

53. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

47. Mitteilung^{1).}

Teilsynthese von Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 21)-on-(20) (Substanz P)

von J. von Euw und T. Reichstein.

(25. III. 41.)

Vor kurzem wurde die Partialsynthese von Substanz S beschrieben²⁾^{3).} In ganz analoger Weise liess sich inzwischen auch das entsprechende gesättigte Pregnanderivat mit Dioxyaceton-Seitenkette, die Substanz P (XI) gewinnen. Die Synthese des als Zwischenprodukt benötigten gesättigten Pentols (V) erfolgte analog der des entsprechenden Testosteronderivats von *Butenandt* und *Peters*^{4).}

Als Ausgangsmaterial diente *t*-Androsteron-acetat (I)^{5).} Durch Behandlung mit Allylbromid und Magnesium wurde es in 17-Allyl-androstan-diol-(3 β , 17 α) (II) übergeführt. Die Konfiguration dieses Stoffes in 17-Stellung ist nicht bewiesen, jedoch ist aus Analogiegründen anzunehmen, dass er der 17 α -Reihe angehört. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zinnumertemperatur wurde daraus das 3-Monoacetat (III) erhalten. Dieses gab bei der Wasserabspaltung mit Pyridin und Phosphoroxychlorid das 17-Allyliden-androstanol-(3 β)-acetat (IV). Dieser Stoff zeigt im Ultraviolett starke selektive Absorption mit einem Maximum bei 240 m μ ($\log \varepsilon = 4,4$)⁶⁾, wodurch die Konjugation der zwei Doppelbindungen bewiesen ist. Die angegebene Lage ergibt sich nicht nur durch Analogie mit dem entsprechenden Androstenon-Derivat⁷⁾, sondern vor allem aus dem Ergebnis der weiteren Umsetzungen und des Abbaus zu *t*-Androsteron-acetat (I). Als Nebenprodukt wird bei der Wasserabspaltung aus (III) noch ein Isomeres von (IV) vom Smp. 125—126° erhalten, das im U.V.-Spektrum keine solch starke selektive Absorption zeigt.

Die Hydroxylierung von (IV) mit Osmiumtetroxyd nach *Criegee*⁸⁾ ergab ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus dem sich als schwerst lösliche Komponente in schlechter Ausbeute das Pentol (V) abtrennen liess. Über die weiteren dabei entstehenden Produkte vgl. weiter unten.

¹⁾ 46. Mitteilung, *D. A. Prins, T. Reichstein*, Helv. **24**, 396 (1941).

²⁾ *J. von Euw, T. Reichstein*, Helv. **23**, 1114 (1940).

³⁾ *J. von Euw, T. Reichstein*, Helv. **23**, 1258 (1940).

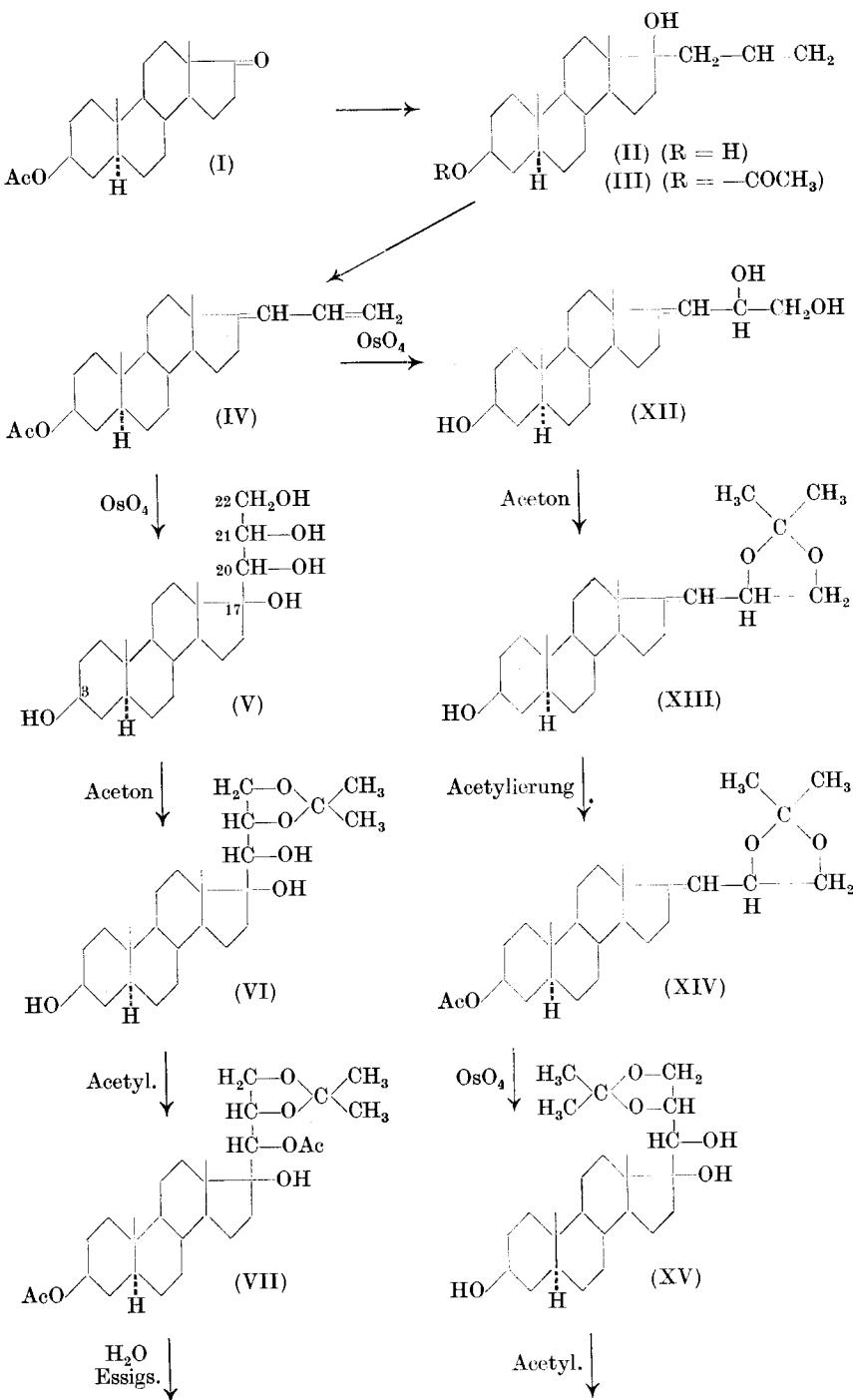
⁴⁾ *A. Butenandt, D. Peters*, B. **71**, 2688 (1938).

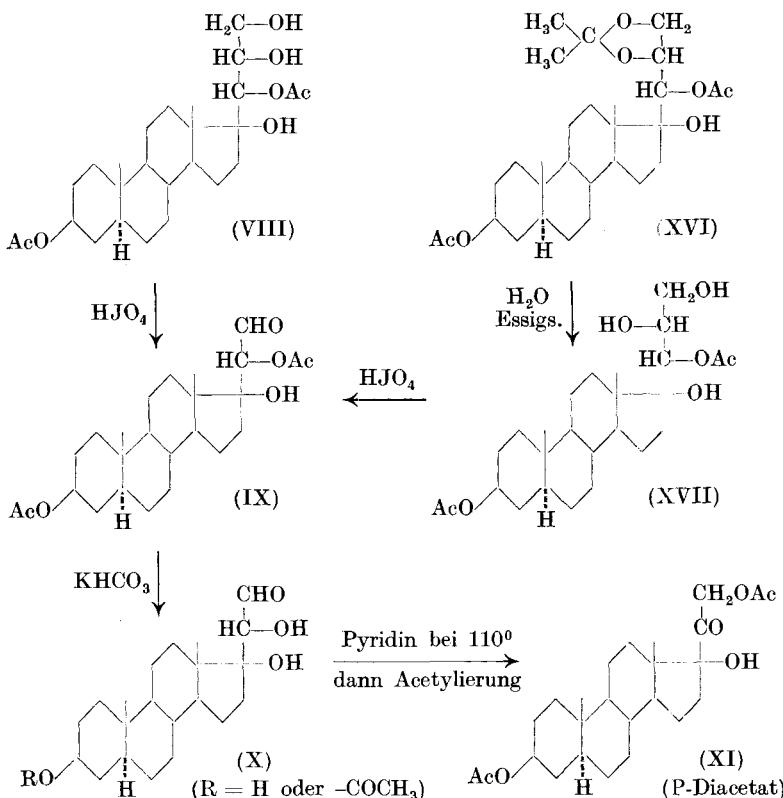
⁵⁾ *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, J. Meyer, H. Brüngger, E. Eichenberger*, Helv. **17**, 1395 (1934).

⁶⁾ Wir verdanken die Messung Hrn. P.-D. Dr. *H. Mohler*, Zürich.

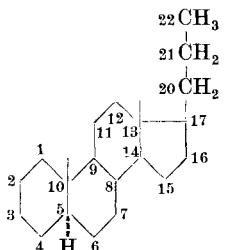
⁷⁾ *A. Butenandt, D. Peters*, B. **71**, 2688 (1938).

⁸⁾ *R. Criegee, A.* **522**, 75 (1936); *Z. angew. Ch.* **51**, 519 (1938).





Da es schwierig ist, Steroide mit einer Seitenkette von 3 Kohlenstoffatomen eindeutig zu benennen, schlagen wir für den Grundkohlenwasserstoff dieses Systems den Namen „Allo-homo-(ω)-pregnan“ vor, mit durchgehender Numerierung von 1—22.



Bei den Substitutionsprodukten ist es dann noch notwendig, die räumliche Lage der Substituenten durch geeignete Indices, z. B. α oder β festzulegen. Eine solche Festlegung ist vielfach nicht ganz ohne Willkür möglich. Wir bezeichnen das Pentol (V) vom Smp. 258° vorläufig als Allo-homo-(ω)-pregnanpentol-($3\beta, 17\beta, 20\beta, 21\beta, 22$). Gesichert als β -ständig¹) sind nur die Hydroxylgruppen in 3- und 17-Stellung. Wir nehmen weiter an, dass die Hydroxylgruppe in 20-Stellung dieselbe räumliche Lage besitzt wie in Sub-

¹⁾ Definition von $3(\beta)$ -Oxy-steroiden vgl. L. F. Fieser „The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene“, 2. Edit., p. 114. Definition von $17(\beta)$ -Oxy-steroiden vgl. T. Reichstein, K. Gützi, Helv. **21**, 1185 (1938).

stanz J¹). Für diese ist vor kurzem²) die Bezeichnung 20(β) vorgeschlagen worden. Diese rein willkürliche Benennung war noch ohne jedes Präjudiz möglich, da jede ebene Projektionsformel ohne zusätzliche Vereinbarung nichts über den wirklichen räumlichen Bau der Verbindungen in 17- und 20-Stellung aussagt. Ohne eine solche Vereinbarung ist es auch nicht möglich anzugeben, welche Konfiguration in 17- und 20-Stellung als „cis“ zu bezeichnen ist. Anders liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe in 21-Stellung. Hier ist es nicht mehr zulässig, eine bestimmte Konfiguration willkürlich mit dem Index β zu versehen, wenigstens wenn die wirkliche cis-Verbindung, nach der für die Zuckerreihe gebräuchlichen Projektionsart von *E. Fischer*, als 20(β), 21(β) bezeichnet werden soll. Wenn wir uns entschlossen haben, eine solche willkürliche Benennung trotzdem vorzunehmen, so geschah es nur, um die verschiedenen Isomeren überhaupt eindeutig bezeichnen zu können. Es ist also möglich, dass sich die Indizierung von (V) in 21-Stellung, aber nur in dieser, als falsch erweisen wird.

Durch Perjodsäure wird das Pentol (V) zu *t*-Androsteron abgebaut, wodurch seine Konstitution bewiesen wird. Die Konfiguration am C-Atom Nr. 17 entsprechend der 17 β -Reihe ist durch das Ergebnis der weiteren Umsetzungen gesichert. Diejenige der C-Atome Nr. 20 und 21 ist unbestimmt. Das Pentol gab ein flüssiges Acetat. Hingegen konnte durch Umsetzung mit Aceton und Kupfersulfat wiederum eine krystallisierte Acetonverbindung erhalten werden, der nach dem weiteren Verlauf der hier beschriebenen Umsetzungen nur Formel (VI) zukommen kann. Die Acetylierung dieser Acetonverbindung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei 70° liefert das 3,20-Diacetat (VII). Abspaltung des Acetons durch vorsichtiges Erwärmen mit wässriger Essigsäure führt zum Pentol-(3,20)-diacetat der Formel (VIII), das allerdings nicht krystallisiert werden konnte. Dass dieses Diacetat (VIII) die Acetylgruppe wirklich an den angegebenen Stellen trägt, folgt aus der weiteren Umsetzung mit Perjodsäure. Es wird dabei ein krystallisierter Aldehyd der Bruttoformel $C_{25}H_{38}O_6$ erhalten, dem somit die Konstitution (IX) zukommen muss, in der lediglich die Konfiguration in 20-Stellung noch nicht völlig gesichert ist. Jede andere Lage der in der Seitenkette befindlichen Acetylgruppe hätte bei der Einwirkung von Perjodsäure einen Abbau bis zu *t*-Androsteron-acetat (I) zur Folge gehabt. Der acetylierte Aldehyd (IX) wurde einer milden Verseifung mit Kaliumhydrogen-carbonat in wässrigem Methanol bei Zimmertemperatur³) unterworfen, wobei wahrscheinlich die in 3-Stellung befindliche Acetylgruppe nur teilweise entfernt wurde. Der nicht krystallisiert erhaltene freie Aldehyd (X) wurde durch Kochen mit Pyridin in das Dioxyaceton-Derivat umgelagert, das in Form seines Diacetates (XI) isoliert wurde. Er erwies sich nach Analyse, Schmelzpunkt, Mischprobe und Drehung als identisch mit dem Diacetat der aus Nebenprodukten isolierten Substanz P. Die Konfiguration dieses Stoffes an C₃ und C₁₇ ist bereits früher bewiesen worden⁴).

¹⁾ Es soll versucht werden, dies sicherzustellen.

²⁾ D. A. Prins, T. Reichstein, Helv. **23**, 1490 ((1940)).

³⁾ T. Reichstein, J. von Euw, Helv. **21**, 1181 (1938).

⁴⁾ T. Reichstein, K. Gützi, Helv. **21**, 1185 (1938).

Die Ausbeuten sind bei allen Reaktionsstufen recht befriedigend, ausser bei der Überführung von (IV) in (V), sowie bei der Umlagerung von (IX) über (X) in (XI). Es wurden daher vor allem die bei der Hydroxylierung von (IV) ausser (V) entstehenden Nebenprodukte noch untersucht. Leicht isolierbar war dabei ein einfacher ungesättigtes Triol, dem die Konstitution (XII) zukommt. Dies ergibt sich bereits aus den folgenden Umsetzungen¹⁾. Das Triol gibt beim Schütteln mit Aceton und Kupfersulfat eine Acetonverbindung (XIII). Durch Acetylierung wird aus dieser das Acetat (XIV) erhalten. Durch Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd entsteht daraus eine Pentolmonoaceton-Verbindung (XV), die mit (VI) isomer, aber nicht identisch ist, und zwar unterscheiden sich (XV) und (VI) lediglich durch die Konfiguration in 21-Stellung. Aus (XV) wird durch Acetylierung bei 70° wieder ein Diacetat (XVI) erhalten, das bei der vorsichtigen Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure ein krystallisiertes Pentoldiacetat (XVII) liefert. Dieses gibt beim Abbau mit Perjodsäure wiederum den krystallisierten Aldehyd (IX), der mit dem aus (VIII) bereiteten identisch ist. Die zwei Pentole unterscheiden sich somit lediglich durch Epimerie in 21-Stellung. Das Pentol, das den Verbindungen (XV)—(XVII) zugrunde liegt, ist übrigens im Gemisch der Hydroxylierungsprodukte von (IV) in kleinen Mengen ebenfalls enthalten und liess sich daraus nach Acetonierung und Acetylierung durch Chromatographie in reiner Form gewinnen.

Das eingangs erwähnte, bei der Wasserabspaltung von (III) entstehende Isomere von (IV) vom Smp. 125° gab bei der Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd ebenfalls ein Pentol, das aber nicht nur raumisomer, sondern strukturisomer mit (V) war, denn es lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure saure Produkte. Wahrscheinlich enthielt es ringständige Hydroxylgruppen und war daher für die Synthese von (XI) unbrauchbar.

Wir danken der *Ciba* in Basel, der *Haco-Gesellschaft*, Gümligen und der *N. V. Organon*, Oss (Holland) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.)

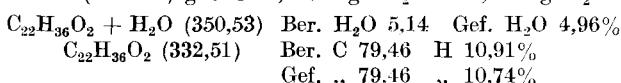
Allyl-androstan-diol-(3β, 17α), Allo-homo-(ω)-pregnen-(21)-diol-(3β, 17α) (II).

2,8 g Magnesiumspäne wurden im Vakuum kurz getrocknet, mit etwas Jod aktiviert, warm in einen getrockneten, mit Rührwerk, Rückflusskühler und Calciumchloridverschluss versehenen Rund-

¹⁾ In einer demnächst erscheinenden Arbeit von *H. G. Fuchs* und *T. Reichstein* wird beschrieben, dass aus einer Verbindung, die analog (IV) gebaut ist, nur in 5-Stellung noch eine Doppelbindung enthält, bei der Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd neben einem Pentol (entsprechend (V)) ebenfalls ein Triol (entsprechend (XII)) entsteht. Die Konstitution des Letzteren wurde durch Hydrierung und Abbau völlig gesichert.

kolben gegeben und sofort mit absolutem Äther gerade bedeckt. Es wurden 3 Tropfen Allylbromid zugesetzt und sobald Reaktion (Entfärbung) eintrat, wurde unter Rühren ein Gemisch von 3 g chromatographisch gereinigtem *t*-Androsteronacetat (I) vom Smp. 104—105°, 9 g frisch destilliertem Allylbromid und 60 cm³ abs. Äther zugegeben und anschliessend unter Rühren noch 3 1/2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt, die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegossen und die unlösliche weisse Masse in möglichst wenig heissem Aceton gelöst und in den Scheidetrichter gespült. Nach Zusatz von viel Äther wurde mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen, über wenig Natriumsulfat kurz getrocknet und stark eingeengt. Es trat bald Krystallisation ein. Die Krystalle wurden abgenutscht und mit Äther gewaschen. Es wurden 1,7 g farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 175—176° erhalten. Aus der Mutterlauge liess sich durch chromatographische Trennung ausser 0,7 g *t*-Androsteronacetat noch 0,6 g Allyl-androstan-diol gewinnen. Die Ausbeute betrug somit total 2,3 g. Zur Analyse wurde eine Probe aus Aceton-Äther umkristallisiert und gab farblose, wollige Nadelchen vom Smp. 176 bis 177°. Die luftgetrocknete Substanz wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluss gewogen und zur Verbrennung gebracht.

4,867 mg Subst. bei 80—100° im Hochvak. getr. gaben 0,241 mg Gew.-Verlust
4,626 mg Subst. (trocken) gaben 13,470 mg CO₂ und 4,44 mg H₂O



Allyl-androstan-diol-(3β, 17α)-monoacetat-(3), Allo-homo-(ω)-pregnen-(21)-diol-(3β, 17α)-monoacetat-(3)
(III).

5,5 g Allyl-androstan-diol-(3β, 17α) (II) wurden in 18 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 12 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst, mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und stark eingeengt. Es schieden sich bald Krystalle aus, die mit Äther und Pentan gewaschen wurden. Sie wogen 3 g und schmolzen bei 132 bis 133°, erstarrten dann wieder, um erneut bei 135—136° zu schmelzen. Eine Probe wurde aus Aceton-Äther umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt jedoch gleich blieb. Die spez. Drehung betrug: [α]_D¹⁷ = + 9,51° ± 2° (c = 1,051 in Aceton).

10,640 mg Subst. zu 1,0125 cm³; l = 1 dm; α_D¹⁷ = + 0,10° ± 0,02°

Allo-homo-(ω)-pregnadien-(17, 21)-ol-(3 β)-acetat (IV).

4,7 g Allyl-androstan-diol-(3 β , 17 α)-monoacetat-(3) (III) vom Smp. 134—136° wurden in 25 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 4,5 cm³ frisch destilliertem Phosphoroxychlorid versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen trat sofort reichliche Krystallisation ein. Die ganze Masse wurde auf 100 g Eis gegossen, mit 25 cm³ konz. Salzsäure unter Rühren angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, stark eingeengt und beim Einsetzen der Krystallisation mit 30 cm³ Methanol versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Es wurden 1,5 g vom Smp. 167—168° erhalten. Die Mutterlauge gab beim Einengen noch 2,5 g Krystalle vom Smp. 160—165°. Durch weiteres, vorsichtiges Einengen wurden noch 275 mg eines anderen Stoffes erhalten, der zunächst bei 115—121° schmolz (Nebenprodukt vgl. weiter unten). Eine reine Probe des Hauptproduktes wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt blieb jedoch konstant bei 167 bis 168°. Es wurden feine, an den Enden gerade abgeschnittene Nadeln erhalten. Sie waren leicht löslich in Chloroform, ebenfalls ziemlich löslich in Benzol, Aceton und Äther, schwer löslich in Methanol. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,442 mg Subst. gaben 13,175 mg CO₂ und 4,06 mg H₂O
C₂₄H₃₆O₂ (356,53) Ber. C 80,84 H 10,18%
Gef. „ 80,94 „ 10,23%

Das U.V.-Absorptionsspektrum in Hexan zeigt eine starke Bande mit einem Maximum bei 240 m μ (log ϵ = ca. 4,4).

Nebenprodukt. Die 275 mg vom Smp. 115—121° wurden im Molekularkolben bei 0,01 mm und 135° Badtemperatur sublimiert und aus Äther-Methanol umkrystallisiert, wobei 100 mg farbloser Nadeln vom Smp. 125—126° erhalten wurden. Die Mutterlaugen gaben unscharf schmelzende Gemische. Eine Probe der bei 125° schmelzenden Krystalle wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,557 mg Subst. gaben 13,535 mg CO₂ und 4,13 mg H₂O
C₂₄H₃₆O₂ (356,53) Ber. C 80,84 H 10,18%
Gef. „ 81,05 „ 10,14%

Das Produkt gab in Hexanlösung im U.V.-Absorptionsspektrum ebenfalls selektive Absorption mit einem Maximum bei 239 m μ (log ϵ = ca. 3,64). Es ist wahrscheinlich, dass diese Bande von einer Beimischung des Hauptproduktes herröhrt. Die genannte Extinktion würde sich ergeben, wenn 16,7% des Hauptproduktes darin enthalten sind.

Allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3β , 17β , 20β , 21β , 22) (V).

1,130 g des Wasserabspaltungsproduktes (IV) vom Smp. 167 bis 168^0 wurden in 100 cm^3 absolutem Äther gelöst, mit der Lösung von 2 g Osmiumtetroxyd in 100 cm^3 absolutem Äther versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Hauptmenge des Äthers wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, dann wurde die Lösung von 20 g krystallisiertem Natriumsulfit in 200 cm^3 Wasser sowie 100 cm^3 Alkohol zugegeben und die Mischung 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei am Anfang nur wenig gekühlt wurde, damit der verbliebene Äther leicht abdestillieren konnte. Hierauf wurde filtriert und der Rückstand je einmal mit 50-, 60-, 70-, 80-, 90- und 100-proz. Alkohol ausgekocht. Die Verwendung des wässrigen Alkohols von steigendem Prozentgehalt ergibt einen sehr reinen Osmiatrückstand sowie ein fast farbloses Filtrat. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf 100 cm^3 eingeengt und dann 10 mal mit je 200 cm^3 Chloroform gründlich ausgezogen. Es bildete sich dabei das erste Mal eine dicke Emulsion, die filtriert wurde, worauf bei den weiteren Ausschüttelungen glatte Trennung eintrat. Die Chloroformauszüge passierten der Reihe nach noch einen Seheide-trichter mit 30 cm^3 10-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und einen weiteren mit 20 cm^3 Wasser. Sie wurden hierauf über Natriumsulfat kurz getrocknet und im reduzierten Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol heiss gelöst, über eine Spur Kohle filtriert und in einem kleinen Kölbchen im Vakuum eingedampft. Der trockene, fast farblose Rückstand wog 1,32 g und war fast vollständig durchkrystallisiert, schmolz jedoch innerhalb eines sehr grossen Intervalls. Zur Anreicherung des Pentols wurde mit etwa 20 cm^3 Chloroform ausgekocht, abfiltriert und der unlösliche Teil nochmals mit 15 cm^3 Chloroform ausgekocht. Zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Chloroform gab 140 mg Pentol (V) vom Smp. $254-257^0$. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und gab farblose Nadeln vom Smp. $258-259^0$. Sie wurden im Hochvakuum bei 100^0 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Verlust betrug dabei 2,18 %. Sie enthielten dann aber offenbar noch $\frac{1}{2}$ Mol Krystallwasser. Für den Verlust einer halben Molekel Wasser aus einem Monohydrat berechnen sich 2,25 %.

3,308 mg Subst. (trocken) gaben 8,125 mg CO_2 und 2,88 mg H_2O

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (391,53) Ber. C 67,48 H 10,04%
Gef. „ 67,03 „ 9,74%

Die Mutterlaugen des Pentols (V) wurden entweder direkt chromatographisch getrennt (vgl. die anschliessende Beschreibung bei (XII)) oder nach Acetonierung und Acetylierung chromatographiert (vgl. Beschreibung am Schluss des experimentellen Teils).

Acetylierung des Pentols (V). 20 mg Pentol (V) vom Smp. 256—258° wurden mit 240 mg absolutem Pyridin und 140 mg Essigsäure-anhydrid insgesamt 2 Tage stehen gelassen und anschliessend 1 Stunde auf 60° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung ergab 29 mg farblosen, leicht ätherlöslichen Sirup, der nicht krystallisierte.

Allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-(3 β , 21 α , 22) (XII).

900 mg trockene Mutterlauge des Pentols (V) wurden in absolutem Benzol gelöst und über eine mit Benzol bereitete Säule von 22 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) nach der Durchlaufmethode chromatographisch getrennt. Es wurde mit je 100 cm³ der in der Tabelle genannten Lösungsmittel nachgewaschen.

No.	Lösungsmittel	No.	Lösungsmittel
1	100% Benzol	15	100% Chloroform
2	100% „	16	100% „
3	95% „ 5% Äther	17	98% „ 2% Methanol
4	90% „ 10% „	18	96% „ 4% „
5	80% „ 20% „	19	92% „ 8% „
6	60% „ 40% „	20	85% „ 15% „
7	100% Äther	21	70% „ 30% „
8	100% „	22	40% „ 60% „
9	99% „ 1% Chloroform	23	40% „ 60% „
10	98% „ 2% „	24	40% „ 60% „
11	95% „ 5% „	25	40% „ 60% „
12	90% „ 10% „	26	40% „ 60% „
13	80% „ 20% „	27	40% „ 60% „
14	50% „ 50% „	28	40% „ 60% „

Die Fraktionen 1—11 gaben zusammen 200 mg Sirup, lediglich die Fraktion 7 lieferte 10 mg Krystalle vom Smp. 183—191°, die nicht näher untersucht wurden. Wahrscheinlich handelte es sich um den dem Acetat (IV) entsprechenden freien Alkohol.

Die Fraktionen 17—28 wurden vereinigt und gaben 320 mg Rückstand. Aus diesem liessen sich durch Krystallisation aus Chloroform-Äther 160 mg Krystalle vom Smp. 200—230° erhalten, die zur Hauptsache ein Gemisch von Pentolen darstellten.

Die Fraktionen 12—16 wurden ebenfalls vereinigt. Sie gaben 290 mg Rückstand und daraus durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther 80 mg farbloser, wolliger Nadelchen vom Smp. 176—178°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum getrocknet.

4,792 mg Subst. gaben 13,24 mg CO₂ und 4,41 mg H₂O

C₂₂H₃₆O₃ (348,51) Ber. C 75,81 H 10,41%
Gef. „ 75,40 „ 10,30%

Der Stoff gibt, in möglichst wenig Chloroform gelöst, mit Tetrabromethan eine merkbare Gelbfärbung. Das durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei 60° bereitete Acetat blieb ölig.

21, 22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-
(3 β , 17 β , 20 β , 21 β , 22) (VI).

140 mg Pentol (V) vom Smp. 256—258° wurden in 100 cm³ heissem Aceton gelöst, nach dem Erkalten mit 1 g entwässertem Kupfersulfat versetzt und 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde filtriert, mit Aceton nachgewaschen und die Lösung 10 Minuten energisch mit 1 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat geschüttelt. Es wurde wiederum filtriert und die völlig klare Lösung zunächst auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt und zum Schluss im Vakuum völlig eingedampft. Der Rückstand wurde durch Wärmen mit absolutem Äther gelöst, rasch in ein kleines Kölbchen filtriert und etwas eingeengt. Beim Stehen trat bald Krystallisation ein. Es wurden 105 mg farbloser Krystalle erhalten, die bei 206—207° schmolzen. Die Mutterlauge gab 35 mg amorphes Material, das für sich acetyliert wurde und für den Abbau noch geeignet war. Zur Analyse wurde eine Probe der Krystalle nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Es wurden sehr dünne, wollige Nadelchen erhalten, die im Hochvakuum bei 80° getrocknet wurden, aber offenbar immer noch etwas Wasser enthielten.

3,662 mg Subst. gaben 9,45 mg CO_2 und 3,22 mg H_2O
 $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_5$ (422,59) Ber. C 71,05 H 10,02%
 Gef. „ 70,42 „ 9,84%

21, 22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3 β , 17 β , 20 β , 21 β , 22)-diacetat-(3, 20) (VII).

100 mg krystallisierte Acetonverbindung (VI) wurden mit 0,9 cm³ Pyridin und 0,6 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf 70° erwärmt. Dann wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst, mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 110 mg. Aus Aceton-Äther wurden 80 mg farbloser Krystalle vom Smp. 208—210° erhalten. Die Mutterlaugen wurden zusammen mit den acetylierten Mutterlaugen von (VI) auch zum Abbau benutzt. Eine Probe der Krystalle wurde zur Analyse nochmals aus Aceton unter Zusatz von wenig Äther umkrystallisiert und gab grobe Nadelbüschel vom Smp. 213—214°. Sie wurden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = +35,8^0 \pm 2^0$ ($c = 0,9777$ in Chloroform).

9,900 mg Subst. zu 1,0125 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0,35^0 \pm 0,02^0$

3,264 mg Subst. gaben 8,23 mg CO_2 und 2,66 mg H_2O
 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_7$ (506,66) Ber. C 68,74 H 9,15%
 Gef. „ 68,81 „ 9,12%

Allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3 β , 17 β , 20 β , 21 β , 22)-diacetat-(3, 20) (VIII).

180 mg 21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3 β , 17 β , 20 β , 21 β , 22)-diacetat-(3, 20) (VII) wurden in 4 cm³ Eisessig gelöst, mit 1 cm³ Wasser versetzt und auf 65° erwärmt. Nach 15 Minuten konnten weitere 2 cm³ Wasser zugesetzt werden, ohne eine Fällung zu verursachen. Es wurde noch 1½ Stunden auf 55—60° erwärmt. Dann wurde im Vakuum bei maximal 60° Badtemperatur vollständig eingedampft. Der Rückstand wog 172 mg. Er war leicht löslich in Äther und konnte nicht krystallisiert werden, weshalb er direkt zum Abbau mit Perjodsäure verwendet wurde.

Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 20 β)-al-(21)-diacetat-(3, 20) (IX) aus (VIII).

Die oben genannten 172 mg amorphes (VIII) wurden in 15 cm³ reinstem, frisch über Natrium destilliertem Dioxan gelöst, mit der Lösung von 190 mg Perjodsäure in 1,5 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei 15° stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei maximal 30° Badtemperatur auf ein kleines Volumen eingeengt, der Rückstand nochmals mit etwas Wasser versetzt und wiederum im Vakuum stark eingeengt. Hierauf wurde nach Zusatz von wenig Wasser zweimal mit viel Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden einmal mit wenig Wasser, zweimal mit je 3 cm³ 8-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung, dann noch zweimal mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der leicht gelbliche Rückstand wog 155 mg. Er wurde in absolutem Äther gelöst, die Lösung in ein kleines Kölbchen filtriert und auf 2 cm³ eingeengt. Beim Stehen krystallisierten 85 mg farblose, kugelige Drusen vom Smp. 179—181° (Zers.). Zur Analyse wurde aus wenig Aceton-Äther umkrystallisiert. Es wurden wiederum kugelige Drusen erhalten, die bei 181—182° (Zers.) schmolzen. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = +36,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0314$ in Dioxan).

10,443 mg Subst. zu 1,0125 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,37^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,969 mg Subst. gaben 12,575 mg CO₂ und 3,91 mg H₂O
C₂₅H₃₈O₆ (434,55) Ber. C 69,09 H 8,82%
 Gef. „ 69,06 „ 8,81%

Die Substanz reduziert, in wenig Methanol gelöst, ammoniakalische Silberdiamminlösung bei Zimmertemperatur. Beim Erwärmen mit etwas 1,4-Dioxy-naphthalin in Eisessig und einem Tropfen Salzsäure entsteht eine starke Rotfärbung. Die amorphe Mutterlauge wurde mit den ölichen Anteilen von (VII) für sich weiter verarbeitet.

Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 20 β)-al-(21) (X).

140 mg krystallisierte Aldehyd (IX) wurden in 15 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 250 mg Kaliumhydrogencarbonat in 6 cm³ Wasser versetzt und 40 Stunden bei Zimmertemperatur (ca. 15°) stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden begann die Ausscheidung einer pulverigen Fällung, die sich in der angegebenen Zeit stark vermehrte. Es wurde durch starkes Evakuieren ohne zu wärmen ein Teil des Methanols abgesaugt. Die dadurch stark abgekühlte Mischung wurde rasch abgenutscht und die Fällung mehrmals mit etwas Wasser gewaschen. Sie wog nach dem Trocknen im Hochvakuum etwa 110 mg und zeigte einen Schmelzpunkt von 185—202° unter Zersetzung und Gelbfärbung. Die Mutterlaugen wurden zweimal mit viel Äther ausgeschüttelt, dieser zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum vollständig getrocknet. Dieser Rückstand wurde mit den analog aufgearbeiteten, amorphen Anteilen von (IX) weiter behandelt.

Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 21)-on-(20)-diacetat-(3, 21)
(Diacetat von Substanz P) (XI) aus (X).

190 mg im Hochvakuum getrocknetes Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 20 β)-al-(21) (X) (pulveriges Material vom Smp. 185—202°, das wahrscheinlich in 3-Stellung noch teilweise acetyliert war) wurden mit 4 cm³ absolutem Pyridin im Vakuum eingeschmolzen und 6 Stunden im siedenden Toluolbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, 2 cm³ Essigsäure-anhydrid zugegeben und die Mischung 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, in viel Äther gelöst, mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 150 mg und gab aus wenig Benzol 17 mg Krystalle vom Smp. 208—210°. Die Mutterlaugen (130 mg) wurden über 4 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt.

Aus den ersten, mit Benzol eluierten Fraktionen wurden 50 mg Rückstand erhalten, die aus Pentan sowie aus Methanol krystallisierten. Die Krystalle schmolzen bei 103—105° und erwiesen sich als *t*-Androsteron-acetat (I).

3 weitere Fraktionen, die mit Benzol-Äther (1—4 % Äther) eluiert wurden, gaben zusammen 8 mg Syrup, der nicht krystallisierte.

Eine weitere Fraktion, die mit Benzol-Äther (8 % Äther) eluiert war, gab eine Spur Krystalle vom Smp. 160—175°.

5 weitere Fraktionen, die mit Benzol-Äther-Gemischen von steigendem Äthergehalt, sowie mit reinem Äther eluiert worden waren, gaben zusammen 42 mg Rückstand, aus dem 20 mg analysenreines,

krystallisiertes P-Diacetat vom Smp. 211—212° erhalten werden konnten. Die weiteren Eluate gaben nur noch 25 mg braunen Syrup.

Die ölichen Mutterlaugen des Aldehyds (X) sowie die bis zu dieser Stufe verarbeiteten ölichen Anteile der Zwischenprodukte (VI), (VII) und (VIII) wurden ganz analog mit Pyridin verkocht und acetyliert. Es wurde 55 mg rohes Acetat-Gemisch erhalten und daraus durch chromatographische Trennung neben etwas *t*-Androsteron-acetat noch 4 mg P-Diacetat vom Smp. 200—207°. Total wurden 37 mg P-Diacetat erhalten, sowie 18 mg teilweise krystallisierte Reste. Das reine Produkt wurde zur Analyse nochmals aus Aceton-Äther umkristallisiert und gab farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Smp. 211—212°. Die Mischprobe mit natürlichem P-Diacetat gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{12} = +46,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,8674$ in Chloroform).

8,783 mg Subst. zu 1,0125 cm³; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{12} = +0,40^\circ \pm 0,02^\circ$

Die Substanz gibt, in Methanol gelöst, auf Zusatz alkalischer Silberdiamminlösung nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur starke Silberausscheidung.

21, 22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-
(3 β , 21 α , 22) (XIII).

70 mg Allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-(3 β , 21 α , 22) (XII) vom Smp. 176—178° wurden in 70 cm³ Aceton gelöst, mit 0,7 g entwässertem Kupfersulfat versetzt und 30 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde filtriert. Die klare Acetonlösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit etwas Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 75 mg. Durch Umkristallisieren aus Aceton-Pentan wurden farblose Drusen von kleinen Nadelchen erhalten. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther zeigte die Substanz einen doppelten Schmelzpunkt. Sie schmolz zuerst bei 110—112° und wandelte sich hierauf in grosse Nadeln um, die bei 131—133° definitiv schmolzen.

21, 22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-
(3 β , 21 α , 22)-acetat-(3) (XIV).

75 mg 21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-(3 β , 21 α , 22) (XIII) wurden mit 750 mg absolutem Pyridin und 500 mg Essigsäure-anhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 75 mg. Aus wenig Aceton-Äther wurden Kristalle vom Smp. 162—165° erhalten. Nochmaliges Umkristallisieren

aus Aceton-Äther gab farblose, sechseckige oder rhombisch begrenzte Platten vom Smp. 168—169°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,085 mg Subst. gaben 11,30 mg CO₂ und 3,63 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₄ (430,61) Ber. C 75,31 H 9,83%

Gef. „ 75,49 „ 9,94%

21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-
(3 β , 17 β , 20 β , 21 α , 22) (XV).

67 mg 21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnen-(17)-triol-(3 β , 21 α , 22)-monoacetat-(3) (XIV) wurden in 2 cm³ absolutem Äther gelöst, mit der Lösung von 65 mg Osmiumtetroxyd in 3 cm³ absolutem Äther versetzt und 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Mischung färbte sich während dieser Zeit allmählich leicht braun, schied aber keinen schwarzen Niederschlag aus. Die Aufarbeitung geschah wie beim Pentol (V) beschrieben, nur dass wegen der grösseren Löslichkeit viel weniger oft mit Chloroform ausgeschüttelt werden musste. Es wurden 70 mg Rohprodukt erhalten. Umkristallisieren aus Aceton-Pentan gab kleine Drusen, die bei 115—125° schmolzen, bald darauf zu sternförmig gruppierten Nadeln erstarrten, um bei 155—160° definitiv zu schmelzen. Da durch Umkristallisieren kein scharfer Schmelzpunkt erreicht werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt acetyliert.

21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-
(3 β , 17 β , 20 β , 21 α , 22)-diacetat-(3, 20) (XVI).

70 mg der oben erwähnten rohen Acetonverbindung (XV) wurden mit 0,7 cm³ Pyridin und 0,45 cm³ Essigsäure-anhydrid 3 Stunden auf 75° erwärmt. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt kristallisierte aus Aceton-Äther in farblosen, doppelt zugespitzten Prismen vom Smp. 230—231°. Es wurden 40 mg reines Material erhalten. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = +1,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,1303$ in Chloroform).

11,435 mg Subst. zu 1,0125 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0,02^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,976 mg Subst. gaben 10,045 mg CO₂ und 3,23 mg H₂O

C₂₉H₄₆O₇ (506,66) Ber. C 68,74 H 9,15%

Gef. „ 68,78 „ 9,30%

Allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3 β , 17 β , 20 β , 21 α , 22)-diacetat-(3, 20) (XVII).

60 mg krystallisiertes 21,22-Monoaceton-allo-homo-(ω)-pregnan-pentol-(3 β , 17 β , 20 β , 21 α , 22)-diacetat-(3, 20) (XVI) wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst, auf 75° erwärmt und innert 1 Stunde in 4 Portionen mit 2 cm³ Wasser versetzt. Anschliessend wurde noch 1 Stunde auf

75° weiter erwärmt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 60 mg. Er wurde in wenig absolutem Äther gelöst, worauf bald Krystallisation eintrat. Die farblosen Körnchen schmolzen bei 134—137°.

Allo-pregnan-triol-(3 β , 17 β , 20 β)-al-(21)-diacetat-(3, 20)
(IX) aus (XVII).

60 mg des obigen krystallisierten Diacetates (XVII) wurden in 3,5 cm³ Dioxan gelöst, mit der Lösung von 50 mg Perjodsäure in 0,5 cm³ Wasser versetzt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die, wie oben beschrieben, durchgeführte Aufarbeitung ergab 50 mg Rohprodukt und daraus 25 mg Krystalle vom Smp. 181—183° (Zers.). Die Mischprobe mit dem aus (VIII) bereiteten Präparat gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Der acetylierte Aldehyd (die ganzen 50 mg, also auch die Mutterlaugen wurden verwendet) wurde mit Kaliumhydrogencarbonat in wässrigem Methanol 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der rohe, verseifte Aldehyd wog 42 mg. Aus Methanol-Äther konnte er in fein krystallinem Zustand vom Smp. 201—207° (Zers.) erhalten werden. Die Gesamtmenge (42 mg) wurde mit 1 cm³ Pyridin im Vakuum eingeschmolzen, 6 Stunden im siedenden Toluolbad auf 110° erhitzt und anschliessend acetyliert. Die übliche Aufarbeitung ergab 35 mg Rohprodukt und daraus durch chromatographische Trennung neben ca. 10 mg *t*-Androsteron-acetat 9 mg reines P-Diacetat vom Smp. 208 bis 211° (Mischprobe).

Trennung der Mutterlaugen des Pentols (V) nach Acetonierung und Acetylierung.

670 mg im Vakuum getrockneter Mutterlaugen des Pentols (V) wurden, wie beim reinen Produkt beschrieben, acetoniert (es genügt hier eine wesentlich geringere Menge Aceton zur Lösung) und acetyliert. Das Rohprodukt wurde über eine mit Petroläther bereitete Säule von 17 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt. Es wurde mit je 100 cm³ der in der Tabelle S. 416 genannten Lösungsmittel nachgewaschen.

Es liessen sich somit auf diesem Wege noch brauchbare Mengen von (XIV), (XVI) und (VII) gewinnen. Das aus den Fraktionen 20—28 erhaltene Produkt vom Smp. 241—243° wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{13} = + 12,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,018$ in Chloroform).

10,174 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = + 0,13^\circ \pm 0,02^\circ$

4,363 mg Subst. gaben 11,16 mg CO₂ und 3,69 mg H₂O

C₂₇H₄₄O₆ (464,62) Ber. C 69,79 H 9,54%
 Gef. „ 69,80 „ 9,46%

No.	Lösungsmittel			Rückstand
1	25%	Benzol	75%	Pentan
2	45%	„	55%	„
3	75%	„	25%	„
4	100%	„		
5	100%	„		
6	100%	„		
7	100%	„		
8	100%	„		
9	99%	„	1%	Äther
10	98%	„	2%	„
11	97%	„	3%	„
12	96%	„	4%	„
13	94%	„	6%	„
14	92%	„	8%	„
15	88%	„	12%	„
16	84%	„	16%	„
17	80%	„	20%	„
18	75%	„	25%	„
19	70%	„	30%	„
20	60%	„	40%	„
21	40%	„	60%	„
22	20%	„	80%	„
23	100%	Äther		
24	100%	„		
25	100%	„		
26	98%	„	2%	Aceton
27	95%	„	5%	„
28	90%	„	10%	„

Die Analysenwerte stimmen somit auf ein Monoacetat einer Monoaceton-Verbindung eines Pentols. Voraussichtlich handelt es sich um das 3-Monoacetat von (VI). Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass ein Stereoisomeres vorlag. Eine Probe der Substanz wurde mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid 4 Stunden bei 80—90° acetyliert. Die Aufarbeitung ergab etwa 50% Krystalle vom Smp. 208—211°, welche die gleiche äussere Form zeigten wie (VII) und mit diesen bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung aufwiesen. Die Mutterlauge gab unscharf bei 192—236° schmelzende Gemische.

3-Monoacetat des Pentols (V) (?). 20 mg des genannten Monoacetats vom Smp. 241—243° wurden, wie bei (VIII) beschrieben, in 50-proz. wässriger Essigsäure 2 Stunden auf 65° erwärmt. Dann wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Es wurden farblose, langgestreckte, doppelt zuge-

spitzte Blättchen erhalten, die bei 242—243,5° schmolzen. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = -12,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0009$ in Chloroform).

10,135 mg Subst. (im Hochvakuum bei 50° getrocknet) zu $1,0125 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{14} = -0,12^\circ \pm 0,02^\circ$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,669 mg Subst. gaben $11,625 \text{ mg CO}_2$ und $3,89 \text{ mg H}_2\text{O}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (424,56) Ber. C 67,89 H 9,50%

Gef. „ 67,95 „ 9,32%

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Aceton und Chloroform und sehr schwer löslich in Äther.

Hydroxylierung des Nebenproduktes von (IV).

Da von dem reinen Nebenprodukt von (IV) vom Smp. 125—126° zu wenig vorhanden war, wurden die vereinigten Mutterlaugen von (IV) im Hochvakuum sublimiert und das unscharf schmelzende Sublimat, das zur Hauptsache das tiefschmelzende Isomere enthielt, verwendet. 600 mg dieses Materials wurden mit 1 g Osmiumtetroxyd in 100 cm^3 absolutem Äther versetzt und 40 Stunden bei 15° stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie beim Pentol (V) beschrieben. Erhalten wurden 480 mg Rohprodukt, das beim Stehen in wenig Alkohol-Äther nach einigen Tagen eine Krystallkruste vom Smp. 217 bis 223° absetzte. Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gab 26 mg farbloser Rhomben oder Sechsecke vom Smp. 230—231°. Aus den Mutterlaugen wurden noch 19 mg erhalten, die bei 228—230° schmolzen. Zur Analyse wurde die reinste Probe im Hochvakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,193 mg Subst. gaben $8,14 \text{ mg CO}_2$ und $2,85 \text{ mg H}_2\text{O}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_5$ (382,52) Ber. C 69,07 H 10,01%

Gef. „ 69,57 „ 9,99%

Es handelt sich somit voraussichtlich ebenfalls um ein Pentol. Wie aus dem folgenden Abbauversuch hervorgeht, ist es jedoch nicht ein Stereoisomeres von (V).

Oxydationsversuch. 15 mg des Pentols vom Smp. 228—230° wurden in $1,25 \text{ cm}^3$ Dioxan gelöst und mit der Lösung von 50 mg Perjodsäure in $0,25 \text{ cm}^3$ Wasser versetzt. Es wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab keine sauren Produkte, jedoch 14 mg neutralen Rückstand, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte. *t*-Androsteron ist somit nicht entstanden. Die genannten 14 mg wurden noch mit der Lösung von 15 mg Chromtrioxyd in $1,5 \text{ cm}^3$ reinstem Eisessig 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab nur sehr wenig Neutralsubstanzen, zur Hauptsache saure Produkte, die nicht krystallisierten.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.