

## 150. Zur Kenntnis der Triterpene.

(56. Mitteilung<sup>1</sup>).

### Zur Oxydation des Betulin-monoacetats und des Acetyl-betulinsäuremethylesters mit Chromtrioxyd

von L. Ruzicka und A. H. Lamberton.

(17. IX. 40.)

Vor 2 Jahren<sup>2</sup>) teilten wir die ersten Resultate der Untersuchung der sauren Produkte mit, die wir bei der Einwirkung von Chromtrioxyd auf Betulin-monoacetat erhielten. Unter den in reiner Form isolierten Verbindungen nimmt die Acetyl-betulinsäure nach der Ausbeute die erste Stelle ein. Die daraus durch Verseifung gewonnene, früher unbekannte Oxy-triterpensäure, die Betulinsäure  $C_{30}H_{48}O_3$ , wurde inzwischen von *Robertson, Soliman* und *Owen*<sup>3</sup>) in der Rinde von *Cornus florida* L. nachgewiesen. In geringerer Menge waren ferner aus dem sauren Oxydationsgemisch zwei Dicarbonsäuren isolierbar, deren genaue Zusammensetzung auf Grund der Analysenresultate noch nicht ermittelt werden konnte; es blieb auch unsicher, ob die Säuren isomer oder homolog sind. Es kamen für dieselben Bruttoformeln mit 28 bis 30 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bei der Aufarbeitung wurde die eine dieser Dicarbonsäuren als Acetylderivat („Acetyl-dicarbonsäure E“) und die andere als freie Dicarbonsäure („Dicarbonsäure A“) isoliert.

Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung dieser Dicarbonsäuren und deren weiterer Abbau sollte einen Beitrag liefern zur Konstitutionsaufklärung von Betulin und Lupeol<sup>4</sup>) in der Umgebung der Doppelbindung. Von unseren auf beiden Gebieten durchgeführten Untersuchungen haben diejenigen in der Lupeol-Reihe zuerst zu einem bestimmten Resultat und zum Vorschlag von Formel I als Arbeitshypothese geführt<sup>5</sup>). In dieser und in anderen Arbeiten<sup>5</sup>)<sup>6</sup>) soll geprüft werden, ob mit Hilfe dieser Formel die schon bekannten und neu gewonnenen experimentellen Befunde erklärt werden können.

Die Formel I erlaubt, ausgehend von Betulin-monoacetat, nur die Bildung einer Dicarbonsäure mit 30 oder 28 Kohlenstoffatomen (vgl. die Teilformeln II und III). Die früher erhaltenen und auch die neuen, im experimentellen Teil dieser Arbeit angege-

<sup>1</sup>) 55. Mitt. Helv. **23**, 1325 (1940).

<sup>2</sup>) Helv. **21**, 1706 (1938).

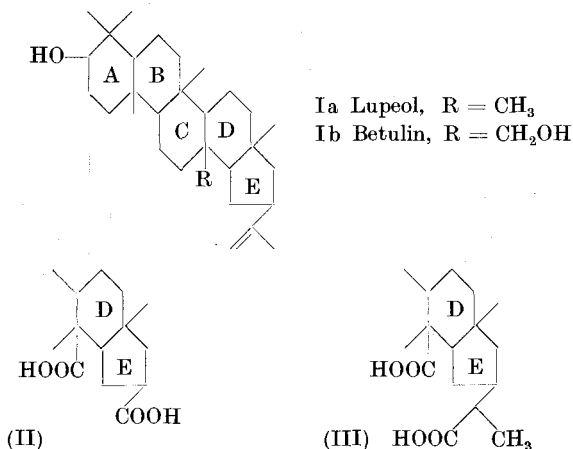
<sup>3</sup>) Soc. **1939**, 1267.

<sup>4</sup>) Vgl. die Umwandlung von Betulin in Lupeol, Helv. **22**, 1523 (1939).

<sup>5</sup>) Helv. **23**, 1311 (1940).

<sup>6</sup>) Helv. **23**, 1325 (1940) und spätere Abhandlungen.

benen Analysenergebnisse der Dicarbonsäuren A und E, sowie ihrer Derivate, lassen sich vorläufig am besten durch die Annahme interpretieren, dass der Dicarbonsäure A die Formel II (Zusammensetzung  $C_{28}H_{44}O_5$ ) und der Dicarbonsäure E die Formel III (Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_5$ ) zukommen würde. Wir ziehen diese Schlussfolgerung nur mit allem Vorbehalt, da schon durch geringfügige, schwer abzutrennende Verunreinigungen die Analysenwerte so stark beeinflusst sein könnten, dass eine solche Unterscheidung verunmöglicht wird<sup>1)</sup>. Es wird erst die genauere weitere Untersuchung der beiden Dicarbonsäuren endgültigen Aufschluss über deren Bruttoformeln geben können.



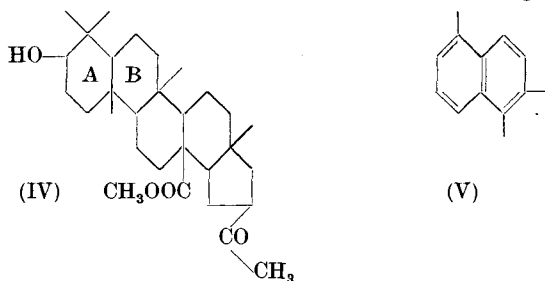
Da wir in unserer letzten Abhandlung<sup>2)</sup> angenommen hatten, dass als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Betulin-monoacetat mit Chromtrioxyd zu den beiden Dicarbonsäuren vielleicht eine Tricarbonsäure vom Malonsäure-Typus auftreten könnte, so schien uns die Oxydation des Methyl-esters der Acetyl-betulinsäure eine gewisse Aufklärung in dieser Beziehung geben zu können. Obwohl die in der Zwischenzeit aufgestellte Formel I diese Fragestellung als überholt erscheinen lässt, waren die bei der Oxydation des Methyl-esters erhaltenen Resultate dennoch von Bedeutung. Bei der Einwirkung von Chromtrioxyd auf den Acetyl-betulinsäure-methyl-ester bei 80—90° konnte durch Behandlung des Gemisches der Oxydationsprodukte mit Sodalösung eine erste Trennung erzielt werden. Ein nochmaliges Digerieren der in Sodalösung ungelösten Produkte mit Natronlauge lieferte nur geringe Spuren von sauren Produkten, die daher zusammen mit der in Soda löslichen Hauptmenge verarbeitet wurden. Es liess sich daraus eine bei 259—260° schmelzende, gegen

<sup>1)</sup> Die oben angegebenen beiden Bruttoformeln II und III unterscheiden sich im Kohlenstoffgehalt nur um 0,7% und im Wasserstoffgehalt um 0,3%.

<sup>2)</sup> Helv. 21, 1706 (1938).

Tetranitro-methan gesättigte Verbindung  $C_{33}H_{52}O_6$  isolieren, welche den Monomethylester der Acetyl-dicarbonsäure E vorstellt; denn beim Behandeln mit Diazomethan lieferte sie den schon früher beschriebenen Dimethylester der Acetyl-dicarbonsäure E, der mit dem damals erhaltenen Präparat nach Schmelzpunkt ( $243-245^\circ$ ), Mischprobe und spez. Drehung identisch war.

Da sich die in Alkali unlöslichen Anteile der Oxydationsprodukte des Acetyl-betulinsäure-methylesters durch Umkrystallisieren nicht leicht voneinander trennen liessen, wurden dieselben durch Kochen mit 0,1-n. methanolischer Kalilauge verseift. Das dabei entstehende saure Produkt<sup>1)</sup> erwies sich als der noch unbekannte Monomethylester der Dicarbonsäure A (Smp.  $274-276^\circ$ ). Er lieferte beim Behandeln mit Diazomethan den früher von uns beschriebenen, bei  $178-180^\circ$  schmelzenden Dimethylester der Dicarbonsäure A, der mit dem älteren Präparat nach Mischprobe und spez. Drehung identisch war.



Das neutrale Oxydationsprodukt schmolz nach der Reinigung bei  $250-252^\circ$  und blieb auch nach längerem Kochen mit 1-n. methanolischer Kalilauge unverändert. Nach der Analyse scheint dem Produkt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_4$  zuzukommen. Dem ganzen Zusammenhange nach dürfte diese Verbindung der Formel IV entsprechen und man könnte sie als den Methylester der Nor-lupanolonsäure bezeichnen. Mit Acetanhydrid, Hydroxylamin, sowie Semicarbazid entstanden Umsetzungsprodukte, die sich aber vorläufig durch Umkrystallisieren noch nicht völlig reinigen liessen. Die Anwesenheit der Ketogruppe ergibt sich aber auch noch aus der bei ungefähr 2800 Å-Einheiten ( $\log \epsilon = 1,5$ ) liegenden Absorptionsbande im U.V.<sup>2)</sup>.

Die Entstehung der Verbindung IV steht in Analogie zu zwei schon beschriebenen, mittels Chromtrioxyd erhaltenen Oxydationsprodukten: dem Nor-lupanolon (ausgehend von Lupeol-acetat)<sup>3)</sup> und dem Dioxy-nor-lupanon (ausgehend von Betulin-diacetat)<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir können vorläufig nicht angeben, in welcher Form dasselbe vor dem Kochen mit Alkali vorlag.

<sup>2)</sup> Das Absorptionsspektrum wurde in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>3)</sup> Vgl. die näheren Angaben in Helv. **23**, 1311 (1940).

<sup>4)</sup> Helv. **23**, 1325 (1940).

Die Acetyl-dicarbonensäuren A und E wurden mit Selen dehydriert; aus der tief siedenden Fraktion der Dehydrierungsprodukte konnte mit Leichtigkeit 1,5,6-Trimethyl-naphtalin (V) isoliert werden. In einer anderen Mitteilung<sup>1)</sup> machen wir gleichzeitig auf die Tatsache aufmerksam, dass bei Verwendung von Acetaten der Oxy-triterpene die Dehydrierung ohne Retropinakolinumlagerungen zu verlaufen scheint; die Bildung des 1,5,6-Trimethyl-naphtalins erfolgt daher wohl aus den Ringen A und B der beiden Dicarbonensäuren.

Der Eine von uns (A. H. L.) dankt dem *Carnegie Trust for the Universities of Scotland* für die Verleihung eines Stipendiums, das ihm die Teilnahme an dieser Untersuchung ermöglichte.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Zur Oxydation von Betulin-monoacetat mit Chromtrioxyd.

Um die Ausbeute an Dicarbonensäure A und Acetyl-dicarbonensäure E zu erhöhen, wurden gewisse bisher unverwertet gebliebene Anteile von der früher beschriebenen Aufarbeitung<sup>3)</sup> nochmals mit Chromtrioxyd oxydiert.

Neutrale Produkte. Das damals in ungefähr 18-proz. Ausbeute erhaltene Gemisch (= 5,5 g) neutraler Produkte wurde nach der für die Oxydation des Betulin-monoacetats beschriebenen Vorschrift mit 3,3 g Chromtrioxyd behandelt. Bei der Aufarbeitung nach der Originalvorschrift erhielt man 0,5% Acetyl-dicarbonensäure E und 0,8% Dicarbonensäure A (ber. auf die ursprünglich oxydierten 30 g Betulin-monoacetat).

Mutterlauge von Acetyl-betulinsäure. Beim Umkrystallisieren der in 30-proz. Ausbeute damals erhaltenen „rohen Acetyl-betulinsäure“ wurde die Hälfte des Materials als analysenreine Säure (also in 15-proz. Ausbeute) gewonnen. Die aus der Mutterlauge regenerierte Substanz (4,5 g) oxydierte man mit 2,5 g Chromtrioxyd und erhielt nach der üblichen Aufarbeitung 1,1% Acetyl-dicarbonensäure E und 0,7% Dicarbonensäure A (ber. wie oben).

Die gesamte Ausbeute an reinem Material in Gew.-Proz. betrug also: 15% Acetyl-betulinsäure, 6,5% Acetyl-dicarbonensäure E und 6% Dicarbonensäure A.

Milde Oxydation von Acetyl-betulinsäure mit Chromtrioxyd.

3 g Acetyl-betulinsäure wurden genau nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>4)</sup> oxydiert mit dem Unterschied, dass bei Raumtemperatur (statt wie früher bei 90°) gearbeitet wurde. Aufgearbeitet wurde nach 18-stündigem Stehen durch Versetzen mit 500 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kochsalzlösung und Ausziehen mit Äther. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen und dann nacheinander durch Schütteln mit Sodälösung und mit Natronlauge die sauren Produkte ausgezogen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieben 5% neutraler Produkte zurück, die bei ungefähr 200° unscharf schmolzen und vorläufig nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnten. Durch Ansäuern des Natronlauge-auszuges erhielt man 5% eines Gemisches, das wohl hauptsächlich aus unveränderter Acetyl-betulinsäure bestand. Aus dem Sodaauszug wurden nach der bei der Oxydation von Betulin-monoacetat beschriebenen Methodik<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. die näheren Angaben in *Helv.* **23**, 1311 (1940).

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3)</sup> *Helv.* **21**, 1709 (1938).

<sup>4)</sup> *Helv.* **21**, 1716 (1938).

<sup>5)</sup> Bei einigen Versuchen wurde etwas länger erhitzt, ohne dass sich dabei wesentliche Unterschiede ergeben hätten. Bei einem anderen Versuch wurde 1 Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei aus dem neutralen Teil des Oxydationsgemisches dieselben Produkte wie oben, aber in geringer Ausbeute erhalten wurden.

15% Acetyl-dicarbonensäure E und 13% Dicarbonensäure A erhalten, also etwas mehr als bei der früher energischer (bei 90°) durchgeführten Oxydation der Acetyl-betulinsäure. Die Mutterlauge von der Reinigung der Dicarbonensäure A wurden verdunstet und der Rückstand in Gegenwart von Pyridin mit Acetanhydrid erwärmt. Es konnte bei der Aufarbeitung kein kristallisiertes Material erhalten werden.

### Oxydation von Acetyl-betulinsäure-methylester mit Chromtrioxyd.

2,5 g Acetyl-betulinsäure-methylester wurden in 125 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Chromtrioxyd in 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Eisessig im Laufe von 10 Minuten und unter Erhitzen auf 80—90° tropfenweise versetzt. Der Ansatz wurde noch weitere 10 Minuten auf diese Temperatur erhitzt, dann in 750 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzlösung gegossen<sup>1)</sup>. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und in Äther gelöst; die ätherische Lösung schüttelte man wiederholt mit Sodalösung aus. Durch nachheriges Schütteln mit Natronlauge konnte keine Substanz mehr aus der ätherischen Lösung ausgezogen werden. Beim Schütteln mit Sodalösung entstand ein schwerlösliches Natriumsalz, das in der wässrigen Schicht suspendiert blieb und zusammen mit der Sodalösung von der ätherischen Lösung abgetrennt werden konnte. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man ungefähr 1,5 g eines Gemisches, den Rest der Oxydationsprodukte gewann man durch Versetzen der wässrigen Schicht mit Salzsäure. Es erwies sich dabei als unnötig, das ungelöste Natriumsalz getrennt zu verarbeiten, da nach dem Abfiltrieren desselben aus der klaren Sodalösung nur Spuren saurer Produkte erhalten werden konnten.

#### 1. In Sodalösung und Natronlauge unlösliche Oxydationsprodukte.

Durch fraktionierte Krystallisation des 1,5 g betragenden Gemisches aus Methanol-Äther oder aus Methanol-Wasser erhielt man nicht besonders scharf schmelzende Präparate (z. B. 190—215°, 230—242°, 259—262°). Auf die Mitteilung der Analysenresultate möchten wir hier verzichten. Mit *Girard*-Reagens P konnten aus diesem Gemische nur geringe Mengen gleichfalls unscharf schmelzender Präparate ausgezogen werden. Ein eindeutiges Resultat wurde erst nach dem Verseifen erhalten.

Die 1,5 g Substanz wurden 2 Stunden mit 25 cm<sup>3</sup> 0,1-n. methanolischer Kalilauge am Rückfluss gekocht, wonach man das Verseifungsprodukt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge in einen neutralen und einen sauren Anteil trennen konnte. Nach einmaligem Umkrystallisieren jedes dieser Produkte aus Äther-Methanol wurden 500 mg Säure vom Smp. 267—272° und 250 mg Neutralkörper vom Smp. 243—249° erhalten, die beide in Form von Stäbchen krystallisierten.

<sup>1)</sup> Siehe Fussnote 5, Seite 1341.

Neutralkörper. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol wurde der konstant bleibende Smp. 250—252° erreicht, der sich auch bei noch dreimaligem Umlösen des Analysenpräparates nicht mehr änderte. Das Präparat wurde 8 Stunden bei 120° (10 mm) getrocknet.

$$[\alpha]_D = -33^\circ \quad (c = 0,832 \text{ in Chloroform})$$

3,613 mg Subst. gaben 10,099 mg CO<sub>2</sub> und 3,330 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C	76,22	H	10,24%
	Gef. „	76,28	„	10,31%

Diese Verbindung blieb bei 3-stündigem Kochen mit 1-n. methanolischer Kalilauge unverändert. Mit Tetranitro-methan entsteht keine Gelbfärbung. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht eine Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser oder aus Acetanhydrid feine Nadelchen liefert, die bei 205° zu einer gelatinösen Masse erweichen, um bei etwa 235° ziemlich scharf zu schmelzen.

Mit Hydroxylamin oder Semicarbazid konnten keine krystallisierten Produkte erhalten werden. Das Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 242—245°. Dieses Präparat war aber noch nicht rein (C<sub>31</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ber. N 7,9%, Gef. 7,0%). Das Semicarbazon ist im Gegensatz zum Ausgangskörper in Äther sehr schwer löslich.

Säure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol liegt der Schmelzpunkt bei 274—276° und änderte sich bei weiterem dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol nicht. Das Präparat wurde 10 Stunden bei 120° (10 mm) getrocknet.

3,145 mg Subst. gaben 8,495 mg CO<sub>2</sub> und 2,890 mg H<sub>2</sub>O  
 4,820 mg Subst. verbrauchten bei der sehr energisch durchgeführten Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 0,305 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C	73,38	H	9,76	CH <sub>3</sub> O	6,54%
	Gef. „	73,71	„	10,28	„	6,54%

Die Substanz gibt mit Tetranitro-methan keine Gelbfärbung. Nach der Methylierung mit Diazomethan in ätherischer Lösung erhielt man einen Dimethylester vom Smp. 178—180°, der mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Dimethylester der bei der Oxydation von Betulin-monoacetat gewonnenen Dicarbonsäure A keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte. Auch die spez. Drehung stimmte mit jener des Vergleichspräparates überein<sup>1)</sup>:

$$[\alpha]_D = -60^\circ (\pm 6^\circ) \quad (c = 0,348 \text{ in Chloroform}).$$

## 2. In Sodalösung lösliches Oxydationsprodukt.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr und lag dann bei 259—260°. Die unregelmässigen Plättchen wurden zur Analyse noch zweimal umkrystallisiert. Analysiert wurden zwei Präparate, die von verschiedenen Oxydationen herrührten (a und b).

<sup>1)</sup> Helv. **21**, 1714 (1938).

- a) 3,725; 3,715 mg Subst. gaben 9,960; 9,922 mg CO<sub>2</sub> und 3,173; 3,141 mg H<sub>2</sub>O  
 3,354 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 1,487 mg AgJ  
 14,416 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren 2,581 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH
- b) 4,104 mg Subst. gaben 10,94 mg CO<sub>2</sub> und 3,53 mg H<sub>2</sub>O  
 3,055 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und  
*Brecher* 1,652 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 15,068 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren 2,780 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH
- |  |              |              |                         |                   |
|--|--------------|--------------|-------------------------|-------------------|
| C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub> | Ber. C 72,76 | H 9,62       | CH <sub>3</sub> O 5,70% | Äquiv.-Gew. 544,7 |
| a) Gef. „                                      | 72,97; 72,88 | „ 9,53; 9,46 | „ 5,86%                 | „ „ 559           |
| b) „ „   | 72,75        | „ 9,62       | „ 5,59%                 | „ „ 542           |

Veresterung. Die analysenreine Substanz wurde in ätherisch-methanolischer Lösung mit Diazomethan stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung wurde mit Sodalösung gewaschen. Das neutrale Produkt wurde einigemal abwechselnd aus Acetanhydrid und Methanol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt zweimal konstant blieb. Die farblosen Blättchen schmolzen bei 243—245<sup>0</sup> und waren nach spez. Drehung, Aussehen und Mischprobe mit einem Präparat des Dimethylesters der Acetyl-dicarbonssäure E identisch, das von der Oxydation des Betulin-monoacetats herrührte.

$$[\alpha]_D = +19^{\circ} (c = 1,04 \text{ in Chloroform})$$

Die beiden Analysen wurden mit Präparaten von verschiedenen Operationen ausgeführt.

- 3,711; 3,907 mg Subst. gaben 9,955; 10,465 mg CO<sub>2</sub> und 3,160; 3,38 mg H<sub>2</sub>O
- |  |              |               |
|--|--------------|---------------|
| C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> | Ber. C 73,07 | H 9,74%       |
| Gef. „   | 73,21; 73,10 | „ 9,53; 9,68% |

### Dehydrierung der Acetyl-dicarbonssäure A

Herstellung des Acetats. Früher wurde durch Kochen der Dicarbonssäure A mit Acetanhydrid ein amorphes Reaktionsprodukt erhalten. Es wurde daher mit Acetanhydrid-Pyridin gearbeitet. 2,1 g Dicarbonssäure A wurden mit 2 g Acetanhydrid und 6 g trockenem Pyridin versetzt. Die klare Lösung liess man 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches wurde nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, Bicarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen. Die zu geringem Teil in die Bicarbonatlösung gegangene Substanz wurde durch Ansäuern und Abfiltrieren gewonnen. Dieser Teil wurde zusammen mit dem Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers mit 10 cm<sup>3</sup> Dioxan und 2 cm<sup>3</sup> Wasser 3 Stunden gekocht. Nach dem Verdampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus Essigester umgelöst, wobei ein amorphes Pulver erhalten wurde, das bei ungefähr 310<sup>0</sup> unscharf schmolz, und bei weiterem Umlösen die Beschaffenheit nicht änderte. Das Produkt ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse stimmt nicht gut.

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 71,7	H 9,2%
Gef. „	72,1	„ 9,3%

Dehydrierung. 1 g Substanz wurde mit 4 g Selen 44 Stunden im geschlossenen Rohr auf 355—370<sup>0</sup> erhitzt. Die weitere Verarbei-

tung geschah so, wie weiter unten beschrieben wird. Man erhielt 0,2 g Dehydrierungsprodukt vom Sdp. 120—150° (10 mm) und 0,3 g vom Sdp. 190—210° (0,2 mm). In der ersten Fraktion konnte 1,5,6-Trimethyl-naphtalin durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats nachgewiesen werden. Aus der hochsiedenden Fraktion erhielt man durch Ausziehen mit Natronlauge ungefähr 20 mg saurer Anteile, die mit Dimethylsulfat methyliert wurden. Weder vor noch nach dieser Operation zeigte die Substanz Neigung zum Krystallisieren. Das methylierte Produkt gab ebensowenig wie der in Lauge unlösliche Anteil ein krystallisiertes Pikrat.

#### Dehydrierung der Acetyl-dicarbonensäure E.

1 g Substanz wurde mit 3 g Selen 4 Stunden auf 340—360° und 30 Stunden auf 360—365° erhitzt (in einem zugeschmolzenen Rohr). Das in Äther aufgenommene Gemisch wurde destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennen konnte:

1. Sdp. 120—150° (10 mm), 0,12 g, dünnflüssig,
2. Sdp. 190—200° (0,1 mm), 0,2 g, zähflüssig,
3. Sdp. 200—240° (0,1 mm), 0,25 g, glasig.

Aus Fraktion 1 wurde das Pikrat hergestellt. Es erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bei 142° schmelzenden Pikrat des 1,5,6-Trimethyl-naphtalins als identisch.

$C_{19}H_{17}O_7N_3$	Ber. C 57,1    H 4,3%
	Gef. „ 57,2    „ 4,4%

Die ätherische Lösung des Pikrats wurde mit Ammoniak behandelt und der Kohlenwasserstoff so regeneriert. Man stellte daraus das Styphnat her, das mit dem bei 130—131° schmelzenden Styphnat des 1,5,6-Trimethyl-naphtalins nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch war.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden zusammen in Äther gelöst und mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Dabei fällt ein schwerlösliches Salz aus, welches bei Zusatz von viel Wasser in Lösung geht. Der in Äther bleibende neutrale Teil siedete bei 180—190° (0,1 mm) (= 0,25 g) und gab kein krystallisiertes Pikrat. Der saure Anteil ist fest und gibt keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man bei 240—241° schmelzende Krystalle<sup>1)</sup>.

$C_{29}H_{46}O_2$ (?)	Ber. C 81,7    H 10,8%
	Gef. „ 80,5    „ 11,0%

Die Analysen sind in unserem Mikrolaboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.  
Techn. Hochschule in Zürich.

<sup>1)</sup> Die probeweise angegebene Bruttoformel entspricht der Abspaltung von Essigsäure und Kohlendioxyd aus der Acetyl-dicarbonensäure E; es könnte ausserdem noch Methan- und Wasserstoffabspaltung in Frage kommen.