

$\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diol-(3.17).

129 mg $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diol-(3.17)-dibenzoat wurden in 20 ccm Äthanol gelöst, mit 2 ccm 2-n. Natronlauge versetzt (0.8 g Ätznatron in 2 ccm Wasser und 8 ccm absol. Äthanol) und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die Verseifungslösung wurde nach dem Erkalten in verd. Salzsäure gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus Aceton umkrystallisiert und lieferte das $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diol-(3.17) in feinen Nadeln vom Schmp. 212° (unkorr.). Der Stoff zeigt ein Absorptionsmaximum bei 270 und 280 μ . (s. Abbild. 2).

3.294 mg Subst. (bei 80° im Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 9.510 mg CO₂, 2.940 mg H₂O.

C₁₉H₂₈O₂. Ber. C 79.13, H 9.78. Gef. C 78.79, H 9.99.

Diacetat: 26 mg $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diol-(3.17) wurden mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 132° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20}$: +41° (in Alkohol). Ausb. 26 mg.

3.863 mg Subst.: 10.495 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.

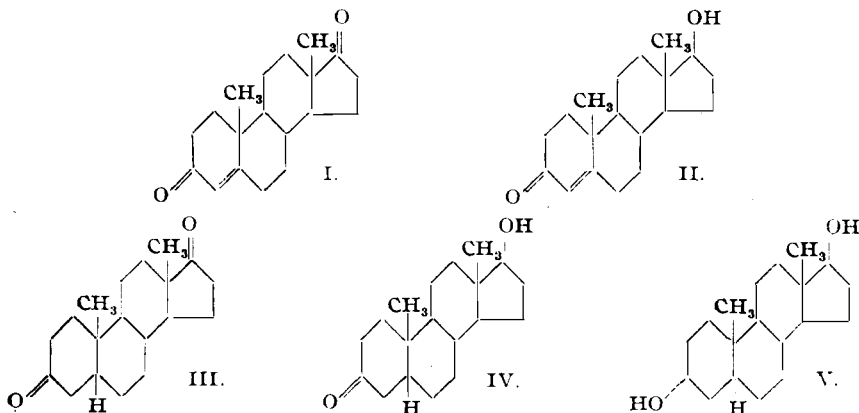
C₂₃H₃₂O₄. Ber. C 74.14, H 8.66. Gef. C 74.12, H 8.69.

217. Gerhard Schramm und Luigi Mamoli: Bemerkung zur biologischen Bildung des *epi*-Ätiocholandiols.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 11. Mai 1938.)

Butenandt und Tscherning haben aus Männerharn einen physiologisch inaktiven Begleitstoff des Androsterons isoliert¹⁾, der als *epi*-Ätiocholan-diol-(3.17) (V) erkannt werden konnte²⁾. Es wurde darauf hingewiesen, daß diese Verbindung wahrscheinlich einer reduktiven Abwandlung ungesättigter männlicher Prägungstoffe (Typus I, II) seine Entstehung



¹⁾ A. Butenandt, Nature (London) **130**, 238 [1932] (13. Aug. 1932); K. Tscherning, Ergebn. Physiol. **35**, 316 [1933].

²⁾ L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. W. Bosshard, Helv. chim. Acta **20**, 541 [1937]; A. Butenandt, K. Tscherning u. H. Dannenberg, Ztschr. physiol. Chem. **248**, 205 [1937].

verdankt. Interessanterweise haben kürzlich A. Ercoli und L. Mamoli³⁾ biochemische Reduktionen an ungesättigten männlichen Wirkstoffen durchgeführt, die zu dem gleichen *epi*-Ätiocholan-diol-(3.17) (V) bzw. zu seinen Keton-Vorstufen III und IV führten; bei der Bebrütung eines Hengsthoden-Extraktes mit Androstendion (I) wurde von ihnen das dem *epi*-Ätiocholandiol entsprechende Diketon III erhalten. Mit dem gleichen Extrakt erhielt Ercoli⁴⁾ aus Testosteron (II) neben Ätiocholan-on-(3)-ol-(17) (IV) das *epi*-Ätiocholandiol (V) selbst. Diese Umwandlungen wurden von Ercoli auf die Wirkung einer „Testis-Hydrase“ zurückgeführt, deren enzymatische Wirksamkeit an den Zustand der Sexualreife geknüpft sein soll.

Wir möchten im folgenden kurz einige Beobachtungen mitteilen, die zur Vorsicht mahnen gegenüber der Annahme eines solchen im tierischen Organismus vorkommenden spezifischen Enzyms:

1) Wir haben einen Phosphat-Extrakt aus Schweineovarien einige Tage bei 37° mit Androstendion (I) geschüttelt und dabei ebenfalls das *epi*-Ätiocholandiol (V) erhalten, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Zweifellos war aber bei diesem Versuch durch ungenügenden Zusatz von Toluol Fäulnis eingetreten. Gleichartige Versuche, die etwa 1% Toluol enthielten, zeigten keine Fäulnis, ergaben aber auch kein *epi*-Ätiocholandiol.

2) Von L. Mamoli und A. Vercellone⁵⁾ wurde bereits früher bei der Dehydrierung des Dehydro-androsterons zu Androstendion mit verarmter Hefe in sehr geringer Menge ein Beiprodukt vom Schmp. 220—225° aufgefunden. Bei der Wiederholung dieses Versuches konnten wir eine etwas größere Menge dieses Stoffes fassen und durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ebenfalls als *epi*-Ätiocholandiol (V) identifizieren. Auch in diesem Fall liegt Grund zu der Annahme vor, daß dieser Stoff durch bakterielle Infektion der Hefe aus Androstendion gebildet wurde.

Die von Ercoli benutzten und unter Mitwirkung des einen von uns im Istituto Sieroterapico Milanese hergestellten Hengsthoden-Extrakte waren keinesfalls steril. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Umwandlung des Testosterons in *epi*-Ätiocholandiol und des Androstendions in Ätiocholandion durch die in den faulenden Extrakten enthaltenen Mikroorganismen bewirkt wurde. Für die Existenz einer Hydrase des Testosterons im Hengsthoden liegt jedenfalls bisher keine ausreichende experimentelle Begründung vor.

218. Hermann Rudy und Otto Majer:

Zweikernige Alloxan-Abkömmlinge von 2,3-Diamino-pyridinen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1938.)

2-Alkylamino-3-amino-pyridine reagieren mit Alloxan in Mineralsaurer Lösung ebenso wie die *N*-Alkyl-*o*-phenylen-diamine unter Bildung von Flavinen, die sich in diesem Falle vom 8-Aza-flavin ableiten¹⁾. Wird die Kondensation ohne Mineralsäure vorgenommen, so tritt, wie wir gefunden haben, nur 1-Mol. Wasser aus, und man erhält bicyclische Ver-

³⁾ B. 71, 156 [1938].

⁴⁾ A. Ercoli, B. 71, 650 [1938].

⁵⁾ B. 71, 154 [1938].

¹⁾ H. Rudy u. O. Majer, B. 71, 1243 [1938].