

Abdampfen des Äthers schied sich das Iso-oestronbenzoat krystallinisch ab. Die Krystalle wurden noch einmal aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 196°.

4.948 mg Sbst.: 14.560 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.17, H 7.0. Gef. C 80.29, H 7.01.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +61°. 15.5 mg Sbst. in 2 ccm Dioxan gelöst.

Verseifung von Iso-oestron-benzoat zu Iso-oestron.

0.1 g Iso-oestron-benzoat wurde mit 15 ccm *n*-methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde angesäuert und ausgethert. Der Äther-Rückstand wurde aus Methanol krystallisiert. Schmp. 247°.

5.211 mg Sbst.: 15.260 mg CO<sub>2</sub>, 3.740 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.94, H 8.21. Gef. C 79.9, H 8.03.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +94° (14.0 mg Sbst. in 2 ccm Dioxan gelöst).

Semicarbazon des Iso-oestrone.

20 mg Iso-oestron wurden 1 Stde. mit einer Semicarbazidacetatlösung in Methanol erhitzt. Das ausgefallene Semicarbazon schmolz, aus Methanol umkrystallisiert, bei 270°.

3.970 mg Sbst.: 0.423 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 12.8. Gef. N 12.4.

### 31. Adolf Butenandt und Georg Müller: Über Pregnanolon-(3.20).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Umwandlungen benötigten wir das *n*-Pregnanolon-(3.20)(III) und das am Kohlenstoffatom 3 stereoisomere *epi*-Pregnanolon-(3.20)(IV). Wir haben diese Verbindungen auf einem 1934 aufgezeigten Wege<sup>1)</sup> durch partielle katalytische Hydrierung des Pregnandions(II) bereits vor 2 Jahren dargestellt<sup>2)</sup> und uns seither mit verschiedenartigen Abwandlungen der beiden Stoffe beschäftigt.

Hydriert man Pregnandion(II) in saurer Lösung (Äther-Eisessig) mit Platinoxid als Katalysator und unterbricht die Reaktion nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, so erhält man in einer Ausbeute von 70% das *n*-Pregnanol-(3)-on-(20)(III) vom Schmp. 142—143° (unkorr.) und einer optischen Drehung [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +101° (in Äthanol). Es liefert ein Monoacetat (Schmp. 116.5° [unkorr.], [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +86°) und ein Monoxim, das sich bei 179° zersetzt. Erwartungsgemäß läßt sich das *n*-Pregnanolon mit Digitonin fällen, jedoch ist die Komplexverbindung in Alkohol so weitgehend löslich, daß man eine quantitative Abscheidung erst aus 75-proz. Äthanol erzielen kann.

<sup>1)</sup> Butenandt u. Schmidt-Thomé, B. **67**, 1893 [1934].

<sup>2)</sup> Diplomarbeit Georg Müller, Techn. Hochschule Danzig, 1935; „Über isomere Pregnanolone-(3.20)“. Dissertat. Georg Müller, Danzig 1937.

Führt man die katalytische Hydrierung des Pregnandions(II) in neutraler Lösung (Äther-Alkohol) mit Platinschwarz durch, so verläuft die Reaktion weniger einheitlich; neben dem vorstehend beschriebenen *n*-Pregnanolon wurde in einer Ausbeute von etwa 35% das *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20)(IV) gefaßt, das mit Digitonin aus 75-proz. alkoholischer Lösung nicht gefällt wird, einen Schmp. von 148—149<sup>0</sup> (unkorr.) und eine optische Drehung  $[\alpha]_D^{19}$ : +114<sup>0</sup> (in Äthanol) zeigt. Das Monoacetat des *epi*-Pregnanolons schmilzt bei 99<sup>0</sup> (unkorr.) und zeigt eine Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +123<sup>0</sup>, sein Monoxim zersetzt sich bei 224—226<sup>0</sup> (unkorr.).

Kürzlich haben Marker und Mitarbeiter<sup>3)</sup> bei ihren systematischen Versuchen in der Pregnanreihe die vorstehend beschriebene partielle Hydrierung des Pregnandions ebenfalls durchgeführt und außerdem gezeigt, daß das *epi*-Pregnanolon-(3.20) im Schwangerenurharn vorkommt<sup>4)</sup>; die Angaben der amerikanischen Autoren stimmen mit den von uns erhobenen Befunden — bis auf geringfügige Unterschiede in einigen Schmelzpunkten — überein. Darüber hinausgehend haben wir die Konstitution und Konfiguration der beiden Pregnanolone durch einige Abwandlungen sichergestellt, die im folgenden beschrieben werden.

1) Abbau des *n*-Pregnanol-(3)-ons-(20) zum Ätiocholanol-(3)-on-(17).

*n*-Pregnanolon (III) liefert bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in einer Ausbeute von 82% das Carbinol (V), das aus Methanol mit einem Schmp. 168—171<sup>0</sup> krystallisiert und eine optische Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +16<sup>0</sup> (in Äthanol) zeigt. Bei der Sublimation im Hochvakuum spaltet das Carbinol (V) Wasser ab, und man erhält den ungesättigten Alkohol (VI) vom Schmp. 141—142<sup>0</sup> und einer optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +15<sup>0</sup> (in Äthanol), der sich in Gestalt seines Acetates an der semicyclischen Doppelbindung mit Ozon spalten läßt. Aus dem resultierenden Oxydationsgemisch wurde als Hauptprodukt (67%) das bekannte Acetat des Ätiocholanol-(3)-ons-(17) (VII) in Gestalt seines Semicarbazons<sup>5)</sup> erhalten; es krystallisierte aus Äthanol in glänzenden Blättchen, die sich um 238<sup>0</sup> (unkorr.) zersetzen. Aus einem Anteil der Ozonisierungsprodukte wurde das Ätiocholanol-acetat in Gestalt seines bisher unbekanntes Oxims vom Schmp. 188—189<sup>0</sup> gewonnen.

Durch diesen Abbau, der dem von Butenandt und Cobler<sup>5a)</sup> durchgeführten Übergang von *allo*-Pregnanolon-(3.20) in Isoandrosteron entspricht, ist die Konstitution des *n*-Pregnanolons (III) in allen Einzelheiten sichergestellt.

2) Abbau des *epi*-Pregnanol-(3)-ons-(20) zum *epi*-Ätiocholanol-(3)-on-(17).

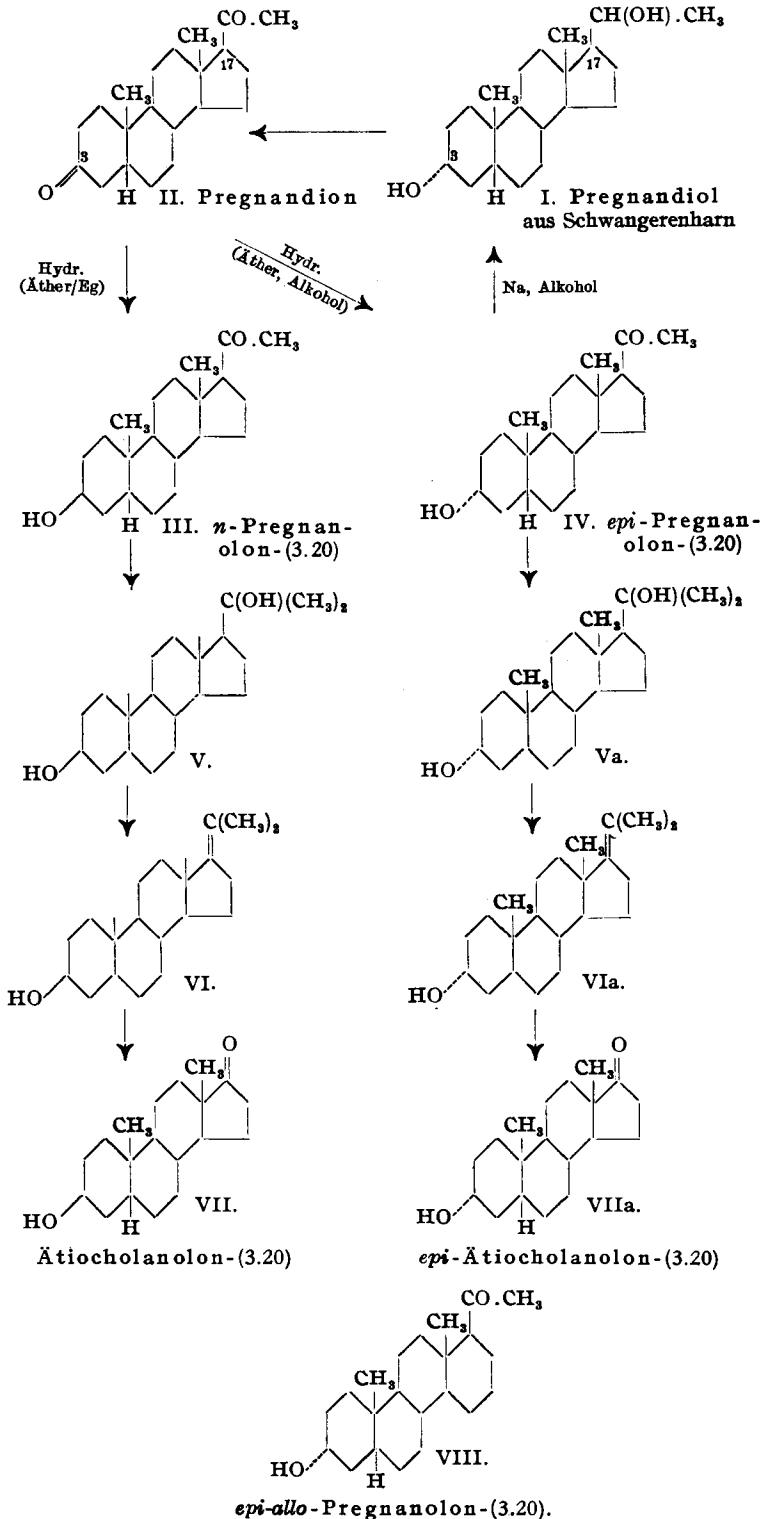
*epi*-Pregnanolon (IV) läßt sich mit Methylmagnesiumjodid leicht zum Carbinol (Va) umsetzen, das in einer Ausbeute von 90% isoliert wurde. (Schmp. 190—201<sup>0</sup> unter allmählicher Zersetzung;  $[\alpha]_D^{20}$ : +22<sup>0</sup> in Äthanol). Die Abspaltung von Wasser an der tertiären Hydroxylgruppe dieses Carbinols

<sup>3)</sup> R. E. Marker, Kamm u. Wittle, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1841 [1937].

<sup>4)</sup> R. E. Marker u. O. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1373 [1937].

<sup>5)</sup> L. Ruzicka, M. W. Goldberg, J. Meyer, H. Brüngger u. E. Eichenberger, Helv. chim. Acta **17**, 1396 [1934].

<sup>5a)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **234**, 218 [1935].



kann am besten durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid erzielt werden; diese Reaktion führt — nach anschließender alkalischer Verseifung — in einer Ausbeute von 70% zum ungesättigten Alkohol (VIa) vom Schmp. 164—165° (unkorr.) und der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{25}$ : +45° (in Äthanol). In der beim Abbau des *n*-Pregnanolons geschilderten Weise wurde der Alkohol (VIa) mit Ozon in das bekannte Acetat des *epi*-Ätiocholan-ol-(3)-ons-(17) (VIIa) übergeführt, das in einer Ausbeute von 64% als Semicarbazon<sup>5)</sup> vom Schmp. 248° (unkorr.) gefaßt wurde.

Dieser Abbau stellt auch die Formel des *epi*-Pregnanolons sicher.

### 3) Reduktion der Pregnanolone.

Behandelt man das *n*-Pregnanolon-(3.20) mit Natrium in Isopropylalkohol, so entsteht ein *n*-Pregnandiol, das aus Aceton in flachen 6-eckigen Täfelchen vom Schmp. 189—190.5° (unkorr.) und einer optischen Drehung  $[\alpha]_D^{25}$ : +44° (in Äthanol) krystallisiert; es gibt mit Digitonin eine Molekülverbindung, die sich aber nicht durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnet. Dieses *n*-Pregnandiol ist möglicherweise identisch mit dem von Marker<sup>6)</sup> beschriebenen Pregnandiol-3-( $\beta$ )-20-( $\alpha$ ) vom Schmp. 182°<sup>7)</sup>.

Eine entsprechende Reduktion des *epi*-Pregnanolons-(3.20) führt in der Hauptsache<sup>8)</sup> zu dem bekannten, im Schwangerenurin natürlich vorkommenden Pregnandiol (I), für das somit — in Übereinstimmung mit Marker<sup>6)</sup> — die schon früher vermutete *epi*-Konfiguration der Hydroxylgruppe am C<sub>3</sub> sichergestellt wurde.

### Prüfung auf physiologische Wirksamkeit.

Im Hinblick auf die interessanten Befunde von Marker<sup>6)</sup> und Mitarbeitern über die androgene Wirkung des *epi-allo*-Pregnanolons (VIII) wurden die in vorstehender Arbeit beschriebenen Oxyketone und Diole der Pregnanreihe auf ihre physiologische Wirkung im Test am Kapaun geprüft. Erwartungsgemäß<sup>10)</sup> erwiesen sich alle Verbindungen als physiologisch inaktiv: selbst eine direkte Verabreichung von  $5 \times 100 \gamma$  nach der Methodik von Fußgänger<sup>11)</sup> führte zu keinem erkennbaren Wachstumseffekt am Kapaunenkeim; Testosteron und Androsteron bewirken nach dieser Methodik mit  $5 \times 0.5 \gamma$  bzw.  $5 \times 1 \gamma$  einen Wachstumseffekt von 30% in der Fläche.

<sup>6)</sup> Marker, Klamm, Wittle, Oakwood, Lawson u. Laucius, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2291 [1937].

<sup>7)</sup> Bei den von uns durchgeführten Reduktionen in alkalischer Lösung ist jedoch mit einer Isomerisierung am C<sub>17</sub> zu rechnen, so daß die räumliche Zuordnung des *n*-Pregnandiols, Schmp. 189—190°, nicht völlig gesichert ist (vergl. Butenandt u. Mamoli, B. **68**, 1847 [1935]).

<sup>8)</sup> Die entstehenden Nebenprodukte wurden nicht abschließend untersucht.

<sup>9)</sup> Marker, Kamm u. McGrew, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 616 [1937].

<sup>10)</sup> Die stereochemischen Analoga der Ätiocholanreihe sind physiologisch nicht aktiv: Ruzicka u. Mitarbb., a. a. O.

<sup>11)</sup> Technik: H. E. Voss, Klin. Wschr. **16**, 769 [1937].

## Beschreibung der Versuche.

Partielle Hydrierung von Pregnandion(II) in saurer Lösung zum *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) (III).

50 mg Platinoxid<sup>12)</sup> wurden unter Eisessig mit Wasserstoff bis zur völligen Sättigung geschüttelt; dann wurde 1 g Pregnandion in ätherischer Lösung hinzugegeben und bis zur Aufnahme von 71 ccm Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion ist im Mittel nach 1 Stde. beendet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt aus verd. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 142—143° (unkorr.). Opt. Drehung in absol. Äthanol  $[\alpha]_D^{20}$ : +101.6°; +100.8° ( $\pm 1.4^\circ$ ).

$C_{21}H_{34}O_2$ . Ber. C 79.17, H 10.77. Gef. C 79.10, H 10.87.

Acetat: Erhitzt man *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) mit Essigsäure-anhydrid 15 Min. zum Sieden und versetzt die Reaktionslösung mit Wasser, so krystallisiert das Acetat direkt aus. Nach dem Umlösen aus verd. Äthanol liegt der Schmp. bei 116.5° (unkorr.). Opt. Drehung in absol. Äthanol:  $[\alpha]_D^{20}$ : +95.5°; +86.5° ( $\pm 1.4^\circ$ ).

$C_{22}H_{36}O_3$ . Ber. C 76.60, H 10.09. Gef. C 76.26, 76.37, H 10.12, 10.07.

Oxim: 100 mg *n*-Pregnanol-(3)-on(20) wurden mit einem großen Überschuß an Hydroxylamin-acetat in Äthanol 1½ Stdn. gekocht. Nach dem Fällen mit Wasser wurde das gebildete Oxim aus Äthanol umgelöst. Schmp. 179° (unkorr.).

$C_{21}H_{35}O_2N$ . Ber. N 4.20. Gef. N 4.24, 4.22.

Digitonid: Eine Lösung von 100 mg *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) (Schmp. 142—143°) in 10 ccm 90-proz. Äthanol wurde mit 1-proz. Digitoninlösung (400 mg Digitonin in 90-proz. Äthanol) versetzt. Das Digitonid fällt erst nach dem Verdünnen auf 75 % Äthanolgehalt. Nach 12 Stdn. wurde filtriert. Schmp. 199—208° (unkorr.). Die Fällung ist quantitativ.

Reduktion des *n*-Pregnanol-(3)-ons-(20).

75 mg *n*-Pregnanolon (Schmp. 142—143°) wurden in 20 ccm Isopropanol gelöst; in der Siedehitze wurde Natrium bis zur Sättigung eingetragen. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gefällt und mit Äther aufgenommen. Das entstandene Pregnandiol krystallisiert aus Aceton in regelmäßigen sechseckigen Tafeln vom Schmp. 189—190.5° (unkorr.). Optische Drehung in absol. Äthanol  $[\alpha]_D^{25}$ : +43.8°; +45.4° ( $\pm 4.5^\circ$ ).

$C_{21}H_{34}O_2$ . Ber. C 78.68, H 11.33. Gef. C 78.54, H 11.49.

Digitonid: 10 mg *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) (Schmp. 189—190.5°) in 5 ccm 90-proz. Äthanol wurden mit 50 mg Digitonin in 25 ccm 90-proz. Äthanol versetzt. Das Digitonid ist leicht löslich und fällt erst beim Verdünnen auf 35 % Äthanolgehalt. Nach 5 Stdn. wurde filtriert, Schmp. 195—209° (unkorr.).

Partielle Hydrierung von Pregnandion(II) in neutraler Lösung zum *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20) (IV).

1 g Platinschwarz (Willstätter) wurde unter Äther ½ Stde. mit Luft geschüttelt und anschließend mit Wasserstoff gesättigt. Es wurde 1 g Pregnandion in Äthanol hinzugegeben und bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde aus verd. Methanol krystallisiert. Aus 5 Ansätzen (4.8 g Pregnandion) wurden als schwerstlösliche Fraktion 510 mg *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) (Schmp. 142° bis 143°) abgetrennt. Anschließende Krystallisation der in der Mutterlauge

<sup>12)</sup> nach Slotta u. Blanke, Journ. prakt. Chem. (N. F.) 143, 10 [1935].

verbliebenen Anteile aus verd. Aceton ergab 300 mg *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20). Schmp. 148—149° (unkorr.). Opt. Drehung in absol. Äthanol:  $[\alpha]_D^{19}$ : +113.8°; +113.9° ( $\pm 1.2^\circ$ ).

$C_{21}H_{34}O_2$ . Ber. C 79.17, H 10.77. Gef. C 78.91, H 10.57.

Die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes (etwa 4 g) erwies sich als unscharf schmelzendes Gemisch, das sich durch Krystallisation oder Sublimation schwer trennen ließ. Durch Adsorption an Aluminiumoxyd aus Aceton-Petroläther (1:5) wurden als leicht adsorbierbare Anteile weitere 1.32 g an reinem *epi*-Pregnanolon vom Schmp. 148—149° erhalten.

Acetat: Wird *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20) mit Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, so erhält man ein Öl, das nach längerem Kühlen auf  $-10^\circ$  oder durch Animpfen krystallisiert. Aus verd. Äthanol umgelöst, stellt es glänzende Blättchen vom Schmp. 99° (unkorr.) dar. Opt. Drehung in absol. Äthanol:  $[\alpha]_D^{30}$ : +123.7°; +123.2° ( $\pm 1.2^\circ$ ).

$C_{23}H_{36}O_3$ . Ber. C 76.60, H 10.09. Gef. C 76.67, H 10.09.

Oxim: *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20) wurde in der üblichen Weise mit Hydroxylamin-acetat umgesetzt. Das Oxim wurde aus Äthanol umgelöst. Schmp. 224—226° (unkorr.).

$C_{21}H_{35}O_2N$ . Ber. N 4.20. Gef. N 4.28.

#### Reduktion des *epi*-Pregnanol-(3)-ons-(20).

85 mg *epi*-Pregnanol-(3)-on-(20) (Schmp. 147—149°) wurden in 20 ccm Isopropanol gelöst und in der Siedehitze mit Natrium bis zur Sättigung versetzt. Nach der Fällung mit Wasser wurde ausgeäthert. Es ließen sich 30 mg *epi*-Pregnan-diol-(3.20) vom Schmp. 234—235° (unkorr.) erhalten, die mit Pregnan-diol aus Schwangerenharn vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression gaben.

#### Umsetzung des *n*-Pregnanol-(3)-ons-(20) mit Methylmagnesiumjodid.

320 mg Magnesium wurden mit absol. Äther überschichtet und tropfenweise mit 2 g Methyljodid in 10 ccm Äther versetzt. Es wurden 400 mg *n*-Pregnanol-(3)-on-(20) vom Schmp. 142—143° in 20 ccm Äther gelöst und innerhalb von 10 Min. zugetropft. Der Äther wurde nach 3-stdg. Erhitzen abdestilliert und der Rückstand weitere 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade gehalten. Das Reaktionsgut wurde bei guter Außenkühlung mit Eis zersetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die ätherlöslichen Anteile wurden aus Methanol umkrystallisiert. Ausb. an Carbinol (V) 82%, Schmp. 168—171° (unkorr.). Opt. Drehung in absol. Äthanol:  $[\alpha]_D^{30}$ : +16.5°; +15.2°; ( $\pm 2.1^\circ$ ).

$C_{22}H_{38}O_2$ . Ber. C 78.96, H 11.46. Gef. C 79.32, 79.26, H 11.47, 11.23.

#### Wasserabspaltung zum ungesättigten Alkohol (VI).

Das Carbinol (V) vom Schmp. 168—171° wurde im Hochvakuum bei etwa 80° sublimiert. Das Sublimat (Schmp. 130—133°) wurde mit kaltem Aceton digeriert und rasch filtriert; dabei blieb unverändertes Ausgangsmaterial ungelöst. Das Wasserabspaltungsprodukt wurde aus verd. Aceton umkrystallisiert. Schmp. 141—142° (unkorr.). Opt. Drehung in absol. Äthanol:  $[\alpha]_D^{30}$ : +14.7°; +14.8° ( $\pm 1.8^\circ$ ).

$C_{22}H_{36}O$ . Ber. C 83.47, H 11.48. Gef. C 83.13, H 11.56.

## Oxydation des ungesättigten Alkohols (VI) zum Ätiocholanol-(3)-on-(17) (VII).

80 mg des Alkohols (VI) wurden durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid acetyliert, in 15 ccm Chloroform gelöst und 5 Min. unter Eiskühlung mit einem 5—6-proz. Ozonstrom (Gasgeschwindigkeit 10 l/Stde.) behandelt. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser überschichtet,  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht, getrocknet und eingedampft. Das Oxydationsprodukt wurde mit wenig Äthanol aufgenommen und filtriert; es blieben etwa 2 mg ungelöst (Schmp. 215—217°). Das Filtrat wurde mit einem Überschuß an Semicarbazidacetat in Äthanol gekocht. Beim vorsichtigen Wasserzusatz krystallisierte das Semicarbazon des Ätiocholanol-(3)-on-(17)-acetats aus. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol wurde es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 236—238° (unkorr.) erhalten. Ausb. 67%.

$C_{22}H_{35}O_3N_3$ . Ber. C 67.81, H 9.06, N 10.80.  
Gef. „ 67.40, 67.80, „ 9.34, 9.99, „ 10.19.

Ein Teil des Ozonisierungsproduktes wurde mit Hydroxylaminacetat in Äthanol 2 Stdn. gekocht. Durch Umlösen aus verd. Äthanol wurde das Oxim als weißes Krystall-Pulver isoliert. Ätiocholanol-(3)-on-(17)-acetat-oxim schmilzt bei 188—189° (unkorr.).

$C_{21}H_{33}O_3N$ . Ber. N 4.04. Gef. N 4.30.

Umsetzung des *epi*-Pregnanol-(3)-ons-(20) mit Methylmagnesiumjodid.

*epi*-Pregnanol-(3)-on-(20) (Schmp. 148—149°) wurde nach der beim Abbau des *n*-Pregnanolons angegebenen Vorschrift mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Das entstandene Carbinol (Va) wurde aus Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 90%, Schmp. 190—201° (unkorr.) unter Zersetzung.  $[\alpha]_D^{20}$ : +23.0°; +21.6°; ( $\pm 4.1$ )°.

$C_{22}H_{36}O_2$ . Ber. C 78.97, H 11.46. Gef. C 78.86, 79.03, H 11.38, 11.52.

## Wasserabspaltung zum ungesättigten Alkohol (VIa).

Das Carbinol (Va) wurde  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit Eisessig und anschließend noch  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 0.5-*n*. methylalkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Das Verseifungsprodukt wurde aus Methanol umgelöst: Ausb. 70%, Schmp. 164—165.5° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +45.4°; +45.7°; ( $\pm 1.2$ )°.

$C_{22}H_{36}O$ . Ber. C 83.47, H 11.48. Gef. C 83.20, H 11.47.

Oxydation mit Ozon zum *epi*-Ätiocholanol-(3)-on-(17) (VIIa).

Für den Ozon-Umsatz gelten die oben für den Abbau des *n*-Pregnanols angeführten Bedingungen. Das Oxydationsprodukt wurde mit Semicarbazidacetat umgesetzt und mit Wasser gefällt. Nach häufigem Umlösen aus Äthanol schmilzt das Semicarbazon des *epi*-Ätiocholanol-(3)-on-(17)-acetats bei 245—248° unter Zers. (unkorr.). Ausb. 64%.

$C_{22}H_{35}O_3N_3$ . Ber. C 67.81, H 9.06. Gef. C 68.07, H 9.06.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering-A.-G., Berlin, danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.