

Triacetyl-benzol lässt sich nach *L. Claisen*¹⁾ aus Aceton und Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natrium-amid gewinnen. Die Bromierung wurde nach *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*²⁾ in Eisessig durchgeführt.

Die Kondensationsfähigkeit des Tribrom-triacetyl-benzols konnte durch eine Reaktion mit Thiobenzamid belegt werden. Die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0,35 g Tribrom-triacetyl-benzol und von 0,34 g Thiobenzamid wurden kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es erfolgt die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags. Das isolierte Kondensationsprodukt liess sich aus Ligroin umkrystallisieren. 1,3,5-Tri-[4-phenylthiazolyl-(2)]-benzol zeigt einen Schmelzpunkt von 195°.

3,763 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (17°, 742 mm)

C₃₃H₂₁N₃S₃ Ber. N 7,57 Gef. N 7,27%

Adipinsäure-di-thio-amid (1,5 Mol) ergibt gleichfalls unter ähnlichen Bedingungen mit Tribrom-triacetyl-benzol (1 Mol) ein Kondensationsprodukt. Es scheidet sich in grossen, weissen Flocken von schwammiger Struktur ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol beginnt das isolierte Produkt beim Erwärmen um ca. 230° sich zu verfärben. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in Säuren unlöslich. Auf Grund dieser Eigenschaften ist zu vermuten, dass es sich um ein hochmolekulares Kondensationsprodukt handelt.

Auch das Di-thio-amid der Oxalsäure ergibt bei der Kondensation mit Tribrom-triacetyl-benzol ein solches hochmolekulares Produkt, das als feines, nahezu farbloses Pulver isoliert werden konnte. Es ist lichtempfindlich und verfärbt sich orangerot. Beim Erwärmen beginnt bei ca. 250° eine Verfärbung und Zersetzung sich bemerkbar zu machen. Auch dieses Produkt ist unlöslich in Säuren und in den üblichen Lösungsmitteln.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

107. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

(69. Mitteilung³⁾).

Einwirkung von Bleitetra-acetat auf Cholestenon

von E. Seebeck und T. Reichstein.

(6. V. 44.)

Zur Prüfung der Frage, in welcher Weise Bleitetra-acetat auf Progesteron einwirkt⁴⁾, wurde vor längerer Zeit der folgende Modellversuch mit Cholestenon (I) durchgeführt. Es ergab sich, dass dieser Stoff beim Erwärmen mit Bleitetra-acetat in Eisessig-Essigsäure-anhydrid in mässiger Ausbeute ein einheitliches 2-Acetoxy-cholestenon (II) liefert, dessen Konstitution sich wie folgt beweisen liess. Bei der Hydrierung und anschliessenden Verseifung gibt es ein 2,3-Dioxy-cholestan (III), in dem die räumliche Lage der 2 Hydroxylgruppen

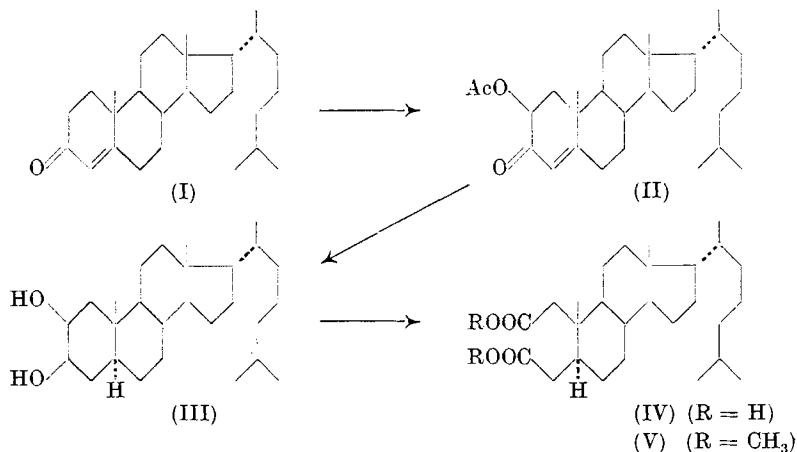
¹⁾ *L. Claisen* und *N. Stylos*, B. **21**, 1145 (1888); *L. Claisen*, B. **38**, 695 (1905).

²⁾ *Helv.* **22**, 510 (1939).

³⁾ 68. Mitteilung, vgl. *J. von Euw*, *A. Lardon*, *T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 821 (1944).

⁴⁾ Vgl. *G. Ehrhart*, *H. Ruschig*, *W. Aumüller*, *Z. angew. Ch.* **52**, 363 (1939), sowie *T. Reichstein*, *C. Montigel*, *Helv.* **22**, 1212 (1939).

ebenso wie die der Acetoxygruppe in (II) unbestimmt ist. Möglicherweise stellt das rohe (III) auch ein Gemisch von Raumisomeren dar, doch liefert es bei der Oxydation mit Chromtrioxyd eine einheitliche Dicarbonsäure, die sich mit der nach *Windaus* und *Uibrig*¹⁾ aus Cholestanol-(3 β) erhältlichen Säure (IV) als identisch erwies. Auch die Methylester (V) waren nach Mischprobe identisch. Damit ist die Konstitution von (II) und (III) sichergestellt. Ausserdem ergibt sich, dass bei der Hydrierung der Doppelbindung bei (II) im Gegensatz zu Cholestenon (I) selbst²⁾³⁾ vorzugsweise das Cholestan- und nicht das Koprostanderivat entsteht.



In einer Mitteilung von *Ehrhart* und Mitarbeitern⁴⁾ wird ohne Angabe experimenteller Daten berichtet, dass Cholestenon (I) mit Bleitetra-acetat ein Acetoxy-cholestenon liefert, und angenommen, dass es sich um ein 2-Acetoxy-cholestenon handelt. Eine ergänzende Mitteilung wird in Aussicht gestellt. Da eine solche bisher nicht erfolgt ist, geben wir unsere Resultate bekannt, die die Vermutung der genannten Autoren bestätigen und die bereits von *Reichstein* und *Montigel*⁵⁾ festgestellte Tatsache erklären, dass aus Progesteron mit Bleitetra-acetat zur Hauptsache nicht Desoxycorticosteron-acetat, sondern andere Stoffe entstehen, von denen einige in der erwähnten zweiten Arbeit von *Ehrhart* und Mitarbeitern⁴⁾ isoliert wurden.

Experimenteller Teil.

Die Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

2-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3) (II).

4 g Cholesten-(4)-on-(3) (I) vom Smp. 79—80° wurden mit der Lösung von 8 g Bleitetra-acetat in 45 cm³ Eisessig und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid 24 Stunden auf 70°

¹⁾ A. *Windaus*, *Ch. Uibrig*, *B.* **47**, 2384 (1914); A. *Windaus*, *E. Kuhr*, *A.* **532**, 52 (1937).

²⁾ H. *Grasshof*, *Z. physiol. Ch.* **223**, 249 (1934).

³⁾ L. *Ruzicka*, H. *Brünger*, E. *Eichenberger*, J. *Meyer*, *Helv.* **17**, 1407 (1934); L. *Ruzicka*, Pl. A. *Plattner*, G. *Balla*, *Helv.* **25**, 65 (1942).

⁴⁾ G. *Ehrhart*, H. *Ruschig*, W. *Aumüller*, *B.* **72**, 2035 (1939).

⁵⁾ T. *Reichstein*, C. *Montigel*, *Helv.* **22**, 1212 (1939).

erwärmt. Dann wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand über 100 g aktiviertem Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographisch getrennt. Die mit Petroläther-Benzol (7:3) eluierbaren Anteile gaben nach Umkrystallisieren aus Aceton 1,1 g reines Ausgangsmaterial (I). Die mit Petroläther-Benzol (1:1) abgelösten Fraktionen schmolzen roh bei 136—139°. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 0,45 g farblose Prismen vom Smp. 141—142°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +65,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,151$ in Chloroform).

21,5 mg Subst. zu 0,9994 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +1,41^\circ \pm 0,02^\circ$

5,044 mg Subst. gaben 14,555 mg CO_2 und 4,72 mg H_2O

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (442,62) Ber. C 78,69 H 10,47%

Gef. „ 78,75 „ 10,47%

Die Substanz reduziert in wenig Methanol gelöst alkalische Silberdiamminlösung bei Zimmertemperatur nicht.

Cholestandiol-(2,3) (III) und Dicarbonsäure (IV) aus (II).

0,1 g 2-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3) (II) wurden mit 26,5 mg $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 3 cm^3 reinstem Eisessig erschöpfend hydriert. Nach Filtration wurde eingedampft und der amorphe Rückstand mit 0,1 g KOH in 5 cm^3 Methanol 10 Minuten gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene neutrale Rohprodukt (94 mg) gab aus Benzol-Petroläther Krystalle vom Smp. 150—157°, doch wurde auf eine völlige Reinigung verzichtet. Das rohe Diol (III) (94 mg) wurde mit 90 mg CrO_3 in 4,5 cm^3 Eisessig 16 Stunden bei 16° stehengelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit etwas Wasser gewaschene Ätherlösung wurde mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter NaOH ausgezogen und die Auszüge mit HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösungen gaben beim Eindampfen 70 mg Rückstand. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte farblose Körner vom Smp. 196—197°. Die nach Windaus und Uibrig¹⁾ aus Cholestanol-(3 β) bereitete Dicarbonsäure (IV) sowie die Mischprobe schmolzen ebenso. Je eine Probe der Säure aus (II) sowie aus Cholestanol-(3 β) wurden mit Diazomethan methyliert. In beiden Fällen krystallisierte der Dimethylester aus Methanol in Nadeln vom Smp. 62—64°, die Mischprobe schmolz gleich.

Die Mikroanalyse wurde bei Hrn. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

108. Étude des réactions secondaires de l'ozonolyse d'une liaison éthylenique

par M. Stoll et A. Rouvé.

(10. V. 44.)

L'ozonolyse de corps contenant une liaison éthylenique a fait l'objet d'importants travaux de A. Rieche. Dans un récent travail publié en collaboration avec Meister et Sauthoff²⁾, Rieche a pu prouver que la liaison éthylenique fixe la molécule d'ozone en donnant deux

¹⁾ A. Windaus, C. Uibrig, B. 47, 2387 (1914).

²⁾ A. 553, 187 (1942).