

peratur stehen gelassen. Es wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Alkohol-Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt von 240—242° umkrystallisiert. Ausbeute 20 mg. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,562 mg Subst. gaben 9,704 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O

C₃₁H₄₈O₅ Ber. C 74,34 H 9,67%

Gef. „ 74,35 „ 9,58%

Der Analyse nach liegt ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol Ameisensäure an β -Elemensäure vor.

Aus den Mutterlaugen dieses Additionsproduktes konnten nur Gemische von unscharfen Schmelzpunkten isoliert werden.

Wurde β -Elemensäure mit 100-proz. Ameisensäure bei höherer Temperatur behandelt, so konnten keine krystallisierten Verbindungen erhalten werden.

Die Analysen wurden von den Herren *Hs. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

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

143. Zur Kenntnis der Triterpene.

(70. Mitteilung¹).

Über weitere Umwandlungen des β -Amyradien-dionols

von *L. Ruzicka* und *O. Jeger*.

(15. IX. 42.)

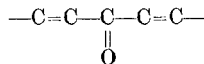
In der 62. und 66. Mitteilung²) dieser Reihe berichteten wir über die Darstellung des Acetats des β -Amyradien-dionols (II) durch Oxydation von β -Amyrin-acetat (Acetat von I) und von verschiedenen Derivaten des letztern mit Selendioxyd. Inzwischen sind die Umwandlungsprodukte des β -Amyradien-dionols und der analogen Verbindungen, die ausgehend von den Triterpen-carbonsäuren des β -Amyrintypus (Oleanolsäure, Glycyrrhetinsäure) hergestellt worden sind, für die weitere Konstitutionsaufklärung sehr wichtig geworden, sodass wir es jetzt für notwendig erachten, ältere Beobachtungen anderer Autoren über das β -Amyradien-dionol, die damals noch keine richtige Interpretation gefunden hatten, im Zusammenhange mit unseren neuen Ergebnissen zu besprechen und durch Konstitutionsformeln erklären zu versuchen.

¹) 69. Mitt. Helv. **25**, 1403 (1942).

²) Helv. **24**, 1236 (1941); **25**, 457 (1942).

Jacobs und *Fleck*¹⁾ hatten seinerzeit durch partielle Dehydrierung von β -Amyrin-benzoat mit Schwefel das Benzoat einer Schwefelverbindung erhalten, für die wir Formel (III) in Vorschlag brachten²⁾. Durch Oxydation der Schwefelverbindung mit Kaliumpermanganat erhielten *Jacobs* und *Fleck* ein von ihnen als „Ketodiol“ bezeichnetes Produkt, das sich als identisch erwies mit unserem β -Amyradien-dionol. Neben dem „Ketodiol“ isolierten *Jacobs* und *Fleck* bei der Oxydation der Schwefelverbindung mit Permanganat noch ein „Ketolacton“ benanntes Produkt der Zusammensetzung $C_{30}H_{44}O_4$, das später *Simpson*³⁾ auch bei der Oxydation des „Ketodiols“ mit Chromsäure isolieren konnte. Die für die Annahme des Vorliegens eines „Ketolactons“ massgebende Reaktion war die Beobachtung von *Jacobs* und *Fleck*, dass beim Erhitzen dieser Verbindung mit alkoholischer Kalilauge unter Wasseraufnahme eine Säure $C_{30}H_{46}O_5$ entstanden war, welcher Vorgang schematisch als Aufspaltung eines Lactonringes zu einer Oxysäure interpretierbar war.

Für das „Ketolacton“ haben wir früher⁴⁾ ein U. V.-Absorptionsspektrum mitgeteilt, das ein Maximum bei $260\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,1$ besitzt, wonach die Verbindung also entweder noch eine α, β -ungesättigte Keto-Gruppe oder aber die Gruppierung



des Ausgangskörpers (β -Amyradien-dionol) aufweisen müsste, eine Tatsache, die für das „Ketolacton“ beispielsweise zu den Formulierungen IV oder V führen würde⁵⁾, unter Zugrundelegung unserer Formel II des β -Amyradien-dionols. Für die „Oxysäure“ kämen dementsprechend die Formeln VIa oder VIIa in Frage, welche die Enol-Formen der β -Diketosauren VIb bzw. VIIb vorstellen.

In der Tat besitzt die „Oxysäure“ alle aus den Formeln VIa bzw. VIIa sich ableitenden Eigenschaften. Diese Verbindung gibt mit acetonischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine stark positive Enol-Reaktion und ist gegen Tetranitromethan stark ungesättigt; sie ist schwach gelb und besitzt ein sehr weit ins langwellige Gebiet verschobenes U. V.-Absorptionsspektrum mit zwei Maxima bei ungefähr $340\text{ m}\mu$ und $260\text{ m}\mu$ (für beide $\log \varepsilon = 3,9$) (Fig. A, Kurve 1). Von den drei nach *Zerewitinoff* nachgewiesenen aktiven Wasserstoffatomen der Spaltsäure gehört eines dem sekundären Hydroxyl im Ringe A, ein zweites dem Carboxyl und ein drittes der Enol-Gruppierung an.

¹⁾ J. Biol. Chem. **88**, 137 (1930).

²⁾ Helv. **24**, 1242 (1941).

³⁾ Soc. **1938**, 1313. *Simpson* übernahm die Bezeichnungen von *Jacobs* und *Fleck*.

⁴⁾ Vgl. Kurve 3, in Fig. A, Helv. **22**, 771 (1939).

⁵⁾ Entsprechende Formeln mit dem neu eingetretenen Sauerstoffatom jeweils auf der andern Seite der Ketogruppe gelegen, kämen a priori auch in Frage, sind aber auf Grund der Eigenschaften der „Oxysäure“ ausgeschlossen.

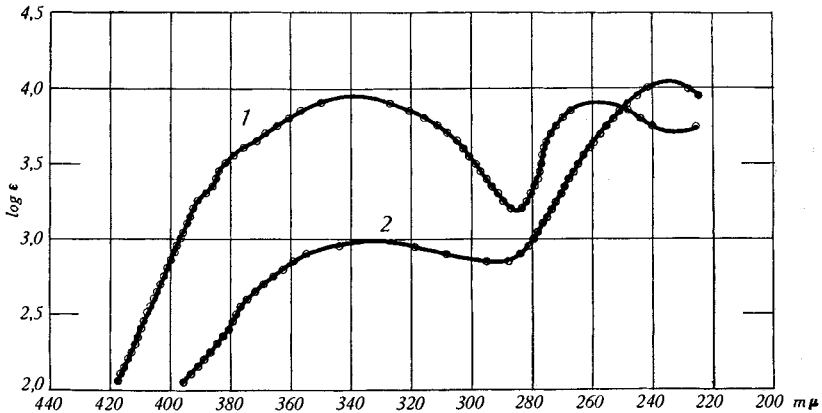
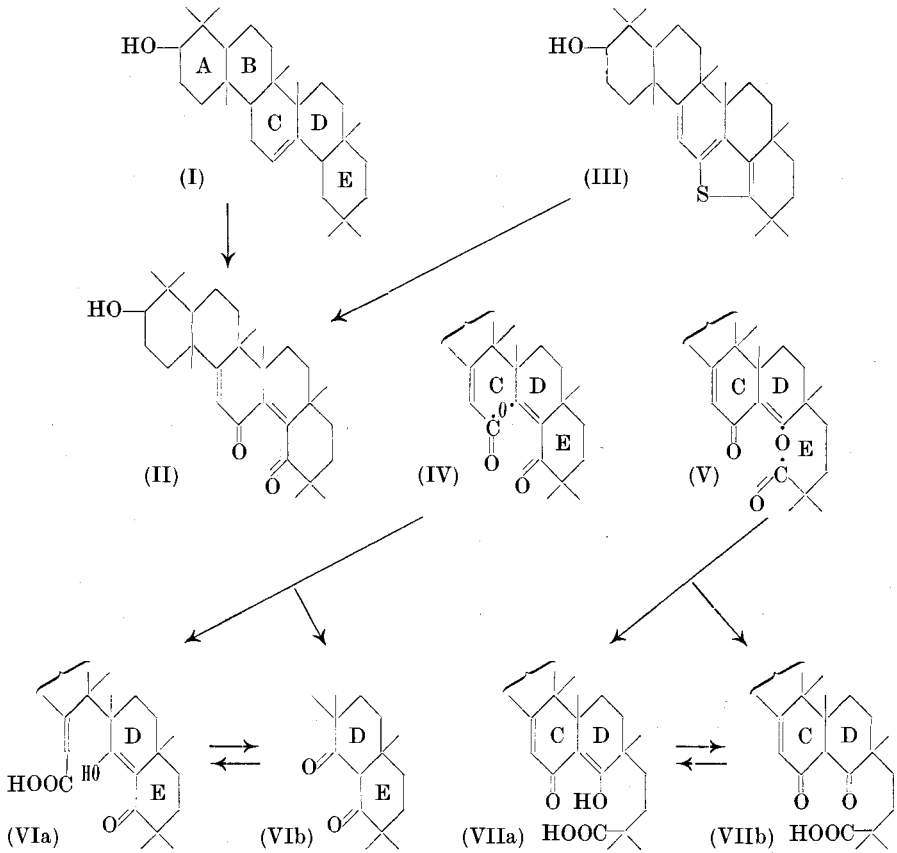


Fig. A¹).

Kurve 1: Säure $C_{30}H_{46}O_5$ frisch hergestellt (wohl VIIa).

Kurve 2: Säure $C_{30}H_{46}O_5$ nach längerem Stehen (wohl grossenteils VIIb).

¹) Alle Absorptionsspektren (auch die in Fig. B enthaltenen), ebenso jene in Helv. 25, 775 (1942) schon mitgeteilt sind in alkoholischer Lösung aufgenommen worden.

Durch Behandlung der „Oxysäure“ mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wurde nur ein Monoacetat und mit Diazomethan der Monomethylester erhalten. Das Enol-Hydroxyl entzieht sich also dabei der Umsetzung. Dagegen gelang durch Einwirkung von Hydrazin unter Druck bei 200° auf die Oxysäure die Bereitung eines Pyrazol-Derivates (VIII), das ein Absorptionsspektrum im U. V. mit einem Maximum bei ungefähr 270 m μ und $\log \epsilon = 3,95$ besitzt (Fig. B, Kurve 1).

Während also die Formulierung der Oxysäure durch VIa oder VIIa als zufriedenstellend erscheint, traten bei der weiteren Untersuchung des „Ketolactons“ Widersprüche gegen die Richtigkeit der Formeln vom Typus IV oder V auf.

Schon bei der Verseifung des Acetats des „Ketolactons“ mit alkoholischem Kali stiessen wir auf gewisse Unstimmigkeiten mit den experimentellen Angaben von *Jacobs* und *Fleck*. Diese Autoren wollen die Spaltsäure beim Erhitzen mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 120—130° erhalten haben. Bei der Nachprüfung haben wir unter diesen Bedingungen aus dem „Ketolacton“ überhaupt kein saures Produkt erhalten; ein solches entstand erst beim Erhitzen auf 190—200°, und auch dann konnte ungefähr die Hälfte der zur Reaktion angewandten Substanzmengen unverändert bzw. nur mit verseifter Acetylgruppe (im Ringe A) zurückgewonnen

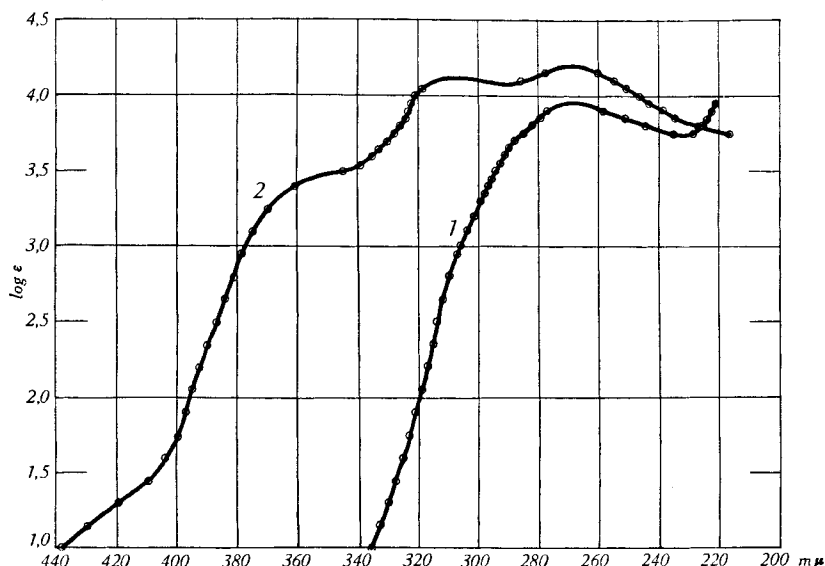


Fig. B.

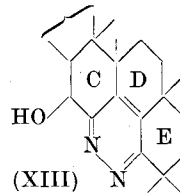
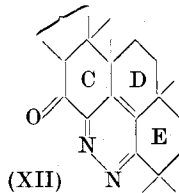
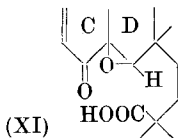
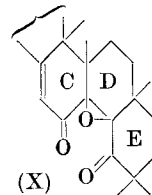
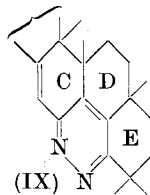
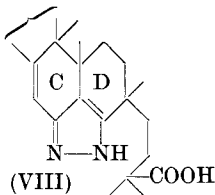
Kurve 1: Pyrazol-Derivat (VIII).

Kurve 2: Keto-pyridazin-Derivat (XII).

werden. Parallel mit der Verlängerung der Reaktionszeit vermindert sich die Menge des unveränderten Ausgangsmaterials, so konnte z. B. nach 10-stündigem Erhitzen auf 210° kein unverändertes „Ketolacton“ mehr nachgewiesen werden. Dieser Befund würde zwar die Annahme der Lactongruppe nicht ausschliessen, sondern nur für deren sehr schwere Verseifbarkeit sprechen. Übrigens ist es uns nicht gelungen, die Oxysäure durch Erhitzen wieder ins Lacton zurückzuverwandeln.

Das beim Erhitzen des „Ketolactons“ mit Hydrazin in alkoholischer Lösung auf 200° erhaltene Resultat schloss dann endgültig die Anwesenheit einer Lactonbindung aus, denn es entstand dabei das gleiche Pyridazin-Derivat (IX), das wir schon früher¹⁾ bei der Einwirkung von Hydrazin auf das β -Amyradien-dionol (II) erhalten konnten. Im „Ketolacton“ müssen also noch alle Ringbindungen des ursprünglichen pentacyclischen Systems unverändert geblieben sein. Das bei der Oxydation von II in die Molekel eingetretene neue Sauerstoffatom kann also nur an eine Doppelbindung als Oxidogruppe angelagert sein. Nur die Formel X erlaubt die Erklärung aller Eigenschaften der entstandenen Verbindung²⁾. Die Einwirkung von Alkali auf X müsste dann zu einem Zwischenprodukt der Formel XI (bzw. einer solchen mit einem durch Wasseraufnahme aufgespaltenen Oxidoring) führen, das sofort in die Diketo-Form (VIIb) bzw. die Enol-Form (VIIa) übergeht.

Lässt man Hydrazin und 10-proz. methanolische Kalilauge gleichzeitig bei 200° auf die Oxidoverbindung (X) einwirken, so bildet sich das Pyrazol-Derivat (VIII), dessen Entstehung bei der Umsetzung der Säure VIIa mit Hydrazin oben schon erwähnt wurde.



¹⁾ Helv. 24, 1237 (1941).

²⁾ Eine analoge Formel mit der Oxidogruppe im Ring C ist schon deswegen ausgeschlossen, da nach der Aufspaltung des Ringes keine Enol-Verbindung entstehen würde.

Bemerkenswert ist noch das Verhalten der Enol-Form VIIa bei längerem Stehen. Das oben schon mitgeteilte und durch Kurve 1 (Fig. A) wiedergegebene Absorptionsspektrum wird nur dann erhalten, wenn das frisch umkrystallisierte Präparat zur Untersuchung gelangt. Nach 4 Monate langem Aufbewahren der Krystalle, bzw. nach ähnlich langem Stehen der alkoholischen Lösung wird die Absorptionskurve 2 (Fig. A) beobachtet, die durch das Sinken der Extinktion der langwelligen Bande auf $\log \varepsilon = 3,0$ charakterisiert ist und wohl als Übergang der Enol-Form (VIIa) in die Diketo-Form (VIIb) zu deuten wäre.

Schliesslich sei noch über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf das Pyridazin-Derivat (IX) berichtet, wobei die Doppelbindung des Ringes C angegriffen wird unter Entstehung eines Keto-derivates (XII), dessen Absorptionsspektrum im U. V. durch die Kurve 2 (Fig. B) wiedergegeben wird, die durch ein sehr breites Maximum zwischen ungefähr 320 und 260 $m\mu$, $\log \varepsilon = 4,2$ charakterisiert ist. Beim Erhitzen dieser Ketoverbindung mit Hydrazin und 5-proz. Natriumäthylat auf 200° wird wohl unter Zwischenbildung des Oxy-Derivates (XIII) das ursprüngliche Pyridazin-Derivat (IX) zurückgebildet.

Der *Rockefeller-Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Oxydation des β -Amyradien-dionol-acetats (Acetat von II) zum β -Amyradien-dionol-acetat-oxyd (Acetat von X).

Gearbeitet wurde nach der Vorschrift von *Simpson*²⁾. Zur Verbesserung der Ausbeute empfiehlt es sich, die angewandte Chromsäuremenge in möglichst tiefen Grenzen zu halten. In einer Ausbeute 70—75 % erhält man die analysenreine Substanz vom Smp. 290 — 291° , die aus Chloroform-Methanol in Tafeln krystallisiert. Die Substanz ist gegen Tetranitromethan gesättigt.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,786 mg Subst. gaben 10,427 mg CO_2 und 3,028 mg H_2O
 20,893 mg Subst. wurden mit 1,5 cm^3 n. äthylalkoholischer Kalilauge 26 Stunden gekocht.

Zurücktitriert mit 0,1-n. H_2SO_4 . Verbraucht 0,415 cm^3 0,1-n. KOH.

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5$	Ber. C 75,25	H 9,08%	Mol.-Gew. 510,693
	Gef. „ 75,16	„ 8,95%	Äqu.-Gew. 503,4

Aus den Mutterlaugen wurde eine in Methanol leicht und in Äther schwer lösliche Substanz isoliert. Nach wiederholtem Umlösen aus

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Soc. 1938, 1313.

Äther erhält man filzige Nadeln, die bei 288—290° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,741; 3,761 mg Subst. gaben 10,102; 10,158 mg CO₂ und 2,786; 2,807 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₂ O ₆	Ber. C 73,53	H 8,10%
C ₃₂ H ₄₄ O ₆	Ber. „ 73,25	„ 8,45%
	Gef. „ 73,69; 73,71	„ 8,33; 8,35%

Alkalische Verseifung. 100 mg Substanz vom Smp. 290 bis 291° werden während 2 Stunden mit 10 cm³ 4-proz. methylalkoholischer Kalilauge erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus Chloroform-Methanol kleine Prismen, die unter Zersetzung bei 310 bis 312° schmelzen (evakuierte Kapillare).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

3,778 mg Subst. gaben 10,667 mg CO₂ und 3,251 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₄ O ₄	Ber. C 76,88	H 9,46%
	Gef. „ 77,05	„ 9,63%

Es liegt die Verbindung X vor, bei deren Behandlung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur man das Acetat zurück-erhält.

Versuch einer Spaltung des Oxydringes in X mit methylalkoholischer Salzsäure. 200 mg Acetat von X werden während 5 Stunden mit 10 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure im Einschlussrohr auf ca. 200° erhitzt. Man erhält 190 mg rohes Neutralprodukt, welches aus Chloroform-Methanol kleine Prismen vom Smp. 310—312° gibt. Die Substanz ist mit dem Produkte X der alkalischen Verseifung des β-Amyradien-dionol-acetatoxyds identisch.

Überführung des β-Amyradien-dionol-acetat-oxyds in das Pyridazinderivat (IX).

300 mg Substanz werden mit 2,0 cm³ Hydrazinhydrat und 10,0 cm³ Feinsprit während 8 Stunden auf 200° erhitzt. Die Lösung wird im Vakuum verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Die alkalischen Auszüge scheiden nach vorsichtigem Neutralisieren mit Essigsäure keine sauren Produkte aus. Nach dem Verdampfen des Äthers wird aus Essigester umkrystallisiert; man erhält verfilzte Nadeln, die scharf bei 292—293° schmelzen und mit dem durch Erhitzen des β-Amyradien-dionol-acetats mit Hydrazin gewonnenem Pyridazinderivat (IX) vom gleichen Schmelzpunkte¹⁾ identisch sind.

¹⁾ Helv. 24, 1245 (1941).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,804 mg Subst. gaben 11,175 mg CO₂ und 3,339 mg H₂O
 $C_{30}H_{44}ON_2$ Ber. C 80,30 H 9,89%
 Gef. „ 80,17 „ 9,82%

Acetylierung. Durch Behandlung von IX mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur erhält man Nadeln, die aus wässrigem Aceton (4:1) umgelöst werden und scharf bei 261° schmelzen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,770 mg Subst. gaben 10,795 mg CO₂ und 3,158 mg H₂O
 $C_{32}H_{46}O_2N_2$ Ber. C 78,32 H 9,45%
 Gef. „ 78,14 „ 9,37%

Überführung des β -Amyradien-dionol-acetat-oxyds (Acetat von X) in die Spaltsäure (VIIa oder b).

Es wurden jeweils 400 mg Substanz vom Smp. 290—291° mit 10 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr erhitzt. Bei den verschiedenen Versuchen (A—C) wurden Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur variiert. Nach dem Erkalten der Lösung wurde in viel Wasser gegossen und in neutrale und saure Produkte getrennt.

- A) 4 Stunden auf 130°: 330 mg Neutralprodukt
- B) 7 Stunden auf 200°: 160 mg Neutralprodukt und 140 mg Säure
- C) 10 Stunden auf 210°: 120 mg Neutralprodukt und 170 mg Säure.

Die Neutralprodukte der Reaktionen A und B geben aus Aceton oder Chloroform-Methanol Prismen vom Smp. 310—312°. Sie sind mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden, durch milde alkalische Verseifung gewonnenen β -Amyradien-dionol-oxyd (X) identisch. Das durch Behandlung mit Acetanhydrid-Pyridin gewonnene Acetat schmilzt wieder bei 290—291°. Das Neutralprodukt der Reaktion C bildet ein gelbes Öl, das bis jetzt nicht krystallisiert werden konnte. Die Säuren sowohl von B wie C werden aus Aceton-Hexan umgelöst und lieferten gelbe Prismen vom scharfen Schmelzpunkt 239—240°. Mit Tetranitromethan geben sie eine starke Gelbfärbung, mit acetonischer Eisen(III)-chloridlösung erhält man auf dem Tüpfelpapier eine graugrüne bis grauschwarze Färbung.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,768 mg Subst. gaben 10,200 mg CO₂ und 3,210 mg H₂O
 19,242 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge heiss titriert.
 Indikator Naphtholphtalein. Verbraucht wurden 3,830 cm³ 0,01-n. KOH.
 7,000 mg Subst. gaben nach Zerewitinoff 0,960 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 $C_{30}H_{46}O_5$ Ber. C 74,03 H 9,53% Äqu.-Gew. 486,6 3 akt. H 0,63%
 Gef. „ 73,87 „ 9,53% „ „ 502,4 „ „ 0,62%

Methylester. Kleine Nadeln aus wässrigem Aceton (3:1). Die Substanz gibt positive Eisen(III)-chloridreaktion und schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen des *Berl*-Blocks bei 114—115°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,680 mg Subst. gaben 10,026 mg CO₂ und 3,201 mg H₂O
 3,674 mg Subst. verbrauchten 2,259 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 $C_{31}H_{48}O_5$ Ber. C 74,36 H 9,66% 1 OCH₃ 6,20%
 Gef. „ 74,34 „ 9,73% 1 „ 6,35%

Acetylierung. 200 mg der Substanz (VIIa oder b) werden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Aus Aceton-Wasser (1:1) erhält man kleine gelbe Prismen vom Smp. 157—8°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,791 mg Subst. gaben 10,175 mg CO₂ und 3,117 mg H₂O
 $C_{32}H_{48}O_6$ Ber. C 72,69 H 9,15%
 Gef. „ 73,25 „ 9,20%

Versuch zur Lactonisierung der Spaltsäure. 50 mg der Substanz werden im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur während 3 Stunden sublimiert. Das Sublimat, das 40 mg wog, gibt positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion und schmilzt scharf bei 240°. Es ist mit der Ausgangssubstanz identisch.

Umsetzung der Spaltsäure mit Hydrazin zu VIII.

400 mg Substanz vom Smp. 239—240° werden in 15 cm³ Feinsprit und 2,0 cm³ Hydrazinhydrat gelöst und während 8 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Es wird im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser versetzt und die Lösung vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert. Aus Methanol-Aceton erhält man filzige Nadeln, die scharf bei 264—265° schmelzen. Die Substanz gibt mit Eisen(III)-chlorid keine Enolreaktion, ebenso ist die Probe mit Tetranitromethan negativ.

Zur Analyse wurde 6 Stunden im Luftstrom bei 160° getrocknet.

3,678; 3,655 mg Subst. gaben 10,030; 9,990 mg CO₂ und 3,219; 3,114 mg H₂O
 4,141 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (20°, 727 mm)
 $C_{30}H_{46}O_3N_2$ Ber. C 74,65 H 9,61 N 5,80%
 Gef. „ 74,42; 74,59 „ 9,79; 9,53 „ 6,06%

Mit Pikrinsäure erhält man kleine gelbe Nadeln, die in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Umgelöst wird durch Eindunsten einer wässrigen Acetonlösung.

Beim Erhitzen der Spaltsäure mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 80 bzw. 200° konnte nur das Ausgangsmaterial unverändert in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

Erhitzen von β -Amyradien-dionol-acetat-oxyd mit Hydrazin und Kalilauge.

350 mg Substanz vom Smp. 290—291° werden im Einschlußrohr mit einer Lösung von 1,0 g Kaliumhydroxyd und 1,0 cm³ Hydrazinhydrat in 10 cm³ Methylalkohol während 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser verdünnt, vorsichtig mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion auf Lackmus versetzt und in Äther aufgenommen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird mehrmals aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält Nadeln, die scharf bei 263—264° schmelzen und mit dem durch Umsetzung der Spaltsäure mit Hydrazinhydrat gewonnenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt (VIII) identisch sind. Zur Analyse wurde 10 Stunden im Hochvakuum bei 180° getrocknet.

3,808 mg Subst. gaben 10,400 mg CO₂ und 3,335 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₃N₂ Ber. C 74,65 H 9,61%
Gef. „ 74,53 „ 9,80%

Oxydation des Pyridazin-Derivats (IX) mit Wasserstoffperoxyd zum Keto-dihydro-pyridazinderivat (XII).

200 mg Substanz vom Smp. 292—293° wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Substanz mit Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther verdampft. Man erhielt ungefähr 200 mg Rohprodukt, das nicht in krystallisiertem Zustande gewonnen werden konnte. Die Substanz wurde daher mit 1,0 cm³ absolutem Pyridin und 1,0 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur acetyliert. Die Lösung verdampfte man im Vakuum zur Trockene, den Rückstand nahm man in Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Lauge und Wasser gut durch. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung fielen kleine, prismatische Nadeln aus. Sie wurden abgenutscht und mit wenig kaltem Äther gewaschen. Ausbeute 100 mg, Smp. 253° (unter Zersetzung). Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus Äther-Hexan umgelöst und im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert. Schwachgelbe Krystalle, die in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare unter Zersetzung bei 253° schmolzen.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,758 mg Subst. gaben 10,425 mg CO₂ und 2,985 mg H₂O

3,384 mg Subst. gaben 0,170 cm³ N₂ (16°, 736 mm)

C₃₂H₄₆O₃N₂ Ber. C 75,85 H 9,15 N 5,53%
Gef. „ 75,70 „ 8,89 „ 5,67%

Reduktion des Keto-dihydro-pyridazinderivat (XII) nach
Wolff-Kishner zum Pyridazinderivat (IX).

100 mg Substanz vom Smp. 253° (unter Zersetzung) werden mit 1 cm³ Hydrazinhydrat und 10 cm³ 5-proz. Natriumäthylat im geschlossenen Rohr über Nacht auf 190—200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Essigester Nadeln, die nach mehrmaligem Umlösen scharf bei 291—292° schmelzen und mit dem durch Erhitzen des β -Amyradien-dionol-acetats gewonnenem Pyridazinderivat vom Smp. 292—293° keine Schmelzpunkterniedrigung geben.

Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220—230° Blocktemperatur sublimiert.

3,671; 3,745 mg Subst. gaben 10,790; 11,003 mg CO₂ und 3,225; 3,277 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₄ ON ₂	Ber. C 80,30	H 9,89%
	Gef. „ 80,21; 80,18	„ 9,83; 9,79%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser* und *W. Manser*) ausgeführt.

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