

b) Aus *epi*- Δ^4 -Androstendiol: 50 mg *epi*- Δ^4 -Androstendiol (IIb) wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Anschließend wurde die klare Lösung in 30 ccm heißes Wasser gegossen und so lange geschüttelt, bis alles Essigsäure-anhydrid hydrolysiert war. Hierbei schied sich das Acetylierungsprodukt in weißen Blättchen ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt betrug 122—123° nach 3-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: —147.4° (in Äthanol).

3.584 mg Sbst.: 10.550 mg CO₂, 3.110 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₂. Ber. C 80.14, H 9.62. Gef. C 80.28, H 9.71.

Δ^4 -Androstendiol liefert bei einer gleichartigen Behandlung mit Essigsäure-anhydrid sein Diacetat.

Verseifung des $\Delta^{3,5}$ -Androstadienol-acetats-(17).

50 mg $\Delta^{3,5}$ -Androstadienol-acetat wurden mit 15 ccm 1-n. methylalkohol. Kalilauge 30 Min. gekocht. Anschließend wurde die Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bestand aus den verfilzten weißen Nadeln des Androstadienols (III), das durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Wasserabspaltung aus Δ^5 -Androstendiol.

30 mg Δ^5 -Androstendiol (VI) wurden nach der von Burrows, Cook, Roe und Warren¹⁰⁾ für die Entwässerung von Dehydro-androsteron angegebenen Methode mit der gleichen Menge wasserfreiem Kupfersulfat behandelt. Es blieben 15 mg eines weißen Sublimates, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. des $\Delta^{3,5}$ -Androstadienols (III) zeigte und, mit diesem gemischt, keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Reduktion von $\Delta^{3,5}$ -Androstadienon.

35 mg $\Delta^{3,5}$ -Androstadienon (Darstellung nach Burrows¹⁰⁾ und Mitarbeitern) wurden in 50 ccm Isopropylalkohol gelöst und mit 2 g frisch destilliertem Aluminiumisopropylat reduziert. Die Reduktion dauerte 3 Stdn., worauf die Aufarbeitung in der üblichen Art erfolgte. Zur Reinigung wurde das Reduktionsprodukt im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 150° sublimiert und anschließend aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich als $\Delta^{3,5}$ -Androstadienol (III), Ausb. 12 mg.

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

Berichtigung.

Jahrg. 70 [1937], Heft 12, S. 2526, Mitte, lies:

