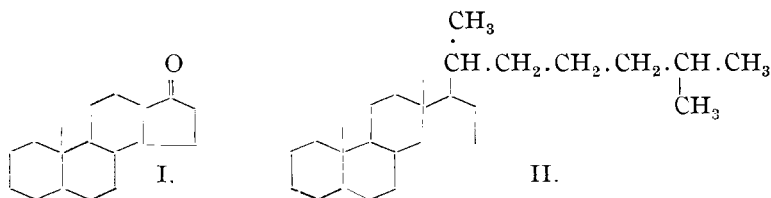


71. E. Fernholz und P. N. Chakravorty: Die Isolierung von Androstanon aus den neutralen Oxydationsprodukten von Cholestan.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Vor kurzem stellten A. Butenandt und H. Dannenbaum¹⁾ ein Keton $C_{19}H_{30}O$ dar, bei dem sie von einem aus Männer-Harn isolierten Chlor-keton $C_{19}H_{27}OCl$ ausgingen. Dieses Chlor-keton konnte von ihnen auch in Androsteron übergeführt werden, das durch seine Gewinnung aus dem Epi-dihydrocholesterin von Ruzicka²⁾ in seiner Konstitution völlig geklärt ist. Dem Keton $C_{19}H_{30}O$, das als Androstanon bezeichnet worden ist, kann nur Formel I zukommen. Nach der bei den Sterinen und Gallensäuren üblichen Nomenklatur würde man es als Ätio-allocholanon-(17) bezeichnen.



Die Entstehung dieses Ketons mußte auch bei der Einwirkung von Chromsäure auf Cholestan (II) erwartet werden. Da uns von bereits länger zurückliegenden Versuchen zur Gewinnung von Allo-cholansäure aus Cholestan nach Windaus und Neukirchen³⁾ noch die neutralen Oxydationsprodukte zur Verfügung standen, haben wir diese gelegentlich auf Ketone untersucht.

Aus den neutralen Oxydationsprodukten von 40 g Cholestan haben wir zunächst durch Krystallisation aus Aceton 15 g unverändertes Cholestan isolieren können. Die Mutterlaugen wurden dann in der üblichen Weise mit Semicarbazid-Acetat behandelt. Das rohe Semicarbazon, das mit Wasser und Äther gründlich gewaschen wurde, schmolz bei 265—270° unt. Zers. Es wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert und schmolz dann bei 275° unt. Zers. Ausbeute 0.30 g. Dieses Semicarbazon wurde durch mehrstündiges Kochen mit 10 ccm 5-n. H_2SO_4 und 20 ccm Alkohol gespalten. Das rohe Keton wurde durch Sublimation im Hochvakuum und Krystallisation aus Essigester-Benzin gereinigt und schmolz hiernach konstant bei 121°.

2.000 mg Sbst.: 6.095 mg CO_2 , 2.030 mg H_2O .

$C_{19}H_{30}O$. Ber. C 83.14, H 11.02. Gef. C 83.11, H 11.36.

Ein Teil des Ketons wurde wieder in das Semicarbazon verwandelt, das nun einen Schmp. von 275° (unt. Zers.) besaß.

5.282 mg Sbst.: 14.070 mg CO_2 , 4.790 mg H_2O .

$C_{20}H_{32}ON_3$. Ber. C 72.44, H 10.04. Gef. C 72.65, H 10.15.

Auf die nicht geringe Abweichung im Schmp. des Semicarbazons, der von A. Butenandt und H. Dannenbaum¹⁾ zu 263—266° angegeben wurde, wird man kein besonderes Gewicht legen können, da es sich um

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **229**, 206 [1934].

²⁾ Helv. chim. Acta **17**, 1395 [1934].

³⁾ B. **52**, 1915 [1919].

einen Zersetzungspunkt handelt. Unser Keton ist wohl sicher mit dem Androstanon identisch.

Bemerkenswerterweise zeigte es sich auch im Hahnenkamm-Test als wirksam. Die Einheit lag bei 2—3 mg, gegenüber 0.15—0.20 mg Androsteron, wie im Laboratorium der Firma E. Merck, Darmstadt, festgestellt wurde.

An dieser Stelle bemerken wir noch, daß wir aus den Oxydationsprodukten von Ergostanol-acetat und Stigmastanol-acetat, über deren saure Anteile wir schon berichtet haben⁴⁾, dasselbe Oxy-keton isolieren konnten, das von Ruzicka und Mitarbeitern²⁾ aus Cholestanol-acetat dargestellt wurde.

Der Firma E. Merck, Darmstadt, danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

72. F. Feigl und H. Leitmeier:
Bemerkungen zur Arbeit von H. Freytag: Neuer Nachweis der
schwefligen Säure und ihrer Salze, sowie des Zinns.

[Aus d. II. Chem. Laborat. u. d. Mineralog. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1934.)

Von H. Freytag und A. Müller ist in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ festgestellt worden, daß das 2-Benzyl-pyridin ultraviolett-empfindlich ist, und daß hierbei farbige Verbindungen entstehen, über deren Zusammensetzung bisher noch nichts ausgesagt werden konnte. Später²⁾ hat H. Freytag darüber berichtet, daß eine durch Bestrahlung von 2-Benzyl-pyridin entstehende grüne Verbindung durch schweflige Säure (sowie durch Zinnchlorür) in eine rote Verbindung umgewandelt wird. Der Farbwechsel tritt auch ein, wenn man Papier mit dem grünen Photoprodukt von 2-Benzyl-pyridin imprägniert und Schwefeldioxyd dagegen strömen läßt. H. Freytag empfiehlt diese Farbreaktion zum Nachweis von Schwefel in Nicht-elektrolyten und in natürlichen Sulfiden (nach Abröstung dieser Verbindungen), sowie von Sulfiten.

H. Freytag bemerkt, daß sein Reagens „in vollkommener Weise die von F. Feigl zum Nachweis der sauren Reaktion der Röstdämpfe verwendete blaue Lackmus-Seide ersetzt“. Wir sind demgegenüber der Ansicht, daß für die Brauchbarkeit analytischer Nachweise auch die leichte Zugänglichkeit der Reagenzien maßgebend ist, und daß schwierig herstellbare Reagenzien nur dann einen praktischen Wert besitzen, wenn sie ganz besondere Vorteile gegenüber anderen Reagenzien aufweisen; für das Photoprodukt des 2-Benzyl-pyridins trifft dies jedenfalls nicht zu, denn diese Verbindung ist in reiner Form doch nur auf einem un-

¹⁾ B. **67**, 2021 [1934].

¹⁾ Naturwiss. **21**, 720 [1933].

²⁾ B. **67**, 1477 [1934].