124. Reduktionen einiger Toluolsulfonsäureester von Steroiden mittels Lithiumaluminiumhydrid

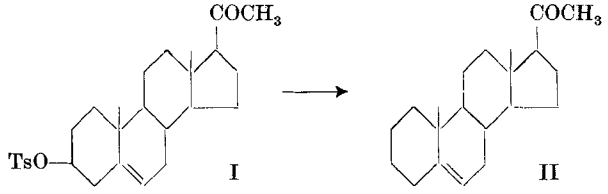
von **P. Karrer, H. Asmis, K. N. Sareen** und **R. Schwyzer.**

(18. IV. 51.)

Nachdem gezeigt worden war[1]), dass Cholesterin-toluol-sulfonsäureester durch Lithiumaluminiumhydrid zu iso-Cholesten und Cholesten reduziert wird, haben wir Tosylester anderer Steroide dem gleichen Reduktionsverfahren unterworfen. Es interessierten uns dabei zwei Fragen: 1. ob auch bei Steroidtosylestern die zweite Art der reduktiven Spaltung von Tosylestern, die zu den entsprechenden freien Hydroxylderivaten führt[1]), vorkommt, und 2. ob sich weitere Beispiele von Steroid-tosylestern finden lassen, die durch Lithiumaluminiumhydrid in iso-Cholestenderivate verwandelt werden.

Der p-Toluolsulfonsäureester des 7-Oxycholestans (Smp. 97—98°) lieferte bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in fast quantitativer Ausbeute Cholestan, der Tosylester des 6-Oxycholestans (Smp. 109—110°) ergab dagegen ein Gemisch von Cholestan und 6-Oxycholestan. Damit ist gezeigt, dass die Stellung der tosylierten Hydroxylgruppe in der Cholestanmolekel von Einfluss auf den Verlauf des Reduktionsvorganges ist.

Ein weiteres Beispiel der Reduktion eines Steroid-tosylesters ist dasjenige des Pregnenolon-tosylesters (I). Die Darstellung dieser schon beschriebenen Verbindung[2]) liess sich verbessern. Lithiumaluminiumhydrid führte sie in ein Reduktionsprodukt über, das zwar die Zusammensetzung eines Pregnenols $C_{21}H_{34}O$ besass, jedoch nicht einheitlich war. Um die Zahl der möglichen Reduktionsprodukte zu reduzieren, haben wir dieses Rohprodukt zunächst mit Chromsäure be-



handelt und damit die Alkohol- zu Ketogruppen oxydiert. Die nachfolgende chromatographische Reinigung führte dann zu einer einheitlichen, gut kristallisierten Verbindung vom Smp. 111—112°, in welcher nach der Analyse und dem Ultrarotspektrum (—CH=C$\diagdown$-Bande ist

[1]) *H. Schmid & P. Karrer*, Helv. **32**, 1371 (1949).

[2]) *A. Butenandt & W. Grosse*, B. **70B**, 1446 (1937).

gut ausgebildet[1]), wahrscheinlich das Δ^5-Pregnen-20-on (II) vorliegen dürfte. (Vgl. Fig. 1.)

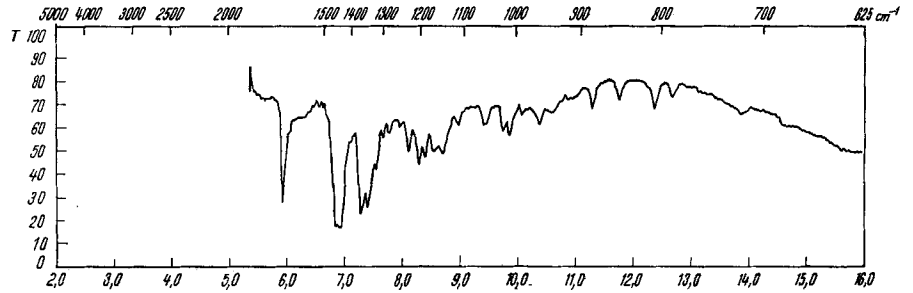
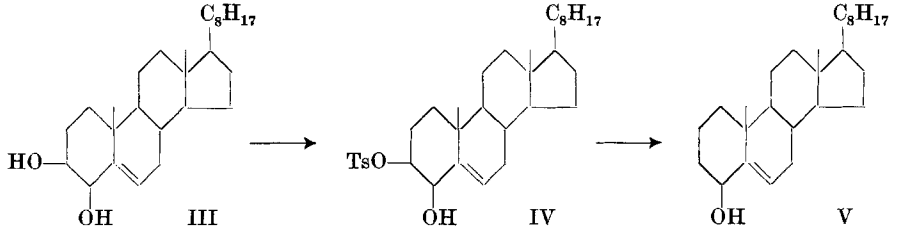


Fig. 1.
Δ^5-Pregnen-20-on.

Die Einwirkung von p-Toluolsulfonsäurechlorid auf cis-Δ^5-Cholesten-3,4-diol[2]) (4-Oxycholesterin) (III) in Pyridin führte zu einem Monotosylester, der nach den Ergebnissen der Reduktion den Tosylrest an der Hydroxylgruppe 3 enthalten muss (IV). Bei der Behandlung dieses Esters mit Lithiumaluminiumhydrid in Benzol-Ätherlösung entstanden zwei Reduktionsprodukte A und B, die beide die Gruppe $-OSO_2C_6H_4CH_3$ nicht mehr enthielten; bei einem Reduktionsversuch konnte in kleiner Ausbeute noch ein drittes Reaktionsprodukt C gefasst werden.

Die Verbindung A, die mengenmässig das Hauptprodukt des Reduktionsvorganges darstellt, schmilzt bei 144° und ist linksdrehend ($[\alpha]_D^{17,5} = -55{,}0°$ in Chloroform). Ihr p-Nitrobenzoylester schmilzt bei 173,5—175°. Die Verbindung enthält eine Kohlenstoffdoppelbindung, denn sie verbraucht in Chloroformlösung momentan Brom, ebenso Perbenzoesäure und kann in Eisessig mit Platinoxyd und Wasserstoff unter Aufnahme von 1 Mol des Gases zu Cholestan-4(β)-ol reduziert werden (Smp. 189°). Der Versuch, die Verbindung A in Pyridin mit Toluolsulfochlorid in einen Tosylester überzuführen, führte nicht zum Ziel, offenbar, weil dieser sich mit dem Überschuss von Pyridin zu einem in Wasser löslichen Pyridiniumsalz umsetzte.



[1]) Die Aufnahmen wurden von Herrn Dr. *Günthard*, ETH. Zürich, gemacht.
[2]) *O. Rosenheim & W. W. Starling*, Soc. **1937**, 377.

Ein solches Verhalten zeigen allgemein Alkohole vom Allylalkoholtypus. Es kann daher nicht nur auf Grund der Entstehungsgeschichte der Verbindung A, sondern auch wegen ihres Verhaltens bei der Tosylierung in Pyridin angenommen werden, dass sie ihre Kohlenstoffdoppelbindung mit grösster Wahrscheinlichkeit in der Stellung C_5—C_6 enthält, und dass ihr somit die Struktur V zukommt (Cholesten-(5)-ol-(4) (V)).

Das zweite Reduktionsprodukt B schmilzt bei 98° und ist ebenfalls linksdrehend ($[\alpha]_D^{17,5} = -27{,}1°$ in Chloroform). Sein p-Nitrobenzoylester schmilzt bei 169—170°. Auch dieses Cholestanolderivat ist ungesättigt, denn es lagert in Chloroformlösung momentan Brom an, verbraucht Perbenzoesäure und nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol Wasserstoff auf, wobei es einen gesättigten Alkohol vom Smp. 84° liefert, welcher mit keinem bekannten Cholestanol oder Koprastanol identisch ist. Die Struktur dieser Verbindung bleibt daher noch aufzuklären. Es ist möglich, dass sie sich über ein unbeständiges 4-Oxy-iso-cholesten gebildet hat, welches sich durch irgendwelche Umlagerungsreaktion stabilisierte[1]).

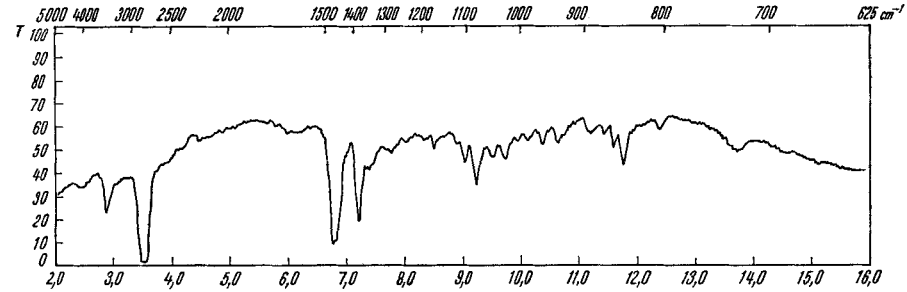


Fig. 2.
Substanz A.

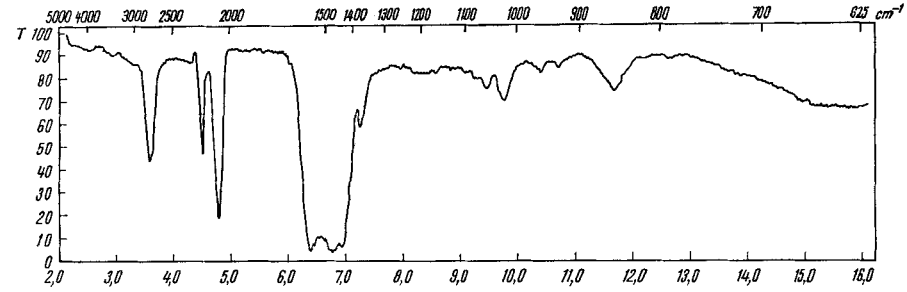


Fig. 3.
Substanz B.

[1]) Von den Verbindungen A und B wurden Infrarotspektren durch Herrn Dr. *Günthard*, E.T.H. Zürich, aufgenommen, die indessen für die Konstitutionsermittlung der Verbindung B nichts wesentliches beitragen konnten. Vgl. die Fig. 2 und 3.

Die dritte, oben erwähnte Verbindung C, welche einmal in kleiner Menge als Reduktionsprodukt aus 4-Oxycholesterin-tosyl-ester erhalten worden ist, erwies sich durch Analyse ($C_{27}H_{46}$), Schmelzpunkt (80—81°) und Mischschmelzpunkt mit Δ^4-Cholesten identisch. Seine Entstehung während des Reduktionsvorganges ist noch in Dunkel gehüllt.

Die hier beschriebenen Beobachtungen zeigen, dass das systematische Studium der Reduktionen von Steroid-tosylestern mittels Lithiumaluminiumhydrid eine reiche Ernte neuartiger Reaktionen verspricht.

Experimenteller Teil.

Tosylester des 7-Oxycholestans. 1,16 g 7-Oxycholestan wurden unter schwachem Erwärmen in 1,3 cm³ trockenem Pyridin gelöst, die Lösung mit 0,57 g Tosylchlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss 24 Stunden bei 30° stehengelassen. Darauf haben wir das Reaktionsgemisch in 50 cm³ Wasser gegossen, wobei sich ein sirupartiges Produkt am Boden des Gefässes abschied. Die wässerige Lösung wurde abgegossen, zweimal mit Äther extrahiert, der Äther im Vakuum abgedampft und der Rückstand zusammen mit dem abgeschiedenen Sirup mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1,1 g (68%) weisser Blättchen des Tosylesters, die bei 97—98° schmolzen. Die Produkte aus den ersten Kristallisationen schmolzen je nach dem Grad der Verunreinigung bis zu 40° höher als der reine Ester. $[\alpha]_D^{18,5} = +60°$ (0,499 g Ester in 25 ccm $CHCl_3$).

$C_{34}H_{54}O_3S$	Ber. C 75,23	H 10,03	S 5,91%
(542,83)	Gef. „ 75,02	„ 9,82	„ 6,21%

Reduktion des Esters. 0,2 g Lithiumaluminiumhydrid in 15 cm³ absolutem Äther wurden mit 0,97 g Ester in 15 cm³ absolutem Äther versetzt und die Lösung 20 Stunden im leichten Sieden gehalten. Darauf hat man sie abgekühlt, überschüssiges Hydrid unter Kühlung mit Essigester zerstört, das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther gewonnene ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonat getrocknet und darauf der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte und lieferte nach Umkristallisieren aus Äther-Alkohol 0,61 g (92%) Cholestan, Smp. 79—80°.

$C_{27}H_{48}$ (372,65) Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 86,60 H 12,97%

Tosylester des 6β-Oxycholestans. 0,8 g 6 β-Oxycholestan wurden in 0,8 cm³ Pyridin mit 0,4 g Tosylchlorid versetzt und 24 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei 30° stehengelassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich rötlich und Nadeln schieden sich aus. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Tosylester des 7-Oxycholestans. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton wurden 0,82 g Ester vom Smp. 108,5—110° erhalten (72%).

Zur Bestimmung der optischen Drehung wurden 50 mg Ester in 25 cm³ Chloroform gelöst. $[\alpha]_D^{19} = +64°$.

$C_{34}H_{54}O_3S$	Ber. C 75,23	H 10,03	S 5,91%
(542,83)	Gef. „ 74,87	„ 9,96	„ 5,80%

Reduktion des Esters. 0,67 g 6β-Oxycholestan-tosylester, gelöst in 12 cm³ absolutem Äther wurden zu einer Lösung von 140 mg Lithiumaluminiumhydrid in 12 cm³ absolutem Äther gegeben und 20 Stunden in leichtem Sieden gehalten. Das Reaktionsprodukt haben wir in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand lieferte nach Trocknen und Abdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Aceton mehrere, über einen grösseren Temperaturbereich schmelzende Fraktionen. Er wurde daraufhin in Benzol an Zinkcarbonat nach der Durchlaufmethode chromatographiert.

A. Fraktion	1–3	15 cm³	—	
	4	5 cm³	24 mg	Smp. 66— 80°
	5	5 cm³	114 mg	„ 70— 76°
	6	5 cm³	181 mg	„ 76—108°
	7	5 cm³	99 mg	„ 125—127,5°
	8	5 cm³	42 mg	„ 125—128°
	9	5 cm³	wenig	
	10	5 cm³	wenig	
	11	5 cm³	wenig	
	12	5 cm³	—	

Die Fraktionen A 4—6 wurden vereinigt und erneut chromatographiert.

B. Fraktion	1–4	12 cm³	—	
	5	2 cm³	43 mg	Smp. 67— 70°
	6	2 cm³	106 mg	„ 61— 68°
	7	2 cm³	75 mg	„ 71— 96°
	8	2 cm³	42 mg	„ 124—127°
	9	2 cm³		
	10	2 cm³		
	11	2 cm³	55 mg	Smp. 124—128°
	12	5 cm³		
	13	5 cm³		
	14	5 cm³	—	

Die Fraktionen B 5—7 ergaben vereinigt und erneut chromatographiert:

C. Fraktion	1	5 cm³	—	
	2	5 cm³	—	
	3	2 cm³	Spuren	
	4	2 cm³	105 mg	Smp. 75—77°
	5	2 cm³	63 mg	„ 74—76°
	6	2 cm³	Spuren	
	7	2 cm³	Spuren	
	8	5 cm³	25 mg	Smp. 125—127°
	9	5 cm³		
	10	5 cm³	—	

Die Fraktionen A 7—9, B 8—13 und C 8, 9 haben wir vereinigt und aus Aceton umkristallisiert. Smp. 127—129°. Der Mischschmelzpunkt mit 6 β-Oxycholestan ergab keine Depression. Ausbeute 270 mg (57%).

Die Fraktionen C 4, 5, aus Äther-Alkohol umkristallisiert, schmolzen bei 77—79° und gaben mit Cholestan gemischt keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute 170 mg (38%).

$C_{27}H_{48}$ (372,65) Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 86,94 H 12,75%

Pregnenolon-tosylester. Diese, von *Butenandt & Grosse*[1]) hergestellte Verbindung haben wir mit besserer Ausbeute erhalten. 1 g, bei 90° und 0,02 mm getrocknetes Pregnenolon wurde in dem Minimum der zur Lösung notwendigen Menge trockenen Pyridins aufgenommen und bei 0° mit 0,9 g Tosylchlorid, in wenig Pyridin gelöst, versetzt. Das Gemisch blieb 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf haben wir das Lösungsmittel im Vakuum bei 20—25° entfernt, den Rückstand mit Eis zersetzt, das Ungelöste mit Benzol extrahiert, die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Den Rückstand kristallisierte man aus Benzin um; aus den eingeengten Mutterlaugen konnten weitere Mengen des Pregnenolon-tosylesters durch Zusatz von Petroläther erhalten werden. Smp. 140—141°. Ausbeute 1,450 g (97,5% der Theorie).

[1]) B. **70B**, 1446 (1937).

Reduktion des Pregnenolon-3-tosylesters mit Lithiumaluminiumhydrid. 1,45 g des trockenen Pregnenolon-3-tosylesters wurden in 5 cm³ Benzol gelöst, dazu 100 cm³ trockener Äther und 0,6 g Lithiumaluminiumhydrid gefügt und die Mischung 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach der Zersetzung mit Eiswasser hat man über Hyflo-Supercel filtriert, die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Äthylacetat, kristallisierte aus Petroläther, die Kristalle schmolzen aber unscharf (Sintern ab 117°, Schmelzen bei 121—125°, teilweise bei 129°). Die Analyse stimmte auf die Formel eines Pregnen-ols $C_{21}H_{34}O$.

$C_{21}H_{34}O$ (302,48) Ber. C 83,44 H 11,25% Gef. C 83,18 H 11,35%

Die Substanz war eine Mischung. Um einheitliche Verbindungen daraus zu gewinnen, haben wir die noch vorhandene Hydroxylgruppe in Stellung 20 zur Ketogruppe oxydiert, wodurch sich die Zahl der möglichen Isomeren auf zwei reduzierte.

Oxydation des Pregnenol- und i-Pregnenolgemisches. Wir lösten 600 mg der beschriebenen Mischung in möglichst wenig Eisessig und gaben dazu bei 0° eine Lösung von 270 mg CrO_3 in 15 cm³ Eisessig. Das Ganze blieb 15 Minuten bei 0° und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde hierauf mit 10 cm³ Wasser vermischt und mit Äther extrahiert. Den ätherischen Extrakt haben wir zuerst mehrmals mit Wasser, darauf mit $NaHCO_3$-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der rohe Rückstand wog 120 mg.

Zur Reinigung wurde er einer chromatographischen Trennung unterzogen (Durchlaufchromatogramm); Adsorptionsmittel Aluminiumoxyd. Zuerst entwickelten wir das Chromatogramm mit Petroläther (Durchlauf enthielt nur Spuren Substanz), hierauf mit einer Petroläther-Benzol-Mischung (10:1), wobei 20 Fraktionen zu 4 cm³, weitere 10 Fraktionen zu 6—30 cm³ aufgefangen wurden. Diese enthielten alle kristalline Substanzen. Diejenigen aus 10 aufeinanderfolgenden Fraktionen erhaltenen Rückstände wurden jeweils vereinigt und aus Pentan umkristallisiert (Kristallisationstemperatur –20°). Aus allen Kristallisationsversuchen wurde dieselbe Substanz vom Smp. 111—112° erhalten, in der wahrscheinlich das Δ^5-Pregnen-20-on vorliegt.

$C_{21}H_{32}O$ (300,47) Ber. C 84,00 H 10,66% Gef. C 83,95 H 10,94%

Die Mutterlaugen enthielten eine bei 102—103° schmelzende Verbindung, die noch nicht rein war.

4-Oxycholesterin-toluolsulfonsäureester. Cis-Δ^5-Cholesten-3,4-diol (4-Oxycholesterin) stellten wir nach *Rosenheim & Starling*[1]) her. Die Verbindung schmolz bei 176—177° und besass $[\alpha]_D^{20} = -60°$.

4,8 g 4-Oxycholesterin wurden in der minimal notwendigen Menge trockenen Pyridins gelöst und bei 0° mit der Lösung von 4 g frisch destilliertem und gepulvertem Tosylchlorid in möglichst wenig trockenem Pyridin versetzt. Hierauf hielt man das Reaktionsgemisch unter Rühren ½ Stunde bei 0°, nachher 70 Stunden bei Zimmertemperatur, verdampfte anschliessend das Pyridin im Vakuum bei 25°, zersetzte den Rückstand mit Eiswasser und zog mit Chloroform aus. Der Chloroformextrakt wurde mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert (die Mutterlaugenfraktion aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther).

4-Oxycholesterin-monotosylat schmilzt bei 111—112° (unter Zersetzung). Ausbeute 5,70 g (89,1% der Theorie).

$C_{34}H_{52}O_4S$ (558,4) Ber. C 73,08 H 9,38 S 5,75%
Gef. „ 73,50 „ 9,38 „ 5,60%

Reduktion von 4-Oxycholesterin-tosylat mit $LiAlH_4$. 5 g 4-Oxycholesterin-monotosylester wurden in der eben notwendigen Menge trockenen Benzols gelöst, 100 cm³ trockener Äther hinzugefügt und 0,6 g gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid eingetragen,

[1]) Soc. **1937**, 377.

worauf man die Lösung 16 Stunden im Sieden hielt. Nach der Abkühlung wurde sie mit wenig Eiswasser vermischt, über Hyflo-Supercel filtriert, der Rückstand mit Äther extrahiert und dieser Extrakt mit der ätherisch-benzolischen Hauptlösung vereinigt. Nach dem Trocknen dieser Lösung hat man das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und den Rückstand zunächst aus Äthylacetat kristallisiert. Da er sich als inhomogen erwies, haben wir ihn aus Petroläther-lösung an Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographiert. Zur Anwendung kam das Verfahren der Durchlaufchromatographie, das wir an den einzelnen Fraktionen 5mal wiederholten. Die Elution erfolgte zuerst mit Petroläther, hierauf nacheinander mit Mischungen von Petroläther-Benzol 3:1, 1:1, 1:4 und schliesslich mit reinem Benzol. So wurden 3 Fraktionen erhalten, die durch weitere chromatographische Reinigung und Kristallisation ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten und daher homogen sein dürften:

Fraktion *A* (stärker haftend) Nadeln Smp. 144°, Ausbeute 1,0 g.

Fraktion *B* (schwächer haftend) kl. Nädelchen Smp. 98°, Ausbeute 0,2 g. Ausserdem fielen 0,25 g einer Mischfraktion an (Smp. ca. 125—127°).

Fraktion *C* (am schwächsten haftend) Smp. 96—97°, Ausbeute 0,1 g.

Analyse der Substanz *A* vom Smp. 144°:

$C_{27}H_{46}O$ (386,4) Ber. C 83,84 H 12,00% Gef. C 83,85 H 11,89%

optische Drehung in Chloroform $[\alpha]_D^{17,5} = \frac{-0,8 \times 2,2149}{0,0216 \times 1,49} = -55,0°$

Analyse der Substanz *B* vom Smp. 98°:

$C_{27}H_{46}O$ (386,4) Ber. C 83,84 H 12,00% Gef. C 83,89 H 12,10%

$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,36 \times 13,3835}{1 \times 0,1194 \times 1,48} = -27,1°$ (Chloroform)

Analyse der Substanz *C* (Δ^4-Cholesten) Smp. 80—81°:

$C_{27}H_{46}$ (370,64) Ber. C 87,59 H 12,41% Gef. C 87,32 H 12,36%

Mischschmelzpunkt mit Δ^4-Cholesten 80—81°; mit i-Cholesten (80—80,5°) gibt die Substanz *C* eine starke Schmelzpunktsdepression (70—76°).

p-Nitrobenzoylester der Substanz *A*: Wir lösten 10 mg der Substanz *A* in 1 cm³ trockenem Pyridin, fügten 8 mg p-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 1 cm³ Pyridin hinzu, liessen das Gemisch 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verdünnten hierauf mit Wasser, wuschen das ausgefallene Reaktionsprodukt mit Sodalösung, anschliessend mit Wasser und kristallisierten es aus Alkohol um. Smp. 174—175°.

$C_{34}H_{49}O_4N$ (535,73) Ber. N 2,62% Gef. N 2,60%

p-Nitrobenzoylester der Substanz *B*: Er wurde in analoger Weise wie der beschriebene p-Nitrobenzoylester der Substanz *A* dargestellt. Smp. 169—170° (umkristallisiert aus Alkohol).

$C_{34}H_{49}O_4N$ (535,73) Ber. N 2,62% Gef. N 2,77%

Katalytische Hydrierung der Substanz *A*: Wir hydrierten 30 mg, in 3 cm³ Eisessig gelöst, unter Anwendung von 20 mg Platinoxyd. Bei 18°, 730 mm wurden innerhalb 7 Minuten 1,77 cm³ H_2 absorbiert, entsprechend 1,60 cm³ unter Normalbedingungen. Für die Absorption von 1 Mol. H_2 berechnen sich 1,74 cm³.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser angerieben, wobei er allmählich fest wurde, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung erwies sich durch Schmelzpunkt (189°) und Mischschmelzpunkt mit Cholestanol-(4β) identisch.

Katalytische Hydrierung der Substanz *B*: Diese Reduktion wurde in vollkommen gleicher Weise wie die vorbeschriebene ausgeführt. Die Wasserstoffaufnahme entsprach 0,99 Mol pro Mol Substanz *B*. Das Reduktionsprodukt, aus Aceton kristallisiert, schmolz bei 84°.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurden die Toluolsulfonsäureester einiger Steroide der Reduktion mit $LiAlH_4$ unterworfen. 7-Oxy-cholestan-tosylester wurde dabei zu Cholestan, 6-Oxy-cholestan-tosylester zu einem Gemisch von Cholestan und 6-Oxy-cholestan reduziert. Im Pregnenolontosylester wurde die Gruppe $CH_3C_6H_4SO_2O$— durch $LiAlH_4$ reduktiv entfernt. Der aus Δ^4-Cholesten-3,4-diol gewonnene 3-Tosyl-sulfonsäureester lieferte bei der Reduktion durch $LiAlH_4$ 3 verschiedene Verbindungen: Cholesten-(5)-ol-(4), eine geringe Menge Δ^4-Cholesten sowie eine weitere Verbindung $C_{27}H_{46}O$, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

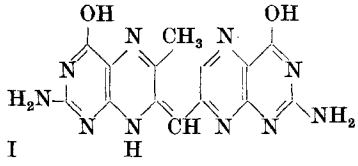
---

125. Zur Kenntnis des Methyl-pteridinrots, Pteridinrots und ähnlicher Farbstoffe

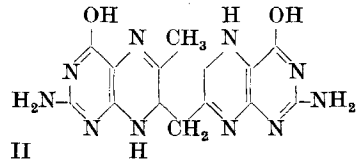
von **P. Karrer** und **B. J. R. Nicolaus.**

(18. IV. 51.)

Aus 8-Methyl-2-amino-6-oxy-pteridin und 9-Methyl-2-amino-6-oxy-pteridin erhält man durch gemeinsame Oxydation mit Luftsauerstoff das Methyl-pteridinrot I[1]).



I



II

Bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platin in Ameisensäure nimmt dieser Farbstoff 2 Mol Wasserstoff auf und geht in das Tetrahydro-methyl-pteridinrot über (Formel II oder eine ähnliche). Dieses bildet ein kristallisiertes Hydrat, das erst bei hoher Temperatur das Wasser abgibt. Es kann in fast farblosen Blättchen erhalten werden, die sich an der Luft langsam, bei Gegenwart von Säuredämpfen rascher rot färben. Tetrahydro-methyl-pteridinrot löst sich in heissem Wasser, in Säuren und Alkalien leicht, in Alkohol weniger; in Äther und verschiedenen anderen hydroxylfreien organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme rasch; Kupfersulfat erzeugt in der wässerigen Lösung der Sub-

[1]) *P. Karrer, B. Nicolaus & R. Schwyzer,* Helv. **33,** 1233 (1950).