

graphische Reinigung des Reduktionsproduktes wurden 270 mg Krystalle vom Smp. 65 bis 67° erhalten. Das aus Äther-Alkohol umkrystallisierte Analysenpräparat (Smp. 73—74°) wurde 16 Stunden bei 40° im Hochvakuum getrocknet und vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,754 mg Subst. gaben 12,021 mg CO<sub>2</sub> und 4,168 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub> Ber. C 87,49 H 12,51%

Gef. „ 87,39 „ 12,42%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +67° (c = 0,7 in Chloroform)

Oxyd. Aus Neo-cholesten mit Benzopersäure in Chloroform 16 Stunden bei -10°. Das aus Äther-Alkohol umkrystallisierte Analysenpräparat (Smp. 103—104°) wurde vor dem Verbrennen geschmolzen.

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O Ber. C 83,87 H 11,99%

Gef. „ 83,78 „ 12,01%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36° (c = 1 in Chloroform)

Die oxydative Spaltung<sup>1)</sup> des Neo-cholestens mit Ozon gab die bei 195—197° schmelzende Säure von *Windaus* und *Ubrig*. Die Identität der Säure wurde durch die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft gesichert.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

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

## 28. Zur Kenntnis der Triterpene.

(101. Mitteilung<sup>2)</sup>)

### Nachweis der Identität von Dihydro-agnosterin und γ-Lanosterin und über die Lage der hydrierbaren Doppelbindung im Agnosterin

von *L. Ruzicka*, *R. Denss* und *O. Jeger*.

(22. XII. 45.)

Im „Iso-cholesterin“<sup>3)</sup>, welches aus dem Wollfett der Schafe gewonnen wird, wurden bis jetzt vier tetracyclische Alkohole nachgewiesen: das Agnosterin C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sup>4)</sup>, das Lanosterin C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sup>4)</sup>, das Dihydro-lanosterin C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sup>5)</sup> und das γ-Lanosterin C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sup>5)</sup>. Das γ-Lanosterin-acetat haben *Bellamy* und *Dorée*<sup>6)</sup>, schon vor der Isolierung aus dem „Iso-Cholesterin“, durch Oxydation des Dihydro-lanosterin-acetats mit Selendioxyd gewonnen. Diese Autoren wiesen

<sup>1)</sup> *A. L. Henne* und *Ph. Hill*, *Am. Soc.* **65**, 752 (1943).

<sup>2)</sup> 100. Mitt. *Helv.* **28**, 1628 (1945).

<sup>3)</sup> *Schulze*, *B.* **5**, 1075 (1872); **6**, 252 (1873).

<sup>4)</sup> *Windaus* und *Tschesche*, *Z. physiol. Ch.* **190**, 55 (1930).

<sup>5)</sup> *Ruzicka*, *Rey* und *Muhr*, *Helv.* **27**, 472 (1944).

<sup>6)</sup> *Soc.* **1941**, 178.

bereits darauf hin, dass das von ihnen dargestellte  $\gamma$ -Lanosterin mit dem Dihydro-agnosterin, welches durch katalytische Hydrierung des Agnosterins gewonnen wird<sup>1)</sup>, sehr wahrscheinlich identisch ist.

Um die Identität der beiden Verbindungen endgültig zu beweisen, war es notwendig, reines  $\gamma$ -Lanosterin und reines Dihydro-agnosterin herzustellen, da, wie früher gezeigt wurde, die Bestandteile des Iso-cholesterins sehr schwer trennbar sind<sup>2)</sup>.

Vor kurzem haben wir die Trennung der bei 113° schmelzenden Gemische des Lanosterin- und Dihydro-lanosterin-acetats beschrieben<sup>2)</sup>. Als vorteilhaft erwies sich damals die fraktionierte Krystallisation der Ketone, die durch Oxydation des Alkoholgemisches entstehen. Wir haben nun diese Methode auf die zwischen 172–174° schmelzende Fraktion des „Iso-cholesterin“-acetats übertragen und konnten dabei das Gemisch der erhaltenen Ketone glatt in Agnostatrienon  $C_{30}H_{46}O$  (Smp. 93–94°) und  $\gamma$ -Lanostenon  $C_{30}H_{48}O$  (Smp. 131–132°) auftrennen. Die beiden reinen Ketone wurden nach *Meerwein-Ponndorf* reduziert. Das Agnostatrienon gibt dabei das epi-Agnosterin und Agnosterin, das  $\gamma$ -Lanostenon die entsprechenden epimeren Alkohole epi- $\gamma$ -Lanosterin und  $\gamma$ -Lanosterin, welche chromatographisch getrennt und so in reinem Zustande erhalten werden konnten<sup>3)4)</sup>.

Das  $\gamma$ -Lanosterin, sein Acetat, das  $\gamma$ -Lanostenon und der durch Reduktion des Ketons nach *Wolff-Kishner* dargestellte Kohlenwasserstoff  $\gamma$ -Lanosten besitzen gleiche Schmelzpunkte und spez. Drehungen, wie die entsprechenden Derivate des Dihydro-agnosterin-acetats, das durch Hydrierung des Agnosterin-acetats gewonnen wurde<sup>5)</sup> und geben mit ihnen keine Schmelzpunktserniedrigung. Dadurch ist die Identität des  $\gamma$ -Lanosterins und des Dihydro-agnosterins bewiesen. Die vier im „Iso-cholesterin“ nachgewiesenen Verbindungen mit 30 Kohlenstoffatomen besitzen darnach ein identisches Kohlenstoffgerüst<sup>6)</sup> und die gleiche Lage der Hydroxylgruppe und unterscheiden sich nur in der Zahl (1 bis 3) und in der Lage der Doppelbindungen.

Die zwei Doppelbindungen des Lanosterins sind nicht konjugiert, weil es ebenso wie das Dihydro-lanosterin im U.V. bis 220 m $\mu$  kein charakteristisches Spektrum aufweist. Das  $\gamma$ -Lanosterin und

<sup>1)</sup> *Windaus* und *Tschesche*, Z. physiol. Ch. **190**, 55 (1930).

<sup>2)</sup> *Helv.* **28**, 759 (1945).

<sup>3)</sup> Im experimentellen Teil ist die Trennung der Acetate des  $\gamma$ -Lanosterins und epi- $\gamma$ -Lanosterins beschrieben.

<sup>4)</sup> Die Epimerie der Hydroxylgruppe bei epi-Agnosterin und epi- $\gamma$ -Lanosterin wurde durch Oxydation zu den entsprechenden Ketonen bewiesen.

<sup>5)</sup> *Windaus* und *Tschesche*, Z. physiol. Ch. **190**, 55 (1930).

<sup>6)</sup> Eine Verknüpfung des Agnosterins mit Lanosterin lag schon früher vor, indem *Marker* und *Mixon* [*Am. Soc.* **59**, 1368 (1937)] das Dihydro-lanosterin-acetat ins Dihydro-agnosterin-acetat überführten.

das Agnosterin besitzen dagegen ein System von zwei konjugierten, auf verschiedene Ringe verteilten Doppelbindungen, da sie ein Absorptionsmaximum im U.V. bei  $240\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,2$  zeigen. Die hydrierbare Doppelbindung des Lanosterins liegt in einer Isopropylidengruppierung vor <sup>1)2)</sup>, aus Analogiegründen war deswegen wahrscheinlich, dass die hydrierbare, isolierte Doppelbindung des Agnosterins in derselben Gruppierung vorliegt. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir das aus Agnosterin gewonnene Keton Agnostatrienon ( $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}$ ) mit Osmiumtetroxyd zum Diol  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  umgesetzt und dieses mit Blei(IV)-acetat gespalten. Als leicht flüchtiges Reaktionsprodukt wurde 0,7 Mol Aceton als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon isoliert. Das andere Spaltstück, die Dicarboxylverbindung  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2$ , konnte bis jetzt noch nicht kristallisiert erhalten werden.

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

### Experimenteller Teil<sup>3)4)</sup>.

Trennung des Gemisches von Agnostatrienon und  $\gamma$ -Lanostenon<sup>5)</sup>.

15 g des Gemisches von Agnosterin und  $\gamma$ -Lanosterin, das durch Verseifung einer zwischen  $172$ — $174^\circ$  schmelzenden Fraktion des „Iso-cholesterin“-acetats<sup>6)</sup> erhalten wurde, werden in  $180\text{ cm}^3$  Benzol gelöst und mit einer Lösung von  $13,5\text{ g}$  Chromtrioxyd in  $180\text{ cm}^3$  Eisessig und  $120\text{ cm}^3$  Wasser während 14 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhält man in quantitativer Ausbeute neutrale Oxydationsprodukte, die nach dem Dreieckschema fraktioniert umkristallisiert werden. Aus den leicht löslichen Anteilen des Ketongemisches kristallisieren  $3,7\text{ g}$  rohes Agnostatrienon vom Smp.  $87$ — $89^\circ$ , das zur weiteren Reinigung durch eine Säule aus  $112\text{ g}$  Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert wird. Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) eluiert  $2,72\text{ g}$  des Ketons. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol wird der Schmelzpunkt von  $93$ — $94^\circ$  erreicht. Das Analysenpräparat wurde 14 Stunden im Hochvakuum bei  $50^\circ$  getrocknet und vor dem Verbrennen kurz geschmolzen.

3,737 mg Subst. gaben 11,673 mg  $\text{CO}_2$  und 3,705 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}$	Ber. C	85,24	H	10,97%
	Gef. „	85,25	„	11,09%

$[\alpha]_{\text{D}} = +47,2^\circ$  ( $c = 0,794$ )

Das aus den schwerer löslichen Fraktionen gewonnene  $\gamma$ -Lanostenon schmilzt bei  $131$ — $132^\circ$ <sup>5)</sup>. Es wird aus Essigester-Methanol umkristallisiert.

<sup>1)</sup> *Wieland* und *Benend*, *Z. physiol. Ch.* **274**, 215 (1942); *Wieland* und *Jost*, *A.* **546**, 103 (1941).

<sup>2)</sup> *Ruzicka*, *Rey* und *Muhr*, *Helv.* **27**, 472 (1944).

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen. Die Analysenpräparate wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, im Hochvakuum sublimiert.

<sup>4)</sup> Mitbearbeitet von *O. Dürst*.

<sup>5)</sup> Die von uns hergestellten Präparate von  $\gamma$ -Lanostenon,  $\gamma$ -Lanosterip,  $\gamma$ -Lanosterin-acetat, Agnosterin und Agnosterin-acetat zeigen keine Schmelzpunktserniedrigungen mit den früher von *Ruzicka* und Mitarbeitern [*Helv.* **27**, 472 (1944)] hergestellten Produkten.

<sup>6)</sup> *Helv.* **27**, 472 (1944).

3,652 mg Subst. gaben 11,356 mg CO<sub>2</sub> und 3,741 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 84,84 H 11,39%  
Gef. „ 84,86 „ 11,46%

$[\alpha]_D = +47,7^\circ$  (c = 1,265)

Reduktion von Agnostatrienon nach *Meerwein-Ponndorf*.

1,45 g Agnostatrienon werden mit 2 g Aluminiumisopropylat in 120 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wird die Substanz (1,32 g) durch eine Säule von 40 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. Benzol-Äther-Gemisch (9:1) eluiert 300 mg Substanz, die nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol bei 145—146° schmilzt.

2,545 mg Subst. gaben 7,903 mg CO<sub>2</sub> und 2,570 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 84,84 H 11,39%  
Gef. „ 84,74 „ 11,30%

$[\alpha]_D = +64,3^\circ$  (c = 0,696)

Es liegt das epi-Agnosterin vor.

Benzol-Äther-Gemisch (4:1) eluiert 320 mg rohes Agnosterin (Smp. 154—156°). Dieses wird in Benzollösung erneut an 9,6 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) adsorbiert. Benzol-Äther-Gemisch (9:1) eluiert sehr langsam 120 mg Agnosterin. Aus Aceton-Methanol krystallisieren Nadeln vom Smp. 158—159°. Einmaliges Sublimieren im Hochvakuum erhöht den Schmelzpunkt auf 164,5—165,5°. Die Mischprobe mit epi-Agnosterin schmilzt bei 128—130°.

3,625 mg Subst. gaben 11,248 mg CO<sub>2</sub> und 3,717 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 84,84 H 11,39%  
Gef. „ 84,68 „ 11,47%

$[\alpha]_D = +65,9^\circ$  (c = 1,156)

Acetat: Umkrystallisiert aus Essigester-Methanol. Nach Sublimation im Hochvakuum wird der Smp. von 174,5—175,5° erreicht.

2,290 mg Subst. gaben 6,888 mg CO<sub>2</sub> und 2,224 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,34 H 10,80%  
Gef. „ 82,08 „ 10,87%

$[\alpha]_D = +87,8^\circ$  (c = 0,908)

Keton: 20 mg Substanz werden in der oben beschriebenen Weise mit Chromtrioxyd oxydiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol wird der Schmelzpunkt von 92—93° erreicht. Mit Agnostatrienon vom Smp. 93—94° tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

$[\alpha]_D = +51,6^\circ$  (c = 0,125)

Oxydation des epi-Agnosterins mit Chromsäure. 70 mg Substanz werden wie oben angegeben mit Chromtrioxyd oxydiert. Nach der Aufarbeitung werden 30 mg rohes Keton erhalten, das nach zweimaligem Umlösen aus Essigester-Methanol bei 79—80° schmilzt. Die Mischprobe mit Agnostatrienon zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$[\alpha]_D = 48,9^\circ$  (c = 0,757)

Reduktion von  $\gamma$ -Lanostenon nach *Meerwein-Ponndorf*.

1 g  $\gamma$ -Lanostenon wird in analoger Weise wie Agnostatrienon reduziert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (1 g) wird über Nacht mit 40 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 10 cm<sup>3</sup> Pyridin stehen gelassen. Darnach wird das Gemisch der epimeren Acetate (1 g) an 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) absorbiert. Petroläther-Benzol-Gemisch (4:1) eluiert 330 mg  $\gamma$ -Lanosterin-acetat, das aus Chloroform-Methanol bis zum konstanten Smp. 168—169° umkrystallisiert wird.

3,580 mg Subst. gaben 10,714 mg CO<sub>2</sub> und 3,627 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,99 H 11,18%  
Gef. „ 81,67 „ 11,34%

$[\alpha]_D = +87,8^\circ$  (c = 0,945)

Beim weiteren Auswaschen des Chromatogramms mit Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) werden 230 mg Krystalle vom Smp. 153—156° erhalten. Erneutes Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Aktivität II) — wobei die Substanz mit Petroläther eluiert wird — und Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol erhöht den Schmelzpunkt auf 160—161°. Die Mischprobe mit  $\gamma$ -Lanosterin-acetat schmilzt bei 150—151°. Es liegt das epi- $\gamma$ -Lanosterin-acetat vor<sup>1)</sup>.

3,660 mg Subst. gaben 11,008 mg CO<sub>2</sub> und 3,616 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 82,08 „ 11,06%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +78,8° (c = 0,754)

Das durch alkalische Verseifung des oben gewonnenen  $\gamma$ -Lanosterin-acetats erhaltene  $\gamma$ -Lanosterin schmilzt nach wiederholtem Umlösen aus Aceton-Methanol und Sublimieren im Hochvakuum bei 157—158°.

3,676 mg Subst. gaben 11,356 mg CO<sub>2</sub> und 3,871 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,30 „ 11,78%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +67,5° (c = 1,002)

Reduktion von Agnosterin zu Dihydro-agnosterin<sup>2)</sup> ( $\gamma$ -Lanosterin).

20 mg Agnosterin werden nach der Vorschrift von *Windaus* und Mitarb.<sup>2)</sup> mit 3 mg Platinoxid in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig hydriert. Nach drei Stunden wird von Platin abfiltriert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird durch eine Säule von 600 mg Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. Benzol eluiert 15 mg Dihydro-agnosterin, das nach Umlösen aus Aceton-Methanol und Sublimieren im Hochvakuum bei 156—157° schmilzt. Mit  $\gamma$ -Lanosterin vom Smp. 157—158° tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

3,688 mg Subst. gaben 11,410 mg CO<sub>2</sub> und 3,914 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,43 „ 11,88%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +66,6° (c = 1,278)

Acetat: Nadeln aus Aceton-Methanol vom Smp. 167—168° die auch im Gemisch mit  $\gamma$ -Lanosterin-acetat bei 167—168° schmelzen.

3,744 mg Subst. gaben 11,242 mg CO<sub>2</sub> und 3,762 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,94 „ 11,24%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +87,8° (c = 1,094)

Dieselbe Verbindung wird ferner durch Reduktion einer bei 172—174° schmelzenden Fraktion des „Iso-cholesterin“-acetats erhalten. Unter denselben Bedingungen konnte bei der Hydrierung des  $\gamma$ -Lanosterin-acetats keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden<sup>3)</sup>.

Keton: 80 mg Dihydro-agnosterin werden wie oben beschrieben mit Chromtrioxyd oxydiert. Das rohe Agnostadienon (80 mg) wird in Benzollösung durch eine Säule von

<sup>1)</sup> *Marker* und Mitarb. [Ani. Soc. **59**, 2290 (1937)] haben bei der Reduktion von Dihydro-agnostenon (Agnostadienon) nach *Meerwein-Ponndorf* und nachfolgender Acetylierung neben Dihydro-agnosterin-acetat (Smp. 165°) ein epi-Dihydro-agnosterin-acetat (Smp. 160°) isoliert, das sehr wahrscheinlich mit der von uns gewonnenen Verbindung identisch ist.

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **190**, 55 (1930).

<sup>3)</sup> *Bellamy* und *Dorée* (Soc. **1941**, 180) geben an,  $\gamma$ -Lanosterin-acetat mit Pd-Kohle in Eisessig zu Dihydro-lanosterin-acetat reduziert zu haben. Wir konnten diesen Befund nicht bestätigen.

2,4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol und Sublimieren im Hochvakuum schmilzt das Produkt bei 130—131° und gibt bei der Mischprobe mit  $\gamma$ -Lanostenon keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,612 mg Subst. gaben 11,222 mg CO<sub>2</sub> und 3,656 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	Ber. C 84,48	H 11,39%
	Gef. „ 84,79	„ 11,32%

$[\alpha]_D = +47,7^\circ$  ( $c = 1,378$ )

Kohlenwasserstoff: 20 mg Agnostadienon werden über das Semicarbazon (Smp. 216°, Zers.) nach *Wolff-Kishner* reduziert. Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt in Petroläther durch eine Säule aus 1 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert. Blättchen aus Chloroform-Methanol. Das Agnostadien schmilzt bei 91,5—92,5°. Die Mischprobe mit  $\gamma$ -Lanosten<sup>1)</sup> zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Umsetzung des Agnostatrienons mit Osmiumtetroxyd zum Diol C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>.

Eine Lösung von 1,01 g Agnostatrienon und 500 mg Osmiumtetroxyd in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther wird während 7 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit einer Lösung von 5 g Mannit in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol, 20 cm<sup>3</sup> 2-n. wässriger Natronlauge und 10 cm<sup>3</sup> Benzol 4 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt durch eine Säule aus 32,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Äther eluiert 750 mg Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol und Sublimieren im Hochvakuum bei 182—183° schmelzen.

3,682 mg Subst. gaben 10,640 mg CO<sub>2</sub> und 3,492 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 78,89	H 10,60%
	Gef. „ 78,86	„ 10,61%

$[\alpha]_D = +47,1^\circ$  ( $c = 1,236$ )

Oxydation des Diols C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> mit Blei(IV)-acetat.

300 mg Substanz werden in 16 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, in einem Destillierkolben mit einer Lösung von 397 mg Blei(IV)-acetat in 16 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 6 Stunden bei 20° stehen gelassen. Dann werden 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und 9 cm<sup>3</sup> Essigsäure in drei gleichen Fraktionen abdestilliert. Das Aceton wird nach einer früher angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> nachgewiesen. Aus der ersten Fraktion erhält man 34,8 mg, aus der zweiten 23,1 mg und aus der dritten 8,8 mg Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon vom Smp. 123 bis 125°. Unter Berücksichtigung einer gleichzeitig durchgeführten Blindprobe errechnet sich die Ausbeute an Aceton zu 70% der Theorie. Zur Analyse gelangte ein aus Methanol umkrystallisiertes Präparat (Smp. 127—128°), das im Hochvakuum 60 Stunden bei 70° getrocknet wurde.

3,648 mg Subst. gaben 6,053 mg CO<sub>2</sub> und 1,287 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 45,38	H 4,23%
	Gef. „ 45,27	„ 4,25%

Bei der Aufarbeitung der nicht flüchtigen Produkte der Spaltung des Diols werden 280 mg eines Neutralkörpers erhalten, der bis jetzt auch nach chromatographischer Reinigung nicht krystallisiert werden konnte.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

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

<sup>1)</sup> Helv. **27**, 472 (1944).

<sup>2)</sup> Helv. **28**, 767 (1945).