₇H₄₁O₃N Ber. C 75,83 H 9,66% Gef. C 75,83 H 9,57%

Die Analyse wurde in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ *Am. Soc.* **73**, 2971 (1951).

²⁾ Aufgenommen in Feinsprit-Lösung.

³⁾ Die Schmelzpunkte wurden im evakuierten Röhrchen bestimmt.

Zusammenfassung.

Es wird eine präparativ günstige Vorschrift zur selektiven Hydrierung des Veratrum-Alkaloids Jervin (I) gegeben. Das IR.-Absorptionsspektrum des Dihydro-jervins (II) steht in bester Übereinstimmung mit der von Wintersteiner und Mitarbeitern (l. c.) aufgestellten Konstitutionsformel I für Jervin.

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

107. Diagrammes *Debye-Scherrer* de corps cristallisant à basse température; application aux alcools¹⁾

par J. M. Dunoyer.

(12 III 52)

L'étude des réseaux cristallins des corps solides à basse température par la méthode de diffraction des rayons X ne comporte jusqu'à présent qu'un assez petit nombre de résultats expérimentaux. Dans son ouvrage sur les basses températures en physique, *Ruhemann*²⁾ décrivait, dès 1937, plusieurs dispositifs permettant de résoudre ce problème expérimental. Certains des appareils décrits permettent de porter l'échantillon à des températures voisines du zéro absolu. Ils ont à peu près tous l'inconvénient d'être d'une réalisation et d'un maniement difficiles. En 1946, *Ubbelohde & Woodward*³⁾ ont indiqué une méthode de refroidissement de l'échantillon qui doit donner de bons résultats. Ils ne disent malheureusement pas comment sont réalisés la mise en place et le centrage de l'échantillon dans la chambre photographique.

Dispositif expérimental.

Nous trouvant en présence de ces lacunes de la documentation dans ce domaine, il a été nécessaire pour aborder cette technique dans de bonnes conditions, de concevoir et de dessiner complètement un appareil dont l'usage s'est révélé commode, et que nous décrivons rapidement. Nous avons bénéficié ici de la grande expérience acquise par notre collaborateur M. L. Bouttier⁴⁾.

Système de refroidissement (fig. 1). Le système de refroidissement est constitué par un tube en laiton A de 10–12 mm de diamètre, plongeant dans de l'air ou mieux, de

¹⁾ Communication présentée à l'Assemblée générale de la Société suisse de chimie du 24 février 1952 à Fribourg et publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

²⁾ Cambridge University Press 1937.

³⁾ Proc. Roy. Soc. **185**, 448 (1946).

⁴⁾ L. Bouttier, Thèse Paris 1951.