

Aufgearbeitet wurde wie üblich. Nach langem Stehen bildeten sich aus verdünntem Methanol zentrisch angeordnete Nadelchen. Es wurde filtriert und auf Ton abgepresst. Nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Methanol und 60-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° war die Substanz analysenrein. Sie schmilzt scharf bei 123—124°.

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

3,495 mg Subst. gaben 9,23 mg CO<sub>2</sub> und 3,05 mg H<sub>2</sub>O

2,362 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung (es wurde 4—5 Stunden auf 130° erhitzt<sup>1)</sup>) 3,965 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 72,14    H 9,84    3 OCH <sub>3</sub> 17,48%
	Gef. „ 72,07    „ 9,77    3 „    17,36%

Es liegt also der Trimethylester vor.

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

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

## 66. Zur Kenntnis der Triterpene.

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

### Oxydationen an den Alkoholgruppen des Betulins

von **L. Ruzicka** und **Ed. Rey**.

(2. IV. 41.)

Bei den meisten bisher am Betulin durchgeführten Oxydationsreaktionen wurden Produkte isoliert, die durch Angriff an der Doppelbindung entstanden waren. In dieser Arbeit beschreiben wir einige neue Umwandlungsprodukte des Betulins, welche bei der Oxydation der Alkoholgruppen nach verschiedenen Methoden entstehen, wobei aber die Doppelbindung erhalten bleibt.

Zu diesem Zwecke haben wir das Betulin (I) zunächst einer Dehydrierung mit Kupferpulver bei 300° unterzogen<sup>3)</sup>. Dabei wird das primäre Hydroxyl zur Aldehydgruppe und das sekundäre zur Keto-Gruppe oxydiert; die Doppelbindung bleibt in der Hauptsache unversehrt. Im so erhaltenen, gut krystallisierenden Betulon-aldehyd (Lupen-2-on-ol) (II) konnte die Anwesenheit der Keto- und der Aldehydgruppe durch die Bildung eines Dioxims nachgewiesen werden. Durch Reduktion des Betulon-aldehyds nach der Methode von *Wolff-Kishner* erhielt man erwartungsgemäss das schon bekannte  $\alpha$ -Lupen (III).

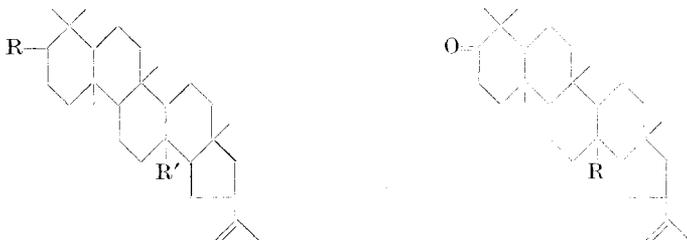
<sup>1)</sup> Vgl. *M. Furter*, *Helv.* **21**, 1151 (1938): Beiträge zur Mikro-Zeisel-Reaktion (III).

<sup>2)</sup> 59. Mitt. *Helv.* **24**, 515 (1941).

<sup>3)</sup> Vgl. zur Methodik *Helv.* **24**, 515 (1941).

Der Schmelzpunkt und die spezifische Drehung unseres Präparates stimmten mit den in der Literatur für  $\alpha$ -Lupen angegebenen<sup>1)</sup> überein.

Betulon-aldehyd (II) wurde ferner erhalten bei der Oxydation von Betulin nach *Oppenauer*. Als Wasserstoff-Akzeptor wurde dabei Chinon<sup>2)</sup> in Benzollösung verwendet. Daneben konnte in kleiner Menge noch eines der zwei möglichen Zwischenprodukte ( $C_{30}H_{48}O_2$ ) des Überganges von Betulin zum Betulon-aldehyd erhalten werden. Das Acetyl-Derivat des einen der beiden möglichen Isomeren, nämlich der Acetyl-betulin-aldehyd (Acetat des 2-Oxy-lupenals), war schon von *Ruzicka* und *Brenner*<sup>3)</sup> durch Oxydation des Betulin-monoacetats mit Chromsäure hergestellt worden. Wir bereiteten jetzt daraus durch alkalische Verseifung den noch unbekanntenen Betulin-aldehyd (IV). Das Nebenprodukt von der Oxydation des Betulins nach *Oppenauer* erwies sich aber als verschieden vom Betulin-aldehyd und muss daher das Lupenol-2-on vorstellen (V).



- (I) R = OH, R' = CH<sub>2</sub>OH  
 (III) R = H, R' = CH<sub>3</sub>  
 (IV) R = OH, R' = CHO

- (II) R = CHO  
 (V) R = CH<sub>2</sub>OH  
 (VI) R = COOH

Ferner entstand Betulon-aldehyd als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Chromsäure auf Betulin unter sehr milden Bedingungen; daneben war aber auch in geringerer Menge eine Säure isolierbar, die sich als Betulonsäure (VI) erwies. Die gleiche Betulonsäure entstand auch bei der vorsichtigen Oxydation von Betulon-aldehyd mit Kaliumpermanganat. Die Ketogruppe in der Betulonsäure wurde durch Oximierung des Methylesters nachgewiesen. Bei der katalytischen Hydrierung des Betulonsäure-methylesters unter Anwendung von Platinoxid wurden 2 Mol Wasserstoff verbraucht unter Bildung des schon bekannten Dihydro-betulonsäure-methylesters<sup>4)</sup>. Das erhaltene Produkt war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Präparat, das früher durch Oxydation von Dihydro-

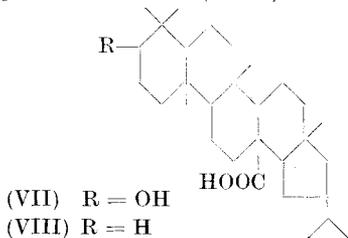
<sup>1)</sup> *Heilbron, Kennedy und Spring, Soc. 1938, 332; Ruzicka und Rosenkranz, Helv. 23, 1321 (1940).*

<sup>2)</sup> Vgl. *Wettstein, Helv. 23, 388 (1940)*. Triterpenalkohole können unter den üblichen Bedingungen des *Oppenauer*-Verfahrens nicht oxydiert werden. Die Anwendbarkeit von Chinon zu diesem Zwecke ist in unserem Institut erstmals von *L. Blunschütz* festgestellt worden. Vgl. eine spätere Publikation.

<sup>3)</sup> *Helv. 22, 1525 (1939).*

<sup>4)</sup> *M. Brenner, Diss. E. T. H. Zürich 1940, S. 41—43.*

betulin-monoacetat mit Chromsäure, Verseifung der entstandenen Acetyl-dihydro-betulinsäure (VII) und Veresterung der letztern hergestellt worden war<sup>1</sup>). Der Betulonsäure-methylester wurde schliesslich der Reduktion nach *Wolff-Kishner* unterworfen, wobei der Methylester der 2-Desoxy-betulinsäure (VIII) erhalten wurde.



Die in dieser Arbeit beschriebenen Oxydationsprodukte sollen für weitere Umwandlungen Verwendung finden.

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

#### Dehydrierung von Betulin mit Kupferbronze zu Betulon-aldehyd.

1 g Betulin wurde mit der fünffachen Menge Kupferpulver im Mörser verrieben und bei gewöhnlichem Drucke in einem Metallbad auf 300° erhitzt. Bei 290° beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Nachher destillierte man im Hochvakuum. Bei ca. 280—300° ging ein farbloses Öl über, welches in der Vorlage glasig erstarrte. Man löste in wenig Essigester, und auf Zugabe von wenig Methanol erhielt man weisse Nadeln vom Smp. 155—160°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 165—166°. Die Substanz lässt sich im Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimieren. Ausbeute 0,4 g. Mit Tetranitromethan tritt eine intensive Gelbfärbung ein. Zur Analyse wurde 10 Stunden im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

$$[\alpha]_D = +52,4^{\circ} \quad (c = 1,3 \text{ in Chloroform})$$

3,461 mg Substanz gaben 10,415 mg CO<sub>2</sub> und 3,281 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 82,14 H 10,57%

Gef. „ 82,12 „ 10,61%

Dioxim. 120 mg Betulon-aldehyd wurden mit 240 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 500 mg frisch geschmolzenem Kaliumacetat 4 Stunden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol unter Rückfluss gekocht. Hierauf engte man zur Hälfte ein, filtrierte von ausgeschiedenem Kaliumchlorid ab und liess das Produkt auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser auskrystallisieren. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol erhielt man das Dioxim in feinen Nadeln vom Smp. 247°.

3,654 mg Substanz gaben 10,293 mg CO<sub>2</sub> und 3,349 mg H<sub>2</sub>O

3,636 mg Substanz gaben 0,196 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 717 mm)

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 76,87 H 10,32 N 5,98%

Gef. „ 76,87 „ 10,26 „ 5,99%

<sup>1</sup>) *M. Brenner*, Diss. E. T. H. Zürich 1940, S. 41—43.

<sup>2</sup>) Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in zugeschmolzenen, nicht evakuierten Kapillaren bestimmt.

Reduktion von Betulon-aldehyd nach der Methode von  
*Wolff-Kishner*.

300 mg Betulon-aldehyd wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und 25 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht goss man in 50 cm<sup>3</sup> Wasser, nahm den flockigen Niederschlag in Äther auf und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Dihydrazon mit 1 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat und einer Lösung von Natriumäthylat, die aus 500 mg Natrium und 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol bereitet worden war, im Bombenrohr 14 Stunden auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde in Benzol-Petroläther (1:2) gelöst und durch eine Säule aus 10 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Petroläther eluierte 250 mg einer Substanz, welche aus Chloroform-Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisierte und einen Schmelzpunkt von 164° aufwies. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine deutliche Gelbfärbung.

$[\alpha]_D = +30,3^{\circ}$  ( $c = 1,58$  in Chloroform)  
3,766 mg Subst. gaben 12,123 mg CO<sub>2</sub> und 4,098 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> Ber. C 87,73 H 12,27%  
Gef. „ 87,85 „ 12,18%

Nach der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat<sup>1)</sup> liegt  $\alpha$ -Lupen vor<sup>2)</sup>. In der Literatur werden für  $[\alpha]_D$  folgende Werte angegeben: + 30,2<sup>0</sup> 2), + 28,1<sup>0</sup> und + 27,3<sup>0</sup> 1).

Oxydation von Betulin nach *Oppenauer* zu Betulon-  
aldehyd.

1 g Betulin wurde mit 2,3 g (10 Mol) reinem Chinon und 1 g Aluminium-tert.-butylat in 50 cm<sup>3</sup> Benzol 15 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückfluss gekocht. Die Lösung färbte sich in kurzer Zeit fast schwarz. Nachher wurde das überschüssige Chinon mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Abkühlen fügte man 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure hinzu und zog mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit 2-n. Natronlauge geschüttelt, bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand (870 mg) wurde in Benzol gelöst und durch 20 g aktiviertes Aluminiumoxyd filtriert. Die braunen Verunreinigungen bleiben in der Säule. Durch Elution mit Benzol liessen sich 330 mg weisser Nadeln vom Smp. 160° gewinnen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol bei 165—166° schmolzen und bei der Mischprobe mit Betulon-aldehyd,

<sup>1)</sup> *Ruzicka und Rosenkranz*, *Helv.* **23**, 1321 (1940).

<sup>2)</sup> *Heilbron, Kennedy und Spring*, *Soc.* **1938**, 332.

hergestellt durch Dehydrierung von Betulin mit Kupfer, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gaben.

Durch weitere Elution mit einem Gemisch von Benzol-Äther (9:1) wurden noch 200 mg einer Substanz erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 188—189° schmolz. Es sind derbe Prismen, welche mit Betulin-aldehyd vom Smp. 192° bis 193° gemischt eine Schmelzpunktserniedrigung ergeben. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = +54^\circ \quad (c = 0,6 \text{ in Chloroform})$$

3,642 mg Subst. gaben 10,941 mg CO<sub>2</sub> und 3,571 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>    Ber. C 81,76    H 10,98%  
 Gef. „ 81,98    „ 10,97%

Es liegt das Lupenol-2-on vor.

### Betulin-aldehyd (2-Oxy-lupenal).

50 mg Acetyl-betulin-aldehyd<sup>1)</sup> vom Smp. 199° (im Hochvakuum bestimmt) wurden während 4 Stunden mit 1-n. methanolischer Kalilauge in der Hitze verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Verseifungsprodukt in Petroläther-Benzol gelöst und durch eine Säule von 1,5 g Aluminiumoxyd filtriert. Petroläther-Benzol (9:1) eluierte 30 mg weisser Nadeln, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 192—193° schmolzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = +19,2^\circ \quad (c = 1,1 \text{ in Chloroform})$$

3,524 mg Subst. gaben 10,554 mg CO<sub>2</sub> und 3,473 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>    Ber. C 81,76    H 10,98%  
 Gef. „ 81,73    „ 11,03%

### Milde Oxydation von Betulin mit Chromsäure.

2 g Betulin wurden warm in 700 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig gelöst und nach Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> Wasser auf 2° abgekühlt. Zu dieser Lösung fügte man innert 2 Minuten unter starkem Rühren 4,85 g Chromtrioxyd, gelöst in 230 cm<sup>3</sup> 90-proz. Eisessig, hinzu. Die Lösung färbte sich schnell dunkel. Nach beendeter Zugabe wurde 40 Minuten bei Zimmertemperatur weitergerührt. Die überschüssige Chromsäure zerstörte man mit einigen Tropfen Natriumhydrogensulfidlösung. Nun wurden die Oxydationsprodukte ausgefällt, indem man 2 Liter Wasser in dünnem Strahle zufügte. Der erhaltene Niederschlag wurde abgenutscht und gut mit Wasser gewaschen. Man löste in viel Äther und schüttelte mehrmals mit Sodalösung. Es entstand in kleiner Menge ein schwer lösliches Natriumsalz, von welchem abfiltriert wurde. Durch nachheriges Schütteln der Ätherlösung mit Natronlauge konnte kein Niederschlag mehr erhalten werden.

<sup>1)</sup> Ruzicka und Brenner, Helv. 22, 1525 (1939).

Die Ätherlösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum verdampft. Der Rückstand (1,4 g) wurde mit 7,6 g Bernsteinsäure-anhydrid in 40 cm<sup>3</sup> Pyridin 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum restlos verdampft hatte, nahm man in Äther auf und filtrierte vom überschüssigen Bernsteinsäure-anhydrid ab. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol gelöst und durch eine Säule von 20 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtrierte. Benzol eluierte ein gelbliches Öl, das auf Zusatz von Äther-Methanol krystallisierte. Nach zweimaligem Umlösen blieb der Schmelzpunkt konstant bei 165—166°. Die Mischprobe mit Betulon-aldehyd zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die abfiltrierten Natriumsalze wurden mit eiskalter 2-n. Salzsäure zerlegt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wusch man mit verdünnter Salzsäure und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und verdampfte sie im Vakuum. Der Rückstand schmolz bei 265—275°, zeigte geringe Neigung zum Krystallisieren und wurde daher in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Das erhaltene Öl wurde in Petroläther-Benzol (9:1) aufgenommen und durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtrierte. Petroläther-Benzol (4:1) eluierte den Betulonsäure-methylester, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 165° schmolz,  $[\alpha]_D = +31,4^{\circ}$  ( $c = 2,14$  in Chloroform). Gemischt mit Betulonsäure-methylester vom gleichen Schmelzpunkt und gleicher spez. Drehung, erhalten durch Oxydation von Betulon-aldehyd und nachherige Veresterung, zeigt er keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Dieser Betulonsäure-methylester lieferte das oben beschriebene in Nadeln krystallisierende Oxim vom Smp. 238° unter Zersetzung.

3,662 mg Subst. gaben 10,334 mg CO<sub>2</sub> und 3,301 mg H<sub>2</sub>O

4,439 mg Subst. gaben 0,118 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 727 mm)

C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 76,97 H 10,21 N 2,90%

Gef. „ 77,01 „ 10,09 „ 2,98%

Mit Petroläther-Benzol (3:2) konnte aus dem Adsorbat an Aluminiumoxyd nach dem Betulonsäure-methylester in kleiner Menge eine Substanz der gleichen Bruttoformel, wie sie dem Betulonsäure-methylester zukommt, eluiert werden. Smp. 198°. Mit Tetranitromethan tritt Gelbfärbung ein.

$[\alpha]_D = +15,8^{\circ}$  ( $c = 1,02$  in Chloroform)

3,505 mg Subst. gaben 10,187 mg CO<sub>2</sub> und 3,279 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,43 H 10,30%

Gef. „ 79,32 „ 10,48%

Oxydation von Betulon-aldehyd mit Kaliumpermanganat

1 g Betulon-aldehyd wurde in 30 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit 1,5 Mol fein gepulvertem Kaliumpermanganat bei Zimmertempera-

geschüttelt. Nach dem Zerstören des überschüssigen Oxydationsmittels mit wenig Methanol wurde der ausgeschiedene Braunstein mit Natriumhydrogensulfit und Schwefelsäure gelöst. Der ätherische Auszug wurde gut mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Lösung wurde mit Diazomethan verestert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd filtriert. Petroläther-Benzol (4:1) eluierte fast die ganze Substanz. Das gelbliche Öl krystallisierte man aus Äther-Methanol um bis zu konstantem Schmelzpunkt von 165°.

$$[\alpha]_D = +31,5^\circ \quad (c = 1,05 \text{ in Chloroform})$$

3,668 mg Subst. gaben 10,655 mg CO<sub>2</sub> und 3,335 mg H<sub>2</sub>O

3,542 mg Subst. verbrauchten 2,299 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 79,43	H 10,30	OCH <sub>3</sub> 6,62%
	Gef. „ 79,27	„ 10,17	„ 6,71%

Es liegt der Methylester der Betulonsäure vor.

Oxim. 50 mg Betulonsäure-methylester wurden auf übliche Weise oximiert. Das Oxim schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 238° unter Zersetzung.

3,620 mg Subst. gaben 10,181 mg CO<sub>2</sub> und 3,288 mg H<sub>2</sub>O

3,598 mg Subst. gaben 0,099 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm)

C <sub>31</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 76,95	H 10,22	N 2,90%
	Gef. „ 76,75	„ 10,16	„ 3,08%

Hydrierung. 100 mg Betulonsäure-methylester wurde mit 15 mg PtO<sub>2</sub> in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig hydriert. Es wurden zwei Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt schmilzt bei 238—239° und gibt mit einem Vergleichspräparat von Dihydro-betulinsäure-methylester<sup>1)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung.

Betulonsäure. Bei einem andern Versuch wurde das durch Oxydation von Betulon-aldehyd mittels Kaliumpermanganat erhaltene saure Produkt in Äther aufgenommen und mit einer Kaliumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Dadurch liessen sich gelbe Verunreinigungen abtrennen. Die Säure blieb im Äther und wurde mit 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge gefällt, das weisse Natriumsalz abgenutscht und gut mit Äther und Wasser gewaschen. Dann suspendierte man in der zur Zerlegung des Natriumsalzes gerade nötigen Menge kongosaurem Alkohol, versetzte mit wenig heissem Wasser und liess erkalten. Die erhaltene krustige Masse wurde im Hochvakuum sublimiert und das Sublimat in sehr wenig heissem Alkohol gelöst und auf -10° abgekühlt. Nach langem Stehen schied sich die Säure in prächtigen Rosetten vom Smp. 249—250° (unter Zersetzung) ab. Die Tetranitromethanprobe war positiv.

$$[\alpha]_D = +31^\circ \quad (c = 0,68 \text{ in Chloroform})$$

3,760 mg Subst. gaben 10,889 mg CO<sub>2</sub> und 3,416 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 79,24	H 10,20%
	Gef. „ 79,03	„ 10,17%

<sup>1)</sup> Brenner, Diss. E.T.H. Zürich 1940, S. 43.

Reduktion von Betulonsäure-methylester nach  
*Wolff-Kishner*.

1 g Betulonsäure-methylester wurden in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und zu einem Gemisch von Natriummethylat (1 g Natrium in 7 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol) und 5 g Hydrazinhydrat gegeben und 12 Stunden im Einschlussrohr auf 200° erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie üblich; saure Produkte waren nicht entstanden. Der Neutralteil wurde unter Verwendung von Aluminiumoxyd chromatographiert. Benzol eluierte ein Produkt vom Smp. 153°. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = +2,1^\circ \quad (c = 1,14 \text{ in Chloroform})$$

4,071 mg Subst. gaben 12,205 mg CO<sub>2</sub> und 4,076 mg H<sub>2</sub>O

4,049 mg Subst. verbrauchten 2,625 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,88    H 11,08    OCH<sub>3</sub> 6,82%

Gef. „ 81,82    „ 11,20    „ 6,70%

Es liegt der 2-Desoxy-betulinsäure-methylester vor.

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

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

67. 3-Methyl-thiazolon-(p-amino-benzolsulfonyl)-imid-(2).

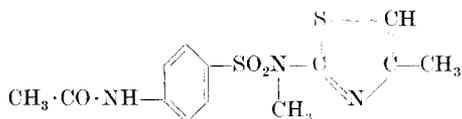
Vorläufige Mitteilung

von **Max Hartmann** und **Jean Druey**.

(2. IV. 41.)

Eine soeben erschienene Arbeit von *J. M. Sprague* und *L. W. Kissinger*<sup>1)</sup> über Sulfonamid-Derivate von Thiazolen veranlasst uns zu dieser vorläufigen Notiz.

Übereinstimmend mit Beispiel 20 des British Patent 517 272 (*May & Baker*) formulieren die amerikanischen Autoren das Methylierungsprodukt von 2-(p-Acetyl-amino-benzolsulfamido)-4-methyl-thiazol entsprechend



Sie weisen aber darauf hin, dass durch Kondensation von 2-Methyl-amino-4-methyl-thiazol mit p-Acetyl-amino-benzolsulfochlorid ein vom vorigen verschiedener Körper erhalten wird.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **63**, 578, Februarheft 1941.