

methyl-piperidin. Mit Hydroxylamin gibt das Amin $C_9H_{15}N$ unter Ringaufspaltung das Oxim eines Aminoketons.

3. Aus diesen Ergebnissen wird für das Zersetzungsprodukt von Acetonin, $C_9H_{15}N$, die Konstitution eines 1,2- bzw. 2,5-Dihydro-2,2,4,6-tetramethylpyridins abgeleitet.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

92. Konfiguration des Periplogenins und Alloperiplogenins II.

Glykoside und Aglykone, 31. Mitteilung¹⁾

von P. Speiser und T. Reichstein.

(7. II. 48.)

Vor kurzem wurde von uns über einen Abbau von Periplogenin (I) und Alloperiplogenin (III) berichtet²⁾³⁾, durch den die Konfiguration dieser Stoffe an C-3 und C-17 eindeutig festgelegt und diejenige an C-5 und C-14 wahrscheinlich gemacht wurde. Fast zu gleicher Zeit haben *Plattner* und Mitarb.⁴⁾ Reaktionen beschrieben, welche die Konfiguration des Periplogenins an C-5 und C-17 beweisen und diejenige an C-3 sehr wahrscheinlich machen. Die zwei auf ganz verschiedenen Wegen durchgeführten Untersuchungen kommen zum gleichen Resultat und ergänzen sich besonders bezüglich der Konfiguration an C-3 und C-5, sodass der räumliche Bau des Periplogenins an den genannten Asymmetriezentren als sicher abgeklärt gelten kann. Es fehlte bisher noch ein eindeutiger Beweis, dass Periplogenin und Alloperiplogenin an C-5 und C-14 dieselbe Konfiguration besitzen, und dass es sich um 14-*iso*-Sterinderivate handelt. Durch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden diese Punkte bereinigt.

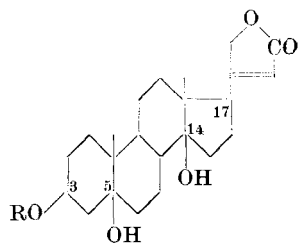
Periplogenin-acetat (II) und Alloperiplogenin-acetat (IV) wurden, wie beschrieben⁴⁾, zu den zwei Ketolen V und X abgebaut und diese anschliessend der Einwirkung von überschüssigem CrO_3 in Eisessig bei 18° unterworfen, wobei sie sich ganz verschieden verhielten. V gab neben sehr wenig der bereits bekannten normalen Säure VIII in sehr guter Ausbeute ein Lakton XI, während X fast quantitativ in die ebenfalls bekannte 17-*iso*-Säure XVII übergang, die früher aus X mit

¹⁾ 30. Mitt., *A. Buzas, T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 110 (1948).

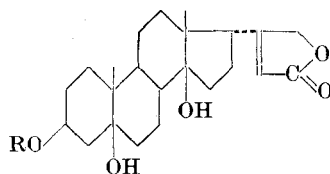
²⁾ *P. Speiser, T. Reichstein*, *Exper.* **3**, 281 (1947).

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

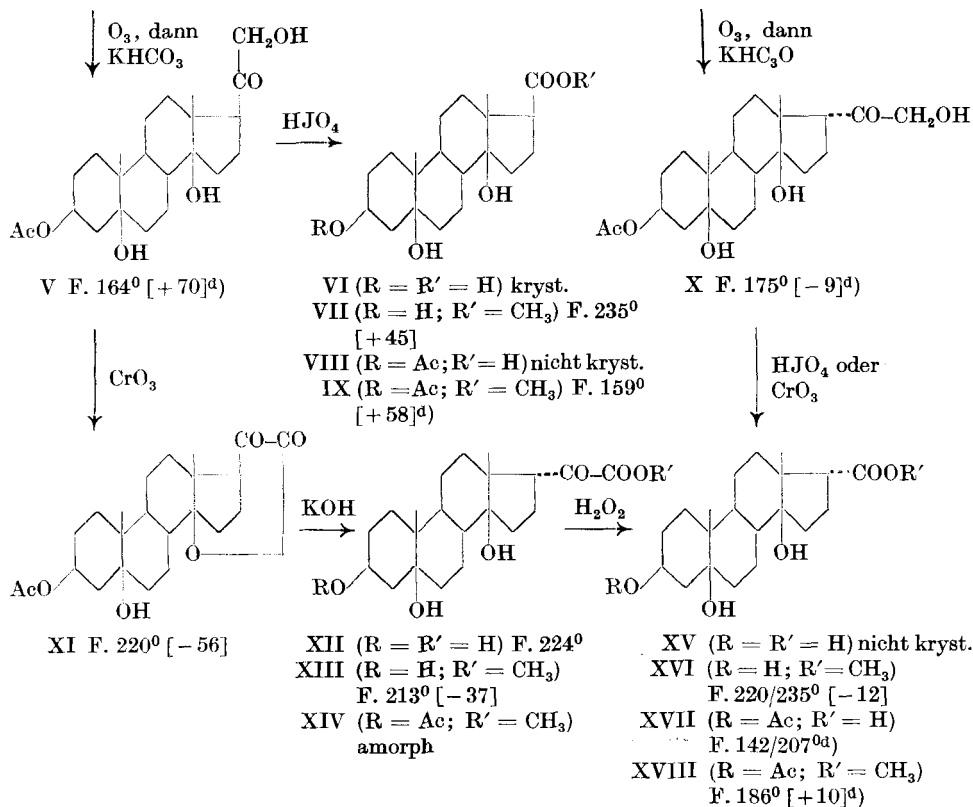
⁴⁾ *Pl. A. Plattner, A. Segre, O. Ernst*, *Helv.* **30**, 1432 (1947).



I (R = H) Periplogenin
F. 138/232⁰ [+ 30 Me]^{a)}
II (R = Ac) Periplogenin-
acetat F. 230⁰ [+ 47]^{c)}^{d)}



III (R = H) Alloperiplogenin
F. 250⁰ [+ 41 Me]^{e)}
IV (R = Ac) Alloperiplogenin-
acetat F. 194⁰ [+ 53]^{c)}^{d)}^{e)}



Ac = CH₃CO—. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Me = Methanol, ohne Angabe = Chloroform.

a) E. Lehmann, Arch. Pharmac. **235**, 157 (1897).

b) A. Stoll, J. Renz, Helv. **22**, 1193 (1939).

c) A. Katz, T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. **19**, 231 (1944).

d) P. Speiser, T. Reichstein, Helv. **30**, 2143 (1947).

e) A. Katz, T. Reichstein, Helv. **28**, 476 (1945).

HJO₄ bereitet wurde. Das Lakton XI gab nach Trocknung bei 100° Analysenwerte, die auf ein Monohydrat passten; es dürfte in 17-Stellung noch die normale Konfiguration besitzen, wie dies kürzlich in einem ganz analogen Falle bewiesen wurde¹⁾. Das Lakton XI wurde ferner durch Erwärmen mit wässrig-methanolischer Kalilauge verseift. Wie in anderen Fällen²⁾³⁾¹⁾⁴⁾ entstand eine Ketosäure XII, die nicht mehr spontan laktonisierte, und die, wie sich aus den weiteren Umsetzungen ergibt, 17-*iso*-Konfiguration besass. Sie wurde durch ihren kryst. Methylester XIII charakterisiert, dessen spez. Drehung entsprechend der 17-*iso*-Konfiguration sehr niedrig ist. Das Methylesteracetat XIV krystallisierte bisher nicht. Der Abbau der Ketosäure XII mit H₂O₂ in schwach alkalischer Lösung lieferte die 17-*iso*-Säure XV, die als Methylesteracetat XVIII charakterisiert wurde. Dieses war identisch mit der aus Alloperiplogenin (III) erhaltenen Substanz. Da bei der Überführung von XI in XII wegen der relativ milden Bedingungen eine Umkehrung der Konfiguration nur an C-17 eintreten kann, ist damit bewiesen, dass Periplogenin und Alloperiplogenin, sowie die entsprechenden hier beschriebenen und in Formeln dargestellten isomeren Abbauprodukte sich ausschliesslich durch die Konfiguration an C-17 voneinander unterscheiden. Da die Bildung eines Laktons XI ausschliesslich beim Periplogeninderivat eintritt, müssen in diesem die funktionellen Gruppen an C-14 und C-17 auf derselben Seite des Ringsystems angeordnet sein. Beide befinden sich somit in β -Stellung, da eine solche für den Substituenten an C-17 bewiesen ist⁵⁾. Periplogenin (I) und Alloperiplogenin (III) enthalten somit nicht das normale, sondern das 14-*iso*-Steringerüst.

Wie schon früher¹⁾ hervorgehoben, ist die Bildung der Laktone vom Typus XI, die erstmals von *Jacobs*⁶⁾ an Derivaten des Strophanthidins bewerkstelligt und von *Elderfield*⁷⁾ richtig gedeutet wurde, als bisher bester Beweis für die Feststellung der gegenseitigen Lage der an C-14 und C-17 befindlichen Gruppen anzusehen. Die früher oft dafür herangezogene Beobachtung⁸⁾, dass die normalen Aglykone bei der Behandlung mit Alkali meistens in die sogenannten Iso-aglykone übergehen, während die Bildung analoger Stoffe aus Allo-aglykonen bisher nicht festgestellt werden konnte, lässt sich bei

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

²⁾ W. A. Jacobs, *J. Biol. Chem.* **57**, 533 (1923).

³⁾ R. C. Elderfield, *J. Biol. Chem.* **113**, 631 (1936); vgl. ferner A. Butenandt, *T. F. Gallagher*, *B.* **72**, 1866 (1939); M. Ehrenstein, *J. Org. Chem.* **9**, 435 (1944).

⁴⁾ A. Buzas, T. Reichstein, *Helv.* **31**, 84 (1948).

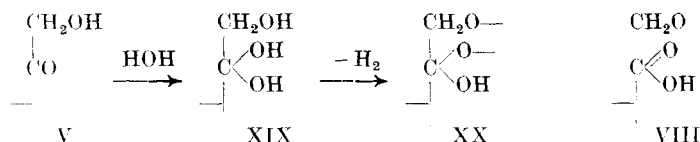
⁵⁾ M. Sorkin, T. Reichstein, *Helv.* **29**, 1209 (1946).

⁶⁾ W. A. Jacobs, *J. Biol. Chem.* **57**, 533 (1923).

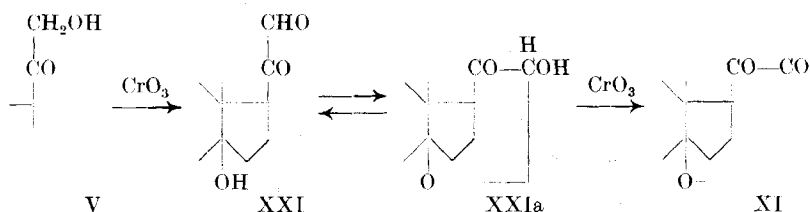
⁷⁾ R. C. Elderfield, *J. Biol. Chem.* **113**, 631 (1936).

⁸⁾ Vgl. Lettré-Inhoffen, Über Sterine, Gallensäure u. verwandte Naturstoffe, Seite 207ff. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1936.

kritischer Auswertung¹⁾ offenbar auch verwenden. — Die Prüfung auf Laktonbildungstendenz in der hier verwendeten Form²⁾ durch CrO_3 -Oxydation der Ketole ist besonders bequem. Es ist bemerkenswert, dass von den zwei an C-17 raumisomeren Ketolen V und X das erstere mit CrO_3 fast quantitativ das Lakton XI und das andere, X, fast ebenso ausschliesslich die Säure XVII liefert. Die glatte Bildung des Laktons XI aus V mit CrO_3 ist weiter bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass mit der schwächer oxydierend wirkenden HJO_4 aus V kein Lakton XI, sondern lediglich die Säure VIII erhalten wird³⁾. Dies deutet auf einen verschiedenen Reaktionsmechanismus beim Eingriff der beiden Oxydationsmittel hin. Der Abbau des Ketols mit HJO_4 könnte über ein labiles Hydrat XIX⁴⁾ nach dem Vorschlag von *Criegee*⁵⁾ unter Verlust von 2 H-Atomen zum 1,4-Diradikal XX führen, das in die Säure VIII und Formaldehyd



zerfällt. Bei der Einwirkung von CrO_3 auf das Ketol dürfte jedoch zunächst Dehydrierung zum Ketoaldehyd XXI erfolgen, der in Lösung weitgehend in die cyclische Laktolform XXIa übergehen



könnte, und es wäre verständlich, dass diese mit CrO_3 weiter zum Lakton dehydriert wird, das von CrO_3 nur noch sehr langsam angegriffen wird. Aus dem isomeren Ketol X kann mit CrO_3 zwar auch ein analoger Ketoaldehyd entstehen; aber ein Ringschluss ist hier nicht möglich, da die Substituenten auf verschiedenen Seiten des

¹⁾ Alloglykoside und Allo-aglykone werden durch Alkalien ebenfalls verändert. W. A. Jacobs, J. Biol. Chem. **88**, 519 (1930), erhielt aus Allostrophanthidin nur amorphe saure Stoffe. W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle, R. C. Elderfield, J. Org. Chem. **6**, 273 (1941), haben die Isomerisierung mit Alkali an Modellen studiert.

²⁾ Vgl. die analoge Reaktion beim Digitoxigeninderivat. K. Meyer, Helv. **30**, 1976 (1947).

³⁾ P. Speiser, T. Reichstein, Helv. **30**, 2143 (1947).

⁴⁾ L. Malaprade, Bl. [5] **1**, 833 (1934).

⁵⁾ R. Criegee, B. **68**, 665 (1935); Z. angew. Ch. **50**, 153 (1937).

Ringsystems liegen, sodass hier die Oxydation mit CrO_3 glatt bis zur Ätiosäurestufe (XVII) fortschreitet.

Von Interesse war schliesslich auch das Verhalten der zwei Oxyester VII und XVI gegen Digitonin. Sie wurden aus IX bzw. aus XVII durch alkalische Verseifung und anschliessende Methylierung mit Diazomethan gewonnen. Mit 2-proz. Digitoninlösung in 50-proz. Methanol gaben beide keine Fällung. Dies ist auffallend, da 3 β -Oxy-14-*iso*, 17-*iso*-ätiocholansäure-methylester von Digitonin gefällt wird¹⁾.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Substanzproben zur Analyse wurden, wenn nichts anderes erwähnt, im Hochvakuum 2 Std. bei der angegebenen Temperatur getrocknet, zur spez. Drehg. 1 Std. bei 80° . „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde.

3 β -Acetoxy-5, 14-dioxy-20-keto-14-*iso*-pregnan-21-säure-lakton-(21 \rightarrow 14) (XI)
und 3 β -Acetoxy-5, 14-dioxy-14-*iso*-äthiocholansäure-methylester (IX) aus (V).

0,5 g 3 β -Acetoxy-5, 14, 21-trioxy-20-keto-14-*iso*-pregnan (V)^{d)} vom Smp. $157\text{--}163^\circ$ wurden in 8 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit 7,5 cm³ 4-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung (= 0,3 g CrO_3 = 2,4 Äquiv.) versetzt und 16 Std. bei 18° stehen gelassen, worauf das CrO_3 vollständig verbraucht war. Im Vakuum bei 30° eingedampft, mit Eis und verd. H_2SO_4 versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt. Essigesterlösung mehrmals mit wenig verd. H_2SO_4 (bei 0°) und Wasser gewaschen, bis Waschlösungen farblos, dann mit wenig verd. Sodalösg. bei 0° getrennt. Erhalten 460 mg neutrale und 129 mg saure Anteile. Das noch gelb gefärbte Neutralprodukt zur Zerstörung von Chromsäureestern in 1 cm³ Methanol und 3 cm³ Eisessig 3 Std. bei 18° stehen gelassen. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Essigester, Waschen mit verd. H_2SO_4 , Sodalösg. und Wasser bei 0° , Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen gab 395 mg fast farblosen Rückstand. Aus Aceton-Äther 265 mg farblose Körner, Smp. $220\text{--}223^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -56,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,089$ in Chloroform).

10,927 mg Subst. zu 1,0029 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,61^\circ \pm 0,02^\circ$

3,638 mg Subst. (Trockn. 100° , Schweinchen) gaben 8,73 mg CO_2 u. 2,62 mg H_2O (F. W.)

3,450 mg Subst. (Trockn. 100° , Schweinchen) gaben 8,409 mg CO_2 u. 2,465 mg H_2O (E.T.H.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (404,47)	Ber. C 68,29	H 7,98%
$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ (422,50)	„ „ 65,37	„ 8,09%
	Gef. „ 65,49	„ 8,06%
	„ „ 66,52	„ 7,99%

Die rohen, stark gelb gefärbten sauren Anteile (129 mg) wurden in 1 cm³ Methanol und 3 cm³ Eisessig 3 Std. bei 18° stehen gelassen. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther (1:3), Waschen mit verd. H_2SO_4 und Wasser, Ausziehen mit verd.

¹⁾ K. Meyer, *Helv.* **29**, 1908 (1946). 3 β -Oxysteroiden mit normalem Bau in C-14 werden von Digitonin nur gefällt, wenn ein event. an C-17 befindlicher kohlenstoffhaltiger Substituent β -ständig angeordnet ist. Bei 14-*iso*-Steroiden scheint möglicherweise das Umgekehrte einzutreten. Bei XVI können die 2 zusätzlichen HO-Gruppen möglicherweise die Fällung verhindern.

Sodalösg. und Eis. Ansäuern der Sodaauszüge mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion. Ausschütteln mit Chloroform, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen gab 92 mg nur noch leicht gelbliche Säure VIII. Sie wurde mit Diazomethan verestert und der rohe Ester (101 mg) an 3 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol, sowie Benzol-Äther eluierbaren Anteile (62 mg) gaben aus Äther-Petroläther 28 mg Prismen und rhombische Plättchen, Smp. $159-161^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = +57,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,192$ in Chloroform).

11,946 mg Subst. zu $1,0029 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{17} = +0,69^\circ \pm 0,02^\circ$

3,490 mg Subst. (Trockn. 100° , Schweinchen) gaben 8,630 mg CO_2 und 2,718 mg H_2O (E.T.H.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (408,52)	Ber. C 67,62	H 8,88%
	Gef. „ 67,48	„ 8,71%

Die Mischprobe mit authentischem Material^d) schmolz genau gleich. Für letzteres wurde früher $[\alpha]_D^{17} = +57,7^\circ \pm 2^\circ$ (in Chloroform) gefunden.

3, 5, 14-Trioxo-20-keto-14-iso-17-iso-pregnan-21-säure (XII).

200 mg Lakton XI vom Smp. $220^\circ-223^\circ$ wurden in 12 cm^3 Methanol gelöst, mit $2,4 \text{ cm}^3$ 25-proz. wässriger KOH-Lösung versetzt und 16 Std. bei 37° stehen gelassen. Nach Entfernung des Methanols im Vakuum wurde mit CO_2 abgestumpft, mit Eis versetzt und 3 mal mit Essigester ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 27 mg amorphen Rückstand (verworfen). Die alkalische wässrige Phase wurde bei 0° tropfenweise mit konz. HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und 4 mal mit je 50 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Chloroformlösungen hinterliessen beim Eindampfen im Vakuum 170 mg fast farblosen Schaum. Er wurde in 100 cm^3 Chloroform gelöst, die Lösung 14 Std. bei 18° stehen gelassen, dann 7 mal mit je 1 cm^3 gesättigter KHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und diese Auszüge noch mit Chloroform-Äther (1:5) gewaschen. Es resultierten total noch 13 mg neutrale, amorphe Anteile. Aus den KHCO_3 -Auszügen liessen sich wie oben 155 mg saure Anteile gewinnen. Diese gaben aus Methanol-Äther 148 mg farblose Schuppen, vom Smp. $221-228^\circ$. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser und Methanol-Äther resultierten 93 mg vom Smp. $224-225^\circ$.

3,606 mg Subst. (Trockn. 100° , Schweinchen) gaben 8,74 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O (F. W.)

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (380,45)	Ber. C 66,29	H 8,48%
	Gef. „ 66,14	„ 8,38%

Methylester XIII. 40 mg Ketosäure XII vom Smp. $221-228^\circ$ in üblicher Weise mit Diazomethan methyliert. Aus Aceton-Petroläther 36 mg Nadeln, Smp. $208-214^\circ$. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab 19 mg vom Smp. $213-215^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = -37,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,079$ in Chloroform).

10,826 mg Subst. zu $1,0029 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{17} = -0,40^\circ \pm 0,02^\circ$

3,690 mg Subst. (Trockn. 100°) gaben 8,980 mg CO_2 und 2,903 mg H_2O (E.T.H.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (394,47)	Ber. C 66,98	H 8,68%
	Gef. „ 66,41	„ 8,80%

Das in üblicher Weise mit Acetanhydrid-Pyridin bei 18° bereitete Acetat krystallisierte bisher nicht.

3β -Acetoxy-5, 14-dioxy-14-iso-17-iso-ätiocolansäure-methylester (XVIII) aus XII.

80 mg Ketosäure XII vom Smp. $224-225^\circ$ und 200 mg KHCO_3 wurden in 3 cm^3 Wasser gelöst, mit $1,2 \text{ cm}^3$ 30-proz. H_2O_2 versetzt und 14 Std. bei 18° stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 cm^3 2-n. Sodalösg. wurde zweimal mit je 30 cm^3 Chloroform aus-

geschüttelt. Es resultierten 3,5 mg amorphes Neutralprodukt (verworfen). Die alkalischen Lösg. wurden bei 0° mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und 3 mal mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 60 mg rohe Säure. Sie wurde mit Diazomethan verestert und der rohe Ester mit 0,35 cm³ abs. Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei 18° acetyliert. Das in üblicher Weise erhaltene Acetat (88 mg) wurde an 3 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Äther (1:1) eluierbaren Anteile (40 mg) gaben aus Aceton-Äther farblose Plättchen, Smp. 182–184°, $[\alpha]_D^{17} + 10,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9498$ in Chloroform).

9,526 mg Subst. zu 1,0029 mg; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,095^\circ \pm 0,02^\circ$

3,742 mg Subst. (Trockn. 100° Schweinchen) gaben 9,263 mg CO₂ und 2,998 mg H₂O (E.T.H.)

C₂₃H₃₆O₈ (408,52) Ber. C 67,67 H 8,88%
Gef. „ 67,55 „ 8,96%

Die Mischprobe mit authentischem Material¹⁾ schmolz genau gleich, für letzteres wurde früher Smp. 186° und $[\alpha]_D^{17} = +9,8^\circ$ (in Chloroform) gefunden.

Die bei der obigen Chromatographie erst mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierbaren Anteile (8 mg) gaben aus Aceton-Petroläther 2 mg Körner vom Smp. 245–248°, die nicht weiter untersucht wurden.

3β-Acetoxy-5,14-dioxy-14-*iso*-17-*iso*-ätiocolansäure-methylester (XVIII) aus X mit CrO₃.

200 mg 3β-Acetoxy-5,14,21-trioxy-20-keto-14-*iso*-17-*iso*-pregnan (X)^{d)} vom Smp. 175–179° wurden in 6 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit 3 cm³ 4-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (ca 120 mg CrO₃) versetzt und 18 Std. bei 18° stehen gelassen, worauf alles CrO₃ verbraucht war. Die wie bei XI durchgeführte Aufarbeitung gab 45 mg neutrale und 151 mg saure Anteile, beide amorph. Die rohe Säure XVII wurde mit Diazomethan methyliert (159 mg). Umkrystallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther gab 94 mg Plättchen, Smp. 185–186°, $[\alpha]_D^{18} = +10,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,319$ in Chloroform).

13,236 mg Subst. zu 1,0029 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,135^\circ \pm 0,02^\circ$.

Die Mischprobe mit authentischem Material¹⁾ schmolz genau gleich.

3β,5,14-Trioxy-14-*iso*-ätiocolansäure-methylester (VII)¹⁾.

100 mg 3β-Acetoxy-5,14-dioxy-14-*iso*-ätiocolansäure-methylester (IX) vom Smp. 159–161° wurden mit 0,1 g KOH in 0,1 cm³ Wasser und 2 cm³ Methanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in 1 cm³ Wasser gelöst, bei 0° mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und zweimal mit viel Chloroform-Äther (1:3) kräftig ausgeschüttelt. Die einmal mit wenig Wasser gewaschenen Auszüge gaben nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen 80 mg kryst. Säure VI. Sie wurden mit Diazomethan methyliert. Das Rohprodukt in Chloroform-Äther gelöst, mit verd. HCl, Sodalösg. und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (84 mg) gab mit wenig Äther 80 mg Krystalle, Smp. 231–235°. Aus Dioxan-Aceton farblose Rhomben, Smp. 235–237°, $[\alpha]_D^{18} = +45,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0155$ in Chloroform).

10,162 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,46^\circ \pm 0,02^\circ$

3,688 mg Subst. (Trockn. 100°, Schweinchen) gaben 9,289 mg CO₂ und 3,055 mg H₂O (E.T.H.)

C₂₁H₃₄O₅ (366,48) Ber. C 68,82 H 9,35%
Gef. „ 68,74 „ 9,27%

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn J. v. Euv ausgeführt.

Der Ester ist in Methanol, Aceton und Äther schwer löslich, leichter in Chloroform und in Dioxan. Mit 2-proz. Digitoninlsg. in 66-proz. Methanol gab er keine Fällung.

3 β , 5, 14-Trioxy-14-*iso*-17-*iso*-ätiocolansäure-methylester (XVI)¹⁾.

60 mg 3 β -Acetoxy-, 5, 14-dioxy-14-*iso*-17-*iso*-ätiocolansäure (XVII)^{d)} vom Smp. 142°/207° wurden wie oben alkalisch verseift und die rohe amorphe Säure XV (49 mg) mit ätherischer Diazomethanolsg. methyliert. Aus wenig Äther farblose Blättchen, Smp. 217—220°. Umkrystallisieren aus Methanol-Äther, dann aus wenig reinem Aceton gab farblose, dünne, rhombische oder sechseckige Blättchen mit Doppel-Smp. 220—222°/235—237°, $[\alpha]_D^{18} = -12,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9155$ in Chloroform).

9,171 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,115^\circ \pm 0,02^\circ$

3,583 mg Subst. (Trockn. 100°, Schweinchen) gaben 8,924 mg CO₂ und 2,894 mg H₂O (E.T.H.)

C₂₁H₃₄O₅ (366,48) Ber. C 68,82 H 9,35%
Gef. „ 69,24 „ 9,21%

Die Mischprobe mit VII schmolz bei 208—218°. Der Ester ist in Methanol und Aceton viel leichter löslich als VII. Mit 2-proz. Digitoninlösung in 66-proz. Methanol gab er ebenfalls keine Fällung.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikroanalyt.-Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) (E.T.H.), teils bei Herrn F. Weiser, Basel (F. W.) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

93. Über Steroide.

78. Mitteilung²⁾.

Abbauprodukte der Sterinoxydation IV³⁾.

Isolierung von $\Delta^{3,5}$ -Androstadien-dion-(7,17)

von J. R. Billeter und K. Miescher.

(7. II. 48.)

Aus den neutralen Produkten der Oxydation des Cholesterinacetat-dibromids mit Chromsäure nach Ruzicka sind bereits mehrere Körper isoliert worden, vor allem Ketone, die in der Form ihrer Semicarbazone abgetrennt wurden. Hier berichten wir über die Isolierung eines neuen Körpers aus den Mutterlaugenfraktionen dieser Verbindungen.

Die nach Abtrennung der vorhandenen Oxydationsprodukte anfallenden Rückstände, in der Hauptsache Semicarbazone, wurden einer sauren Hydrolyse unterworfen. Durch Überführung in wasserlösliche Salze der Succinate wurden die leicht veresterbaren hydroxyl-

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn J. v. Euw ausgeführt.

²⁾ 77. Mitteilung siehe Helv. **31**, 405 (1948).

³⁾ III. siehe P. Wieland und K. Miescher, Helv. **31**, 211 (1948).