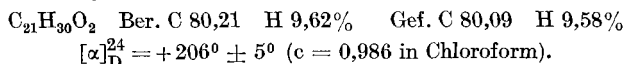


Umlösen aus Isopropyläther bei 126—127° schmolz. Mit einem authentischen Vergleichspräparat gemischt zeigte es keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.



Die Analysen und die Bestimmung der Drehungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. *H. Gysel* durchgeführt.

Zusammenfassung.

Die beiden bekannten, aus $\Delta^5\text{-}3\beta\text{-Oxy-bisnor-cholensäure}$ hergestellten und in 20-Stellung isomeren Methylketone der Norcholenreihe wurden durch Abbau mit Benzopersäure in die beiden Pregnen- $3\beta, 20\alpha$ - und β -diole und letztere in Progesteron übergeführt. Die Gesamtausbeute, ausgehend von der Oxy-bisnorsäure, betrug 40%.

Auf Grund des Verlaufes des Persäure-Abbaues wird die Konfiguration der am Kohlenstoffatom 20 befindlichen Seitenkette der Sterine und Gallensäuren diskutiert.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

256. Zur Oxydation von α -Diketonen und einigen Derivaten von solchen mit Phtalpersäure

von *P. Karrer* und *Th. Hohl*.

(24. VIII. 49.)

Durch Oxydation von Di- $[\omega\text{-phenyl-butadienyl}]$ -diketon mit Phtalpersäure zum Anhydrid der δ -Phenylpentadiensäure-(2,4) wurde erstmals aus einem α -Diketon ein Carbonsäureanhydrid erhalten¹⁾. Seither sind einige Fälle veröffentlicht worden, in denen ortho-Chinone analog oxydativ gespalten wurden²⁾.

Wir untersuchten den Umsatz von Diacetyl und von Dipropionyl mit Perphtalsäure. Auch hier entstehen unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen primär die betreffenden Carbonsäureanhydride, d. h. Essigsäureanhydrid aus Diacetyl und Propionsäureanhydrid aus Dipropionyl. Wir haben nicht die Anhydride

¹⁾ *P. Karrer, Ch. Cochand, N. Neuss, Helv. 29, 1836 (1946).*

²⁾ *P. Karrer und L. Schneider, Helv. 30, 859 (1947).* — *P. Karrer, R. Schwyzer und A. Neuwirth, Helv. 31, 1210 (1948).*

selbst isoliert, sondern sie durch Einleiten von trockenem NH_3 in die Oxydationslösung in Acetamid bzw. Propionamid umgewandelt.



Über den wahrscheinlichen Verlauf solcher Oxydationen vgl. Helv. **32**, 950 (1949).

α -Nitroso- β -naphthol wurde durch Perphthalsäure in ätherischer Lösung zu α -Nitro- β -naphthol oxydiert, β -Naphtochinondioxim zum 1,2-Dinitroso-naphthalin, das auch bei Verwendung anderer Oxydationsmittel (Ferricyanid, Permanganat, Salpetersäure usw.) das Reaktionsprodukt ist¹⁾.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Diacetyl.

5,4 g Diacetyl (63 Millimole) wurden in 500 cm³ Äther gegossen, die 14,1 g Perphthalsäure (77,5 Millimole) gelöst enthielten. Nach wenigen Stunden war die einem Mol. entsprechende Menge Perphthalsäure verbraucht. Unter Rühren haben wir hierauf während einer Stunde trockenes NH_3 -Gas eingeleitet, hierauf die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlag abdekantiert und sie auf 20 cm³ eingengt. Über Nacht kristallisierte daraus Acetamid aus, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 81° schmolz und mit Acetamid keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Ausbeute 0,87 g, d. h. 24% der Theorie.

Oxydation von Dipropionyl.

Dipropionyl stellten wir aus Propionin durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid her²⁾.

Die ätherische Lösung von 24 g Perphthalsäure (0,13 Mol) und 6 g Dipropionyl (0,053 Mol) blieb 1 ½ Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie ihre anfänglich gelbe Farbe verlor. Verbrauch an Oxydationsmittel: 0,043 Mol.

Unter Rühren haben wir hierauf 2 Stunden trockenes NH_3 -Gas durch die Flüssigkeit geleitet, diese hierauf von dem Niederschlag abgegossen, letzteren mit Äther gewaschen, die vereinigten Ätherlösungen im Vakuum stark eingengt und nachher allmählich Benzol zugesetzt. Nach erneuter Konzentration, wobei der Äther abdestillierte, schieden sich tafelige Krystalle von Propionamid aus, die nach Umkrystallisation aus Benzol bei 79° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Propionamid zeigte keine Depression.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation von Diacetyl mit Perphthalsäure entsteht Essigsäureanhydrid, aus Dipropionyl Propionsäureanhydrid. Die beiden Verbindungen wurden zum Nachweis in Essig- bzw. Propion-säureamid übergeführt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. B. **19**, 181 (1886).

²⁾ Bl. Soc. chim. Belgique **47**, 208 (1938).