

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Compteur proportionnel 4π pour les contrôles de l'activité absolue*

Introduction

Parmi les méthodes de mesures absolues de la radioactivité de noyaux émetteurs de rayons β purs, celle qui nous est apparue à la fois pouvoir se prêter le mieux à un emploi systématique en routine sans exiger un appareillage trop complexe et nécessiter de longues manipulations, et présenter toutes les garanties de reproductibilité, est certainement le comptage en géométrie 4π dans un détecteur proportionnel à gaz.

En principe, lors des mesures en géométrie 4π , la source est placée au centre du détecteur; ainsi toutes les radiations émises traversent une partie du volume sensible et sont détectées.

Pratiquement cependant, il est indispensable qu'un certain nombre de conditions soient satisfaites pour que le résultat corresponde bien à l'activité absolue de la source mesurée:

- a) Il faut d'abord que l'efficacité intrinsèque du détecteur aux radiations soit égale à l'unité: $\varepsilon = 1,00$.

La probabilité d'être détectée d'une particule traversant le volume sensible du compteur définit l'efficacité intrinsèque.

Pour des gaz de comptage comme le méthane et avec un champ électrique suffisant, il suffit que l'interaction primaire produise un minimum de paires d'ions pour amorcer le processus de multiplication ionique et donner lieu à la formation d'une impulsion¹.

Compte tenu des dimensions des détecteurs, seules les particules β dont l'énergie est inférieure à 400 eV ne satisfont pas à cette condition. Elles ne représentent généralement pas plus de 0,1 %, même pour les transitions β les moins énergétiques. L'efficacité intrinsèque devrait donc être égale à l'unité.

Il pourrait résulter d'impulsions doubles ou multiples créées par une seule particule dans le compteur ou dans la chaîne électronique, que l'efficacité intrinsèque dépasse l'unité. Dans le compteur proportionnel, la probabilité de formation d'impulsions doubles est bien moindre que dans le compteur de Geiger-Müller.

- b) Le rapport à 4π de l'angle solide sous lequel la source voit le volume sensible du compteur définit le *facteur géométrique*. Pour le compteur 4π , il doit être égal à l'unité ($G = 1,00$). Comme la source doit être centrée dans le compteur il faut que son support soit construit de sorte qu'il n'introduise pas d'angle mort. Ceci est d'autant plus nécessaire que la source est plus étendue. Les sources et les supports non-conducteurs de l'électricité sont une cause fréquente de diminution de la géométrie, car ils provoquent des distorsions du champ électrique et réduisent le volume sensible à proximité de la source.
- c) Le rapport du nombre des particules β non-absorbées au nombre total des particules β , ou *facteur d'absorption* du support, doit être égal à l'unité ($T = 1,00$). Parmi les supports réalisables, il faut citer les membranes métalliques minces – imposant une correction importante et relativement incertaine – et les membranes synthétiques environ dix fois plus minces, rendues conductrices par une métallisation à l'or. Toute-

* Communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Sion le 31 août 1963.

¹ B. D. PATE et L. YAFFE, Disintegration-Rate Determination by 4π -Counting, Part. I, II, III, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 610–32, 929–37, 1656–68.

fois, la préparation de ces dernières est délicate pour être reproductible en travail rapide de routine.

- d) L'autoabsorption des radiations β dans la substance même de la source doit être négligeable, c'est-à-dire que le *facteur d'autoabsorption*, ou rapport du nombre de particules β non-absorbées par la source au nombre des particules émises au sein de celle-ci, soit égal à l'unité ($S = 1,00$). C'est certainement le plus gros handicap de la méthode. Il peut être évité, par l'emploi de substances radioactives accompagnées de très peu d'entraîneur. Cependant cela n'est vraiment possible qu'avec les composés à haute activité spécifique.
- e) Lors du travail dans la région de Geiger-Müller, les pertes de comptage dues au temps mort élevé du compteur limitent l'activité mesurable au $m\mu C$. Avec le compteur proportionnel, dont le temps mort est très réduit, il est possible de travailler avec des sources bien plus intenses. Les pertes de comptage sont alors essentiellement dues à l'électronique associée. Pour pouvoir préciser la correction de comptage, on impose souvent à l'installation un temps de résolution déterminé. Enfin la mesure du *mouvement propre* du détecteur en l'absence de source, mais en présence d'un support vierge, permet de soustraire du taux de comptage de la source les impulsions qui ne la concernent pas.

Méthode développée en vue d'une application courante

La méthode de mesure absolue par comptage proportionnel en géométrie 4π est susceptible d'atteindre une précision de l'ordre de 1 % au prix de mesures délicates, incompatibles avec les contrôles rapides nécessités par les applications courantes. En routine, une bonne reproductibilité est la condition importante alors qu'une précision bien moindre, d'environ 5 %, est généralement suffisante.

C'est pourquoi nous avons pris d'emblée le parti suivant qui simplifie beaucoup les opérations :

- a) Le domaine des tensions de fonctionnement des compteurs proportionnels au méthane se situe au-dessus de 3000 V comme le montrent des publications récentes^{2, 3}. De telles tensions exigent un générateur peu courant et nécessitent d'excellents isolants. Grâce à l'emploi d'un fil de tungstène très fin (diamètre 10μ), mais régulier, nous avons pu ramener les tensions de fonctionnement à près de 2000 volts. Par ailleurs nous avons renoncé au remplissage du compteur sur une rampe à haut vide et avons travaillé avec des compteurs 4π à circulation gazeuse. Le gain de temps est considérable mais cela suppose une surveillance attentive du débit gazeux.

- b) Après plusieurs essais nous avons préféré, pour la routine, l'emploi de supports métalliques aux membranes synthétiques métallisées dont la préparation est laborieuse. Les membranes métalliques sont confectionnées à partir de feuille d'aluminium épaisse d'environ 1μ . Relativement rigides et bonnes conductrices, elles permettent d'obtenir un champ électrique reproductible au voisinage de la source. Ainsi l'étendue du volume sensible est indépendante de la tension appliquée dans un large domaine.

La préparation des supports en aluminium est rapide. Lors de l'évaporation de la solution radioactive pour la confection des sources, le support résiste bien au traitement thermique; l'emploi de certaines solutions acides ou basiques demande par contre des précautions particulières. Enfin, l'épaisseur de la feuille est constante et diminue l'incertitude sur le facteur d'absorption, qui doit être déterminé avec soin, indépendamment de la mesure de routine et pour chacun des différents radioisotopes dont on envisage la mesure.

Les facteurs d'absorption sont déterminés par deux méthodes, extrapolation à l'origine de la courbe d'absorption obtenue avec une source sous laquelle on dispose des supports d'épaisseurs croissantes, comptage séparé puis simultané des impulsions de chaque demi-compteur (voir plus loin) d'une part, et la méthode du sandwich, améliorée par MANN et SELIGER d'autre part.

- c) Nous avons enfin choisi de contrôler l'activité absolue avant de diluer les solutions radioactives de base qui sont le plus souvent sans entraîneur. L'adjonction de traces d'isotope stable n'introduit qu'une faible autoabsorption, mais elle évite les erreurs dues à l'adsorption aux parois des récipients utilisés.

Ce procédé ne convient toutefois pas à tous les cas et nous devons encore étudier la manière de corriger l'autoabsorption.

Description de l'installation

Le compteur proportionnel utilisé est représenté à la figure 1. Ses deux parties principales, ou demi-compteurs, sont facilement séparables pour permettre l'introduction de la source. En outre, chaque demi-compteur peut être démonté, pour faciliter son entretien (décontamination, polissage).

Chaque anode est alimentée séparément. L'entrée du préamplificateur est disposée de telle manière qu'il soit possible d'interrompre le comptage de l'un ou l'autre demi-compteur sans le priver de son alimentation en haute tension.

Le gaz de comptage, du méthane pur, alimente en parallèle les deux cavités du compteur. Le débit, réglé par un manodétendeur et un tube capillaire, est contrôlé à la sortie par un dispositif qui permet le comptage des bulles. L'étanchéité est assurée par un cordon de PVC soudé et un serrage convenable de l'ensemble qui nous a donné toute satisfaction.

La *haute tension* utilisée pour les essais est du type Baird Atomic n° 319; la stabilisation est meilleure que 0,3‰; elle fournit respectivement $600\mu A$ à $100\mu A$, sous une tension variable de 1 à 5 kV; elle a été modifiée et réétalonnée avec précision pour permettre une mesure précise et reproductible des tensions à ± 3 volts; cependant des instruments moins élaborés sont suffisants en routine.

² K. MARTINSSON, *Absolute Measurements with a 4π -Counter*, AE-5, 2nd revised edition, Aktiebolaget Atome Energi, Stockholm 1959.

³ G. BERTOLINI et O. TERRACINI, *Standardisation of Alpha and Beta Emitters by 4π -Counter*, Part I: *The Counter*, CNI-15, Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari, Centro di Studi Nucleari di Ispra.

Un préamplificateur à gain 5 transmet sous basse impédance (75Ω) les impulsions du compteur à l'amplificateur. Ce dernier est formé de deux unités en série, la première d'un gain fixe de 100, la seconde d'un gain variable de 5 à 100. Le discriminateur qui suit fixe un seuil entre 10 et 100 volts. Enfin, l'échelle utilise cinq décades électroniques; son temps de résolution est inférieur à $5 \mu s$.

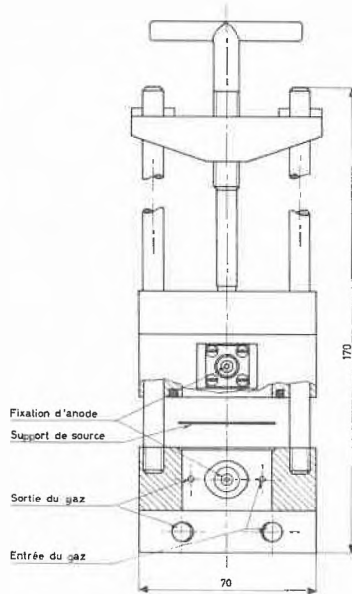


Fig. 1

Les membranes-support sont constituées par de la feuille d'aluminium de $1 \mu^*$ (épaisseur massique de $230 \mu g/cm^2$) découpée approximativement aux dimensions de l'anneau d'aluminium (diamètre extérieur 38 mm, diamètre intérieur 32 mm, épaisseur 0,5 mm), puis fixée à l'aide d'un vernis très dilué à l'acétate d'amyle et enfin tendue; après séchage à l'air chaud, l'excès de la membrane qui dépasse l'anneau est délicatement enlevé.

Pour préparer les sources, on dépose 10 à 50 mg d'une solution aqueuse stable du radioélément à mesurer sur une surface centrée de 10 à 20 mm². La quantité exacte de solution déposée ne peut être déterminée volumétriquement; une courbe d'évaporation est établie en pesant le dépôt toutes les 30 secondes puis extrapolée au moment du dépôt. Les solutions utilisées sont décrites ci-après:

Isotope	$E_{\beta_{max}}$	Nature chimique
P-32	1,712 MeV	Na_2HPO_4 aq.
Cl-36	0,714 MeV	$NaCl$ aq.
Ca-45	0,256 MeV	$CaCl_2$ aq.
C-14	0,158 MeV	CH_3COONa aq.
Ni-63	67 KeV	$NiCl_2$ aq.

Dans le cas du Ni-63, afin d'éviter l'attaque de l'aluminium par cette solution acide, nous avons déposé préalablement une goutte d'ammoniaque très diluée au sein de laquelle nous avons ajouté la solution de nickel, les quantités étant très approximativement stœchiométriques. Malgré l'activité spécifique élevée des solutions, l'autoabsorption ne peut être négligée que dans les cas du P-32 et Cl-36.

* Nous remercions la firme Nyffeler-Corti S. A., Kirchberg BE, qui nous a fourni gratuitement ces feuilles.

Résultats obtenus

a) Efficacité intrinsèque

Pour les mesures courantes, le gain a été fixé à $2,5 \cdot 10^4$ et le discriminateur à 10 volts. Les plateaux commencent un peu au-dessus de 2000 volts et s'étendent sur au moins 300 volts, avec une pente de 0,3 à 0,5 % / 100 V.

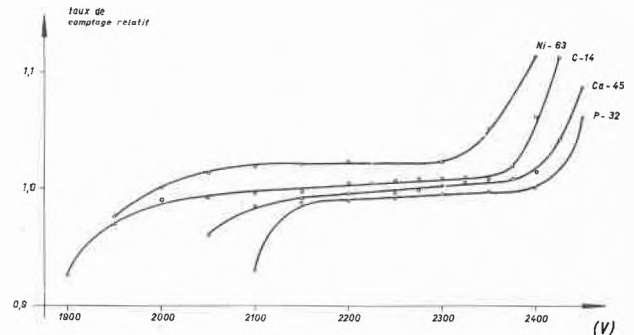


Fig. 2

La figure 2 donne les courbes de taux de comptage-tension appliquée pour quatre émetteurs β purs, P-32, Ca-45, C-14, Ni-63; l'ionisation spécifique variant inversement avec l'énergie, les plateaux commencent d'autant plus tôt que l'énergie maximum β est plus basse. Ce graphique nous montre que le compteur est apte à mesurer l'activité absolue des radioéléments émetteurs β dans une large gamme d'énergies avec une incertitude de 1 à 2 %. La valeur un peu élevée de la pente pourrait être diminuée par l'emploi d'un amplificateur de haute performance et en imposant à l'installation de mesure un temps de résolution constant et assez élevé.

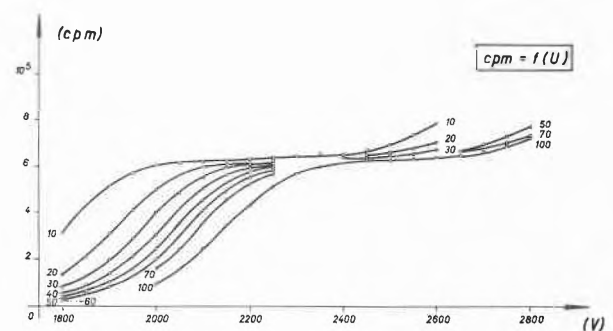


Fig. 3. Palier à discrimination croissante

La figure 3 donne le taux de comptage en fonction de la tension appliquée, à tension de discrimination croissante, et montre bien l'élévation du début du plateau avec celle de la tension du discriminateur. Elle confirme d'autre part le fonctionnement correct du compteur dans le domaine proportionnel et notamment son efficacité intrinsèque convenable.

Nous considérons que c'est le taux de comptage au début du palier qui représente le mieux le taux de désintégration puisque l'efficacité intrinsèque est sensiblement

égale à l'unité. Dans ces conditions, l'erreur sur le taux de comptage est de l'ordre de 1 %.

b) Facteur géométrique

Nous avons d'abord vérifié la symétrie du compteur par rapport au plan du support de source. Une même source disposée normalement d'abord, puis retournée, donne les mêmes taux de comptage.

Pour contrôler la géométrie 4π du compteur, des sources ponctuelles ont été placées en divers points sur la membrane-support; taux de comptage et plateaux ont été déterminés pour chacun de ces points.

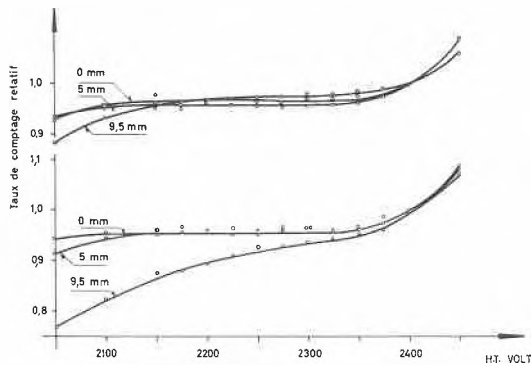


Fig. 4

La figure 4 donne les paliers pour une source décentrée de 9,5 mm et déplacée six fois de 60° . Même pour ce décentrage important, deux positions donnent encore un palier convenable et un taux de comptage pratiquement égal à celui d'une source d'activité égale placée au centre.

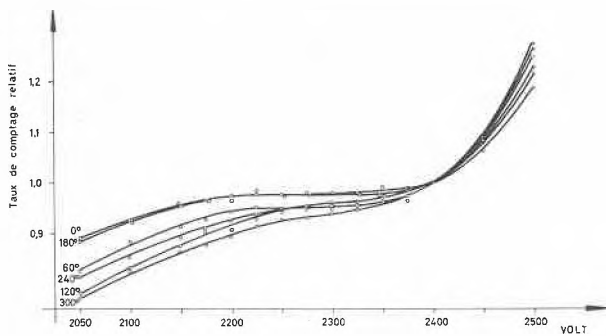


Fig. 5

Ceci est confirmé par la figure 5 qui donne pour deux cas extrêmes les paliers obtenus respectivement pour une source centrée, ou décentrée de 5 mm et de 9,5 mm. Dans

le cas d'un décentrement de 5 mm, tous les paliers sont convenables.

En conclusion ce genre de courbes nous permet d'estimer que le facteur géométrique est constant à moins de 1 % à l'intérieur d'un rayon de 5 mm; pour autant que l'on mesure le taux de comptage au début du palier, cette condition n'est pas limitative, car la plupart de nos dépôts n'excèdent pas un diamètre de 2 mm.

c) Atténuation dans le support d'aluminium

Dans le domaine d'énergies allant du P-32 au Ca-45, il est possible de tracer des courbes d'absorption assez exactes pour que l'extrapolation donne une valeur du facteur d'absorption précise à mieux de 1 %. Pour le C-14 l'extrapolation est plus délicate et l'erreur sur son appréciation atteint déjà 2 %. Enfin, dans le cas du Ni-63, la correction dépasse 10 % et l'incertitude absolue est de 4 à 5 %, donc considérable.

Conclusion

Par ce travail préliminaire, nous avons obtenu des conditions qui permettent la mesure absolue de préparations radioactives, avec une précision meilleure que 5 %. Ces conditions sont telles qu'une détermination de routine soit parfaitement réalisable avec un appareillage relativement simple et dans un temps assez court. Toutefois, ces conclusions ne sont valables que pour autant que l'autoabsorption puisse être négligée. Enfin dans le cas des émetteurs β d'énergie très faible (au-dessous de 100 KeV) la correction d'absorption entraîne des erreurs qui peuvent dépasser la précision indiquée ci-dessus.

Résumé

Une méthode de routine est proposée pour la mesure absolue d'émetteurs β purs par comptage proportionnel en géométrie 4π . Les conditions choisies permettent des mesures rapides avec une précision de l'ordre de 5 %, pour autant que l'autoabsorption puisse être négligée, et qu'il ne s'agisse pas d'émetteurs dont l'énergie maximum β soit inférieure à 100 KeV.

Summary

A routine method is proposed for the measurement of pure β -emitters by 4π -proportional counting. The conditions are determined to give rapid absolute measurements, with an error better than 5 %, provided self absorption is negligible, and β -energy is greater than 0,1 MeV.

P. LERCH, J. J. GOSTELY et R. LEMP
Institut de Radiophysique Appliquée,
Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Zur Kristallchemie des Sulfosalzes Marrit*

Die Kristallart Marrit ist bis jetzt die einzige, welche seit der Wiedererschließung der Minerallagerstätte Len-

genbach (Binnatal, Kanton Wallis) im Jahre 1958¹ noch nicht wieder gefunden worden ist (vom Liveingit abgesehen, dessen Existenz überhaupt fraglich ist). Wir sind

* Mitteilung Nr. 145 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Teil 12 der Arbeiten über Sulfide und Sulfosalze. Eingegangen am 9. November 1963.

¹ W. NOWACKI, *Mitt. naturforsch. Ges. Bern* [N. F.] 18 (1960) 35-43; *Uerner Mineralien Freunde* 1 (1963) 115-9.

daher Herrn Dr. G.F. CLARINGBULL vom British Museum (Natural History, Department of Mineralogy) in London sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns einen kleinen Marritkristall (Größe etwa 1 mm), den SOLLY seinerzeit vermessen hatte (Nr. xii - 34; BM. 87130), für unsere Zwecke zur Verfügung gestellt hat.

Die Röntgenaufnahmen (Präzessions- und Weissenberg-Diagramme) ergaben die Gitterkonstanten $a_0 = 7,291 \pm 0,008$, $b_0 = 12,68(5) \pm 0,034$, $c_0 = 5,998 \pm 0,005$ Å, $\beta_0 = 91^\circ 13' \pm 2'$ mit $a_0 : b_0 : c_0 = 0,5748 : 1 : 0,4728$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem morphologisch bestimmten Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5763 : 1 : 0,4739$ und $\beta = 91^\circ 15'$.² Die Raumgruppe ist $C_{2h}^5 P2_1/a$. Da die Dichte wegen der geringen Menge, die zur Verfügung stand, pyknometrisch nur ungenau bestimmt werden konnte ($d > 4,3$ gcm⁻³), steht der Zellinhalt noch nicht ganz genau fest (vgl. unten).

Die chemische Zusammensetzung des Marrit wurde an einem Splitter von etwa (0,004 mm³) Größe (= $2 \cdot 10^{-5}$ g) mittels der elektronischen Mikrosonde (Typus Cameca) bestimmt³. Es ergaben sich die Werte: Pb = 41 ± 1 , Ag = $23,7 \pm 1,5$, As = $17,9 \pm 0,5$ und S = $18,8 \pm 1$, $\Sigma = 101,4\%$. Marrit ist also ein reines Pb-Ag-Arsensulfosalz; bis jetzt das einzige dieser Art. Eine mögliche Formel wäre PbAgAsS₃, was durch die Strukturbestimmung noch definitiv bestätigt werden muß. Reine Ag-As-Sulfosalze sind Proustit und Xanthokon (beide Ag₃AsS₃), Smithit und Trechmannit (beide AgAsS₂); Ag-haltig sind noch Hutchinsonit (etwa 0,1%), Lengenbachit (8,7%) und Pearceit (Ag,Cu)₁₆As₂S₁₁ (im Lengenbach bis jetzt nicht gefunden). Marrit ist vermutlich das As-Analogon zu Freieslebenit PbAgSbS₃, der ähnliche Gitterkonstanten ($a_0 = 7,53$, $b_0 = 12,79$, $c_0 = 5,88$, $\beta_0 = 92^\circ 14'$) und dieselbe Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/a$ ⁴ aufweist. Nimmt man für Marrit auch $Z = 4$ Formeleinheiten PbAgAsS₃ an, so erhält man eine röntgenographische Dichte $d_x = 5,822$ gcm⁻³, was in plausibler Nähe von $d_x = 6,2$ gcm⁻³ der Sb-Verbin-

dung Freieslebenit liegt. Die theoretische Zusammensetzung ergibt sich zu Pb = 42,62, Ag = 22,19, As = 15,41, S = 19,78%, in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Mikroanalyse. Die Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Marrit

	Mineral	PbAgAsS ₃
Pb	41,0 ± 1,0%	42,62%
Ag	23,7 ± 1,5%	22,19%
As	17,9 ± 0,5%	15,41%
S	18,8 ± 1,0%	19,78%
Σ	101,4%	100,00%

Tabelle 2: Gitterkonstanten und Raumgruppe von Marrit und Freieslebenit

	Marrit	Freieslebenit
a_0	7.291 ± 0.008 Å	7,53 Å
b_0	12,68(5) ± 0,034	12,79
c_0	5,998 ± 0,005	5,88
β	91° 13' ± 2'	92° 14'
Raumgruppe	$C_{2h}^5 - P2_1/a$	$C_{2h}^5 - P2_1/a$

Marrit ist meistens mit einer noch nicht näher untersuchten Schicht überzogen und ist Binnit oder Pyrit zum Verwechseln ähnlich. – Eine vollständige Kristallstrukturbestimmung ist im Gange.

Wir danken den Herren M. CAPITANT und C. BAHEZRE vom Bureau de Recherches Géologiques et Minières in Paris, welche die Mikrosondenanalyse ausführten, für ihre Hilfe herzlich; ebenso dem Schweizerischen Nationalfonds und der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung der Arbeit. Der eine von uns (B.J.W.) ist der American-Swiss Foundation for Scientific Exchange für ein Reisestipendium zu Dank verpflichtet.

B. J. WUENSCH und W. NOWACKI

Mineralogisches Institut der Universität Bern

² R. H. SOLLY, *Mineral. Mag.* 14 (1905) 72–82, 188–9.³ W. NOWACKI und C. BAHEZRE, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mit.* 43 (1963) 407–11.⁴ E. HELLNER, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 284–95.

Die gegenseitige Beziehung der Boswell-Säuren und eine Ursan → Oleanan-Umwandlung

Ein Schlüssel zur Festlegung der Struktur¹ und Stereochemie^{2,3} des α -Amyrins (I, R₁ = H, R₂ = OH, R₃ = Me) und gleichzeitig auch das erste Beispiel einer direk-

ten Umwandlung eines Ursantriterpenoids in ein Oleanantriterpenoid war die säurekatalysierte Isomerisation des Ursa-9(11):12-dien-3 β -yl-acetates (III, R₁ = H, R₂ = OAc, R₃ = Me) in Oleana-11:13(18)-dien-3 β -yl-acetat (IV, R₁ = H, R₂ = OAc, R₃ = Me)⁴.

* Eingegangen am 16. November 1963.

¹ G. G. ALLAN, *Chem. & Ind.* 1958, 529.² G. G. ALLAN und F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 1955, 2125.³ G. G. ALLAN, M. B. E. FAYEZ, F. S. SPRING und R. STEVENSON, *J. Chem. Soc.* 1956, 456.⁴ G. G. ALLAN, J. M. BEATON, J. I. SHAW, F. S. SPRING, R. STEVENSON, J. L. STEWART und W. S. STRACHAN, *Chem. & Ind.* 1955, 281.

Diese bemerkenswerte Reaktion hat wohl einen viel weiteren Geltungsbereich in stereochemischen Untersuchungen im Triterpenoidgebiet. Zur Veranschaulichung berichten wir nun über ein zweites Beispiel einer direkten Ursan→Oleanan-Umwandlung, das auch gleichzeitig die Beziehung der isomeren α - und β -Boswell-Säuren des Weihrauchs zueinander festlegt.

Diese Säuren, zuerst von TSCHIRCH und HALBEY⁵ als ein Gemisch isoliert, wurden dann von WINTERSTEIN und STEIN⁶ getrennt und später von RUZICKA, JEGER und Mitarbeitern⁷⁻⁹ als 3α -hydroxyolean-12-en-24-an-Säure und 3β -Hydroxyurs-12-en-24-an-Säure formuliert. Dabei

haben die Hydroxylgruppen entgegengesetzte und verschiedene Konfiguration.

Es wird nun ein direkter chemischer Beweis mitgeteilt, der die Stereoidentität der Hydroxyl- und der Carboxylfunktionen (und der Konfigurationen an C₅, C₈, C₁₀, C₁₃, C₁₇) und jene vor kurzem vorgeschlagenen Formulierungen für die α - (II, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) und β -Säuren (I, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) unterstützt, die aus Betrachtungen der Molekularrotationen abgeleitet waren^{10, 11}.

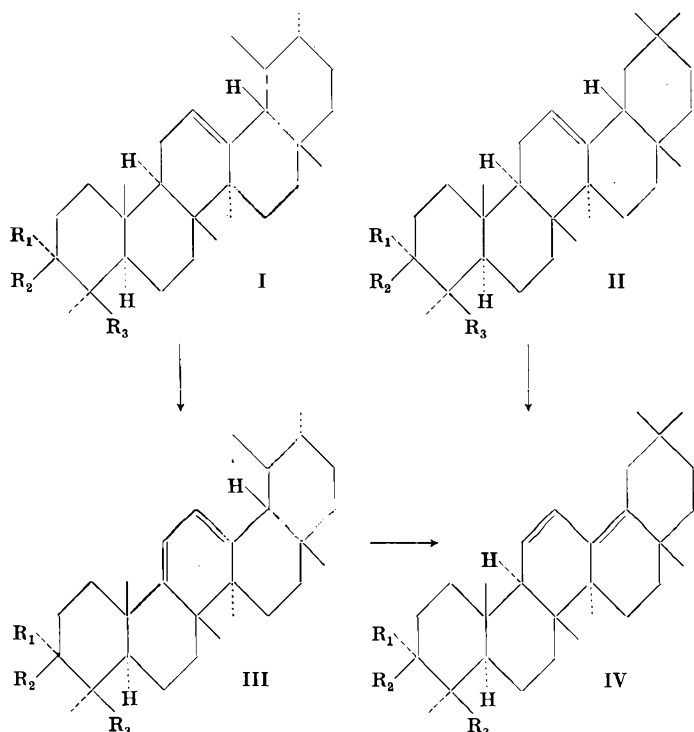
Demgemäß wurde β -Boswell-Säure (I, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) durch Methylierung, Acetylierung und Oxydation mit Bromsuccinimid¹² in das homoannulare Dien (II, R₁ = OAc, R₂ = H, R₃ = COOMe), F.: 173 bis 175°, [α]_D + 335°, λ_{max} 2820 Å (ϵ = 9750) überführt.

Wenn diese Ursanverbindung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Essigsäure für 24 Stunden am Rückfluß erhitzt wurde, so erhielt man in 84prozentiger Ausbeute das heteroannulare Dien-Acetat (IV, R₁ = OAc, R₂ = H, R₃ = COOMe), das mit dem aus α -Boswell-Säure (II, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) durch Methylierung, Acetylierung und Dehydrierung mit Selen-dioxyd erhaltenen Oleanan heteroannular konjugierten Dien-Acetat, F.: 180 bis 182°, [α]_D -70°, λ_{max} 2420, 2500 und 2600 Å (ϵ = 28700, 32600 und 21200) identisch war. Daneben entstand bei dieser Reaktion noch der verwandte Alkohol (IV, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOMe).

Daher sind die Konfigurationen der funktionellen Gruppen in Ring A der beiden Boswell-Säuren ohne Zweifel identisch.

Von allen neuen Verbindungen wurden gute Analysenwerte erhalten.

G. GRAHAM ALLAN*



⁵ A. TSCHIRCH und O. HALBEY, *Arch. Pharm.* 236 (1898) 487.

⁶ A. WINTERSTEIN und G. STEIN, *Z. physiol. Chem.* 208 (1932) 9.

⁷ L. RUZICKA und W. WIRZ, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 948, 23 (1940) 132, 24 (1941) 243.

⁸ O. JEGER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 7 (1950) 59.

⁹ B. BISCHOF, O. JEGER und L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1911.

¹⁰ W. KLYNE und W. M. STOKES, *J. Chem. Soc.* 1954, 1979.

¹¹ J. L. BETON, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.* 1956, 2904.

¹² L. RUZICKA, O. JEGER und W. INGOLD, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1859.

* Früher: Royal College of Science and Technology, Glasgow (Scotland). Gegenwärtige Anschrift: Weyerhaeuser Co., 3400 13th Ave. S. W., Seattle (Washington 98134, U.S.A.).