

16. Die zwei durch Abbau von Strophanthidin erhältlichen, an C-17 raumisomeren 3 β , 5, 14-Trioxy-14-*iso*-21-norpregnan-19, 20-disäuren.

Glykoside und Aglykone, 29. Mitteilung¹⁾

von A. Buzas und T. Reichstein.

(9. XII. 47.)

Die zwei im Titel genannten Dicarbonsäuren²⁾, bzw. ihre Dimethylester-acetate (XIII) und (XX) wurden für Vergleichszwecke benötigt und auf dem weiter unten beschriebenen Wege bereitet. Es ergaben sich dabei auch zusätzliche Beweise für den räumlichen Bau des Strophanthidins, der kürzlich weitgehend abgeklärt werden konnte³⁾⁴⁾.

*Jacobs*⁵⁾ hat Strophanthidin (IV) mit KMnO_4 in Aceton zu Strophanthidinsäure (I) oxydiert. Nach Hydrolyse mit wässriger Natronlauge liess sich diese mit demselben Oxydationsmittel in ein Ketodicarbonsäure-lacton (IX) überführen, das durch seinen Methylester (X) und das Methylester-benzoat (XI) charakterisiert wurde. Der Laktonring in (IX) wurde beim Erwärmen mit Laugen hydrolytisch geöffnet; die entstandene Ketosäure (XV) laktonisierte aber nicht mehr. *Jacobs* hat den letztgenannten Stoffen noch andere Bruttoformeln zugeschrieben. Die richtige Deutung wurde von *Elderfield*⁶⁾ gegeben. Er nimmt an, dass bei der Alkalibehandlung des Laktons (IX) eine Isomerisierung an C-17 stattfindet, worauf die neue Säure (XV) nicht mehr laktonisieren kann, da die Substituenten sich nunmehr in *trans*-Stellung zueinander befinden. Er hat die Ketosäure (XV) weiter mit H_2O_2 zur Ätiosäure (XVIII) abgebaut, die durch ihren Dimethylester (XIX) charakterisiert wurde. Dieselben Reaktionen sind inzwischen auch von *Butenandt* u. *Gallagher*^{c)}, sowie von *Ehrenstein*^{d)} durchgeführt worden. Die Dicarbonsäure (XVIII) wurde von ihnen als Ausgangsmaterial zur Bereitung steroider Hormonanaloga benutzt. Über die tatsächliche räumliche Anordnung der verschiedenen funktionellen Gruppen bestand damals keine Klarheit.

Inzwischen hat sich gezeigt, dass bei allen bisher in dieser Richtung untersuchten herzaktiven Aglykonen die Laktongruppe an C-17

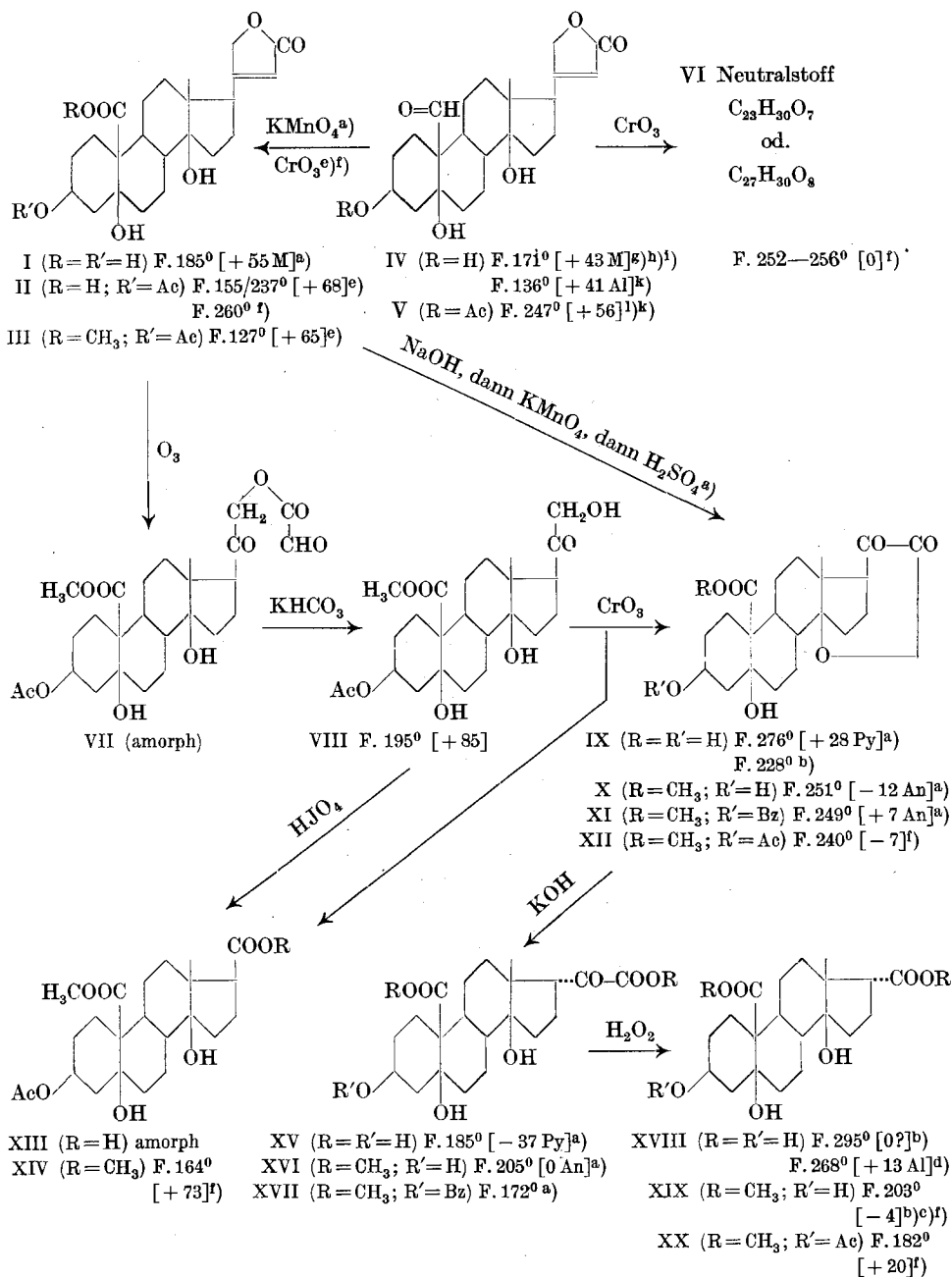
¹⁾ 28. Mitt. *P. Speiser, T. Reichstein*, Helv. **30**, 2143 (1947).

²⁾ *Ehrenstein*^{d)} bezeichnet (XVII) als Trioxy-oestran-10,17-dicarbonsäure. Da beim Oestron das Asymmetriezentrum C-10 schlecht definiert ist, bevorzugen wir obige Nomenklatur, die sich auf das Pregnan stützt.

³⁾ *Pl. A. Plattner, A. Segre, O. Ernst*, Helv. **30**, 1432 (1947).

⁴⁾ *P. Speiser, T. Reichstein*, Exper. **3**, 323 (1947); Helv. **30**, 2143 (1947).

⁵⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe S. 86.



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung in folgenden Lösungsmitteln an: Al = Alkohol; An = Aceton; M = Methanol; Py = Pyridin; ohne Angabe = Chloroform.

die „normale“ β -Stellung besitzt¹⁾²⁾³⁾⁴⁾. Dies ist besonders auch für das Periplogenin gezeigt worden⁴⁾⁷⁾ und gilt somit auch für Strophanthidin, da dieses nach *Jacobs* und Mitarb.⁵⁾⁶⁾ sowie nach *Plattner* u. Mitarb.⁷⁾ höchst wahrscheinlich räumlich gleich gebaut ist wie Periplogenin. Das Lakton (IX) könnte sich ohne Umlagerung an C-17 somit nicht bilden, wenn die HO-Gruppe an C-14 α -ständig angeordnet wäre. Diese muss somit β -Konfiguration besitzen und das Cymarín hat somit wie alle anderen bisher daraufhin geprüften herzaktiven Aglykone an C-14 *iso*-Konfiguration⁸⁾. Die Säure (XVIII) von *Elderfield* sollte demnach 14-*iso*-17-*iso*-Konfiguration aufweisen.

Die Bereitung der benötigten Ester (XIV) und (XX) geschah nach der kürzlich beschriebenen Methodik⁹⁾¹⁰⁾. Strophanthidinacetat (V) wurde zunächst mit CrO_3 zu Strophanthidin-acetat-säure (II)^{e)} oxydiert und diese in den Methylester (III)^{e)} übergeführt. Diese Oxydation gibt bessere Ausbeuten als die direkte Oxydation von Strophanthidin (IV) mit KMnO_4 nach *Jacobs*^{a)}. Ein kryst. neutrales Nebenprodukt (VI) wurde erhalten, dessen Analysen auf die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7$ oder $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (Strophanthidin-diacetat?)¹¹⁾ passen. Strophanthidin-acetatsäure-methylester (III) wurde bei -80° mit Ozon behandelt und das Ozonid mit Zn-Staub reduktiv gespalten. Der fast quantita-

a) *W. A. Jacobs*, J. Biol. Chem. **57**, 553 (1923); vgl. ferner: b)c)d).

b) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **113**, 631 (1936).

c) *A. Butenandt*, *T. F. Gallagher*, B. **72**, 1866 (1939).

d) *M. Ehrenstein*, J. Organ. Chem. **9**, 435 (1944).

e) *H. Koechlin*, *T. Reichstein*, Helv. **30**, 1673 (1947).

f) Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

g) *F. Feist*, B. **31**, 534 (1898); **33**, 2069 (1900).

h) *A. Windaus*, *L. Hermanns*, B. **48**, 979, 991 (1915).

i) *W. A. Jacobs*, *M. Heidelberger*, J. Biol. Chem. **54**, 253 (1922).

k) *T. Reichstein*, *H. Rosenmund*, Pharmac. Acta Helv. **15**, 150 (1940).

l) *Schering-Kahlbaum AG.*, D.R.P. 506 046; 508 096; Schw. P. 140 534 (1928/29).

m) *M. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **29**, 1209 (1946).

n) *F. Hunziker*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945).

o) *Kuno Meyer*, Helv. **29**, 1908 (1946).

p) *P. Speiser*, *T. Reichstein*, Exper. **3**, 323 (1947).

q) *W. A. Jacobs*, *R. C. Elderfield*, *T. B. Grave*, *E. W. Wigmall*, J. Biol. Chem. **91**, 671 (1931).

r) *W. A. Jacobs*, *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **91**, 625 (1931).

s) *Pl. A. Plattner*, *A. Segre*, *O. Ernst*, Helv. **30**, 1432 (1947).

t) Dies folgt auch aus der leichten Bildung von Isostrophanthidin^{g)h)} beim Erwärmen von Strophanthidin mit Alkali; doch ist bisher nie bewiesen worden, dass sich dabei keine räumliche Umlagerung vollzieht. Die Bildung von Laktonen vom Typus (IX) ist daher als bisher bester Beweis für die *cis*-Stellung der beteiligten Gruppen anzusehen, vorausgesetzt, dass diese Laktone unter Bedingungen gewonnen wurden, die eine Umlagerung ausschliessen, oder dass auf anderem Wege gezeigt werden kann, dass sie noch dieselbe Konfiguration besitzt wie die Aglykone.

u) *K. Meyer*, *T. Reichstein*, Helv. **30**, 1508 (1947).

v) *K. Meyer*, Helv. **30**, 1976 (1947).

w) Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieses bereits im verwendeten Strophanthidinacetat (V) enthalten war, da (V) schwer mit scharfem Schmelzpunkt zu erhalten ist.

tiv entstandene amorphe Glyoxylsäure-ester (VII), der möglicherweise noch den entsprechenden Glykolsäure-ester enthielt, wurde ohne Reinigung mit KHCO_3 in wässrigem Methanol verseift und lieferte das kryst. Ketol (VIII). Dieses gab beim Abbau mit HJO_4 eine Säure, die mit Diazomethan in den gesuchten Methylester (XIII) übergeführt wurde.

Das Ketol (VIII) lieferte andererseits mit CrO_3 in Eisessig bei 18° ¹⁾ das kryst. Lakton (XII), das offenbar dem Acetat von Jacobs'^{a)} Lakton (X) entspricht. Daneben wurde etwas Säure (XIII) gebildet. Nach Erhitzen des Laktens (XII) mit wässriger Lauge wurde die entstandene rohe Säure (XV und evtl. 19-Monomethylester) mit H_2O_2 bei 18° abgebaut und die so erhaltene Säure methyliert. Der Dimethylester (XIX) schmolz bei 203° , was früheren Angaben^{b)}^{c)} gut entspricht²⁾. Zur Charakterisierung wurde das Acetat (XX) bereitet; es zeigte erwartungsgemäss eine um ca. 53° niedrigere Drehung als (XIII).

Die verwendeten milden Methoden geben gute Gewähr, dass sich der Abbau von Strophanthidin (IV) zu XIV, sowie zum Lakton (XII) ohne Umlagerungen vollzieht, und dass (IV) daher die verwendeten Raumformeln zukommen. Die von Butenandt u. Gallagher^{c)}, sowie von Ehrenstein^{d)} aus (XVIII) durch Wasserabspaltung und anschließende Hydrierung bereiteten Dicarbonsäure-Derivate dürften nach neueren Ergebnissen von Plattner, Ruzicka u. Mitarb.³⁾⁴⁾⁵⁾, sowie von Meyer¹⁾ daher 14-iso, 17-iso-Konfiguration besitzen. Isomeren dieser Art kommen daher auch für das von Ehrenstein^{d)} bereitete amorphe 10-Nor-11-desoxycorticosteronacetat und 10-Nor-progesteron in Betracht, worauf Ehrenstein ausdrücklich aufmerksam machte. Sein 10-Norprogesteron zeigte hohe biologische Wirksamkeit, während das ersterwähnte Produkt in den geprüften Dosen unwirksam war.

Der eine von uns (A.B.) dankt dem *Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Substanzproben zur Analyse wurden 3 Stunden im Hochvakuum bei der jeweils angegebenen Temperatur getrocknet, zur Drehung bei 70° . „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde. „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther (oder Chloroform), Auswaschen mit verd. H_2SO_4 , Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

1) K. Meyer, *Helv.* **30**, 1976 (1947).

2) Ehrenstein^{d)} fand allerdings 185° (unkorr.).

3) Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki, *Kd. Meier*, *Helv.* **29**, 942, 949 (1946).

4) Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, *Kd. Meier*, *Helv.* **29**, 2023 (1946).

5) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser, *Kd. Meier*, *Helv.* **30**, 1342 (1947).

Strophanthidinacetatsäure (II) und Nebenprodukt (VI).

1,84 g Strophanthidinacetat (V) vom Smp. 242—249° (Zers.) in 25 cm³ reinstem Eisessig mit 27 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lsg. 24 Std. bei 28° stehen gelassen, worauf noch CrO₃ nachweisbar war. Im Vakuum bei 30° stark eingeengt, mit viel Chloroform aufgenommen. Mit verd. H₂SO₄ und Wasser gewaschene Chloroform-Lsg. mit kleinen Portionen verd. Sodalösg. bei 0° erschöpfend ausgeschüttelt und die alkalischen Auszüge sofort bei 0° bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt. Ausgefällte Säure auch mit Chloroform ausgeschüttelt. Erhalten wurden 0,7 g Neutralstoffe (siehe unten) sowie 1,36 g rohe Säure. Aus Aceton-Äther gab letztere 490 mg Krystalle vom Smp. 240—260° (Zers.). Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 260—261°. Die Mutterlaugen lieferten mit Diazomethan noch reichliche Mengen des Methylsters (III), der bereits früher beschrieben ist⁹).

Neutralprodukt. Die 0,7 g gaben aus Aceton-Äther 130 mg farblose Nadeln und Prismen, Smp. 228—230°.

3,778 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 9,18 mg CO₂ und 2,47 mg H₂O

C₂₃H₃₆O₇ (418,47) Ber. C 66,00 H 7,22%

C₂₇H₃₆O₈ (488,55) Ber. „ 66,37 „ 7,42%

Gef. „ 66,31 „ 7,32%

Das kryst. Material wurde anschliessend noch über 4 g alkalifreies Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1), reinem Chloroform sowie Chloroform-Methanol (49:1) eluierbaren Anteile erwiesen sich als identisch. Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab farblose Stäbchen, Smp. 252—256° (Zers.). Die Analyse gab aber dieselben Werte wie oben.

3,716 mg Subst. (Trockn. 100°, Schweinchen) gaben 9,01 mg CO₂ und 2,49 mg H₂O

Gef. C 66,16 H 7,50%

Das Produkt gab noch eine positive (rote) Legalreaktion (in Pyridin). In Chloroform zeigte es keine merkbare optische Drehung.

3-β-Acetoxy-21-glyoxyloxy-5,14-dioxy-20-keto-14-iso-pregnan-19-säure-methylester (VII).

580 mg Strophanthidinacetatsäure-methylester (III) vom Smp. 127—130° wurden in 30 cm³ reinem Äthylacetat gelöst und bei -80° während 9 Minuten trockener ozonisierter Sauerstoff eingeleitet (150 cm³/Min.; ca. 4,5% O₃). Die tief blauviolette Lösung blieb 15 Min. bei -80° stehen, wobei sich die Farbe etwas aufhellte, aber nicht ganz verschwand. Nach Eindampfen im Vakuum bei 0° wurde in 5 cm³ Eisessig aufgenommen und bei 0° mit Zinkstaub geschüttelt bis Kaliumjodidstärkepapiert nicht mehr gebläut wurde (ca. 1—2 Std.). Übliche Aufarbeitung der filtrierten Lösung mit Chloroform bei 0° gab 640 mg rohes Neutralprodukt, das, in wenig Methanol gelöst, alkalische Silberdiamminlösung bei 18° rasch und stark reduzierte.

3-β-Acetoxy-5,14,21-trioxy-20-keto-14-iso-pregnan-19-säure-methylester (VIII).

Die 640 mg roher Glyoxylsäure-ester (VII) wurden in 30 cm³ Methanol gelöst, mit der kalt bereiteten Lösung von 640 mg KHCO₃ in 15 cm³ Wasser versetzt und 20 Std. bei 20° stehen gelassen. Einengen im Vakuum auf 10 cm³, Ausschütteln mit Chloroform, Waschen mit wenig H₂O, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum gab 500 mg rohes Ketol. Aus Aceton-Äther 422 mg Krystalle, Smp. 180—190°. Nochmaliges Umkrystallisieren gab farblose Nadeln, Smp. 195—200°, $[\alpha]_D^{15} = +84,7^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,1272 in Chloroform).

12,744 mg Subst. zu 1,0094 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{15} = +1,08^\circ \pm 0,02^\circ$

3,397 mg Subst. (Trockn. 80°) gaben 8,38 mg CO₂ und 2,60 mg H₂O

C₂₄H₃₆O₈ (452,52) Ber. C 63,71 H 7,96%

Gef. „ 63,58 „ 8,09%

Das Ketol reduziert, in wenig Methanol gelöst, alkalische Silberdiamminlösung bei 18° rasch und stark.

3 β -Acetoxy-5,14-dioxy-14-*iso*-21-norpregnan-19,20-disäure-dimethylester (XIV).

106 mg Ketol (VIII) in 1,8 cm³ frisch über Na dest. Dioxan gelöst, mit der Lösung von 150 mg HJO₄ in 0,4 cm³ Wasser versetzt und 3 Std. bei 18° stehen gelassen. Abscheidung von HJO₃ setzte nach wenigen Minuten ein. Eindampfen im Vakuum bei 20°, Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Chloroform. Chloroformlösung bei 0° mehrmals mit kleinen Portionen 2-n. Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft gab nur Spuren neutraler Stoffe. Sodauszüge bei 0° mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt. Mit wenig H₂O gewaschene und über Na₂SO₄ getrocknete Chloroformlösung im Vakuum eingedampft. Rückstand mit ätherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und 10 Minuten bei 20° stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung gab 90 mg kryst. Methylester. Aus Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 164—165°. $[\alpha]_D^{15} = +72,9^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,371 in Chloroform).

13,847 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +1,00^\circ \pm 0,02^\circ$

3,778 mg Subst. (Trochn. 80°) gaben 8,77 mg CO₂ und 2,78 mg H₂O

C₂₄H₃₆O₈ (452,52) Ber. C 63,71 H 7,96%

Gef. „ 63,35 „ 8,22%

3 β -Acetoxy-5,14-dioxy-20-keto-14-*iso*-pregnan-19,21-disäure-19-methylester-21 \rightarrow 14-lakton (XII).

100 mg Ketol (VIII) in 2 cm³ reinstem Eisessig mit 2 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung 16 Std. bei 18° stehen gelassen. Aufarbeitung mit Chloroform gab 82 mg neutrale und 18 mg saure Anteile. Letztere lieferten mit Diazomethan den obigen kryst. Methylester (XIV) (Mischprobe). Die Neutralteile gaben aus Aceton-Äther 63 mg farblose Prismen, Smp. 240—244° (Zers. sintert ab 230°). $[\alpha]_D^{24} = -7,0^\circ \pm 1,5^\circ$ (c = 1,844 in Chloroform).

18,47 mg Subst. zu 1,0015 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = -0,13^\circ \pm 0,02^\circ$

3,901 mg Subst. (Trochn. 80°) gaben 9,16 mg CO₂ und 2,51 mg H₂O

C₂₄H₃₂O₈ (448,48) Ber. C 64,26 H 7,19%

Gef. „ 64,08 „ 7,20%

3 β ,5,14-Trioxo-14-*iso*-17-*iso*-21-norpregnan-19,20-disäure-dimethylester (XIX) aus (XII).

240 mg Ketolakton (XII) in 12 cm³ Methanol mit 2 g KOH in 7,5 cm³ Wasser $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Entfernen des Methanols im Vakuum, Zusatz von Wasser bis zur Lösung der ausgefallenen K-Salze, Abkühlen bis zur Eisbildung und 3maliges Ausschütteln mit Äthylacetat. Die mit wenig H₂O gewaschenen Essigester auszüge gaben beim Eindampfen 35 mg amorphe Neutralsubstanz (verworfen). Alkalisch-wässrige Lösung mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt, mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Über Na₂SO₄ getrocknete Auszüge gaben beim Eindampfen 200 mg amorphe rohe Säure (XV, oder entspr. 19-Mono-methylester). Diese wurde in 14 cm³ Wasser suspendiert, durch Zusatz der eben nötigen Menge K₂CO₃ in Lösung gebracht, mit 2,7 cm³ 30-proz. H₂O₂ versetzt und 16 Std. bei 18° stehen gelassen. Nach Abkühlen auf 0°, Zusatz von 2-n. H₂SO₄ bis zur eben kongosauren Reaktion, Ausschütteln mit Essigester. Die mit wenig H₂O gewaschene und über Na₂SO₄ getrocknete Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vakuum 168 mg rohe Säure, die direkt mit Diazomethan methyliert wurde. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab 118 mg farblose Blättchen, Smp. 203—205°, $[\alpha]_D^{20} = -4,3^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,137 in Chloroform).

11,48 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,05^\circ \pm 0,02^\circ$

Elderfield^{b)} fand für diesen Ester Smp. 200°; *Butenandt* u. *Gallagher*^{c)} 203°; *Ehrenstein*^{d)} dagegen 185° (unkorr.); eine Drehung ist nirgends angegeben. Hingegen fand *Elderfield*^{b)} für die entsprechende freie Dicarbonsäure (XVIII) $[\alpha]_D = 0^\circ$ (ohne Angabe des Lösungsmittels) und *Ehrenstein*^{d)} $[\alpha]_D = +13^\circ$ in Alkohol.

Acetat XX. 50 mg Trioxy-ester (XIX) vom Smp. 203—205° in 1 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 48 Std. bei 18° stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung gab 55 mg Rohprodukt, das über 1 g Al₂O₃ gereinigt wurde. Die mit Benzol-Chloroform (bis 50% CHCl₃) eluierbaren Anteile gaben aus Äther 32 mg farblose Blättchen, Smp. 182 bis 184°; $[\alpha]_D^{20} = +20,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,221$ in Chloroform).

12,327 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,25^\circ \pm 0,02^\circ$

3,673 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 8,56 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O

C₂₄H₃₆O₈ (452,52) Ber. C 63,69 H 8,02%

Gef. „ 63,60 „ 8,04%

Die Mikroanalysen wurden bei *F. Weiser*, Basel, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

17. Zur Kenntnis der Triterpene.

(121. Mitteilung¹⁾).

Synthese des 1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrids, ein Beitrag zur Pyrolyse eines Oxydationsproduktes der Chinovasäure

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

(10. XII. 47.)

Vor einigen Jahren wurde in unserem Laboratorium ein von *H. Schmitt* und *H. Wieland*²⁾ beschriebenes Oxydationsprodukt der Chinovasäure, das Dilacton-dicarbonsäure-anhydrid C₃₀H₄₀O₇, thermisch gespalten³⁾. Bei der Aufarbeitung der Pyrolysenprodukte liessen sich damals zwei isomere Dicarbonsäuren C₁₄H₂₀O₄ isolieren, die durch Erhitzen mit Acetanhydrid das gleiche Anhydrid C₁₄H₁₈O₃ lieferten. Bei verschiedenen mit der letzteren Verbindung durchgeführten Dehydrierungsoperationen erhielt man neben 1,2-Dimethyl-naphthalin, ein bei 165° schmelzendes aromatisches Anhydrid C₁₄H₁₀O₃, für welches auf Grund der von *L. Ruzicka* und *G. Anner* angeführten Überlegungen, die Konstitution eines 1,2-Dimethyl-naphthalin-5,6-dicarbonsäure-anhydrids (I) wahrscheinlich war.

Wir haben nun die Verbindung I in Anlehnung an die von *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*⁴⁾ beschriebene Synthese des Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-anhydrids hergestellt. Ausgehend von γ -(1,2-Di-

¹⁾ 120. Mitt. Helv. **30**, 2119 (1947).

²⁾ A. **542**, 266 (1939).

³⁾ *L. Ruzicka* und *G. Anner*, Helv. **26**, 129 (1943).

⁴⁾ Am. Soc. **57**, 1851 (1935).