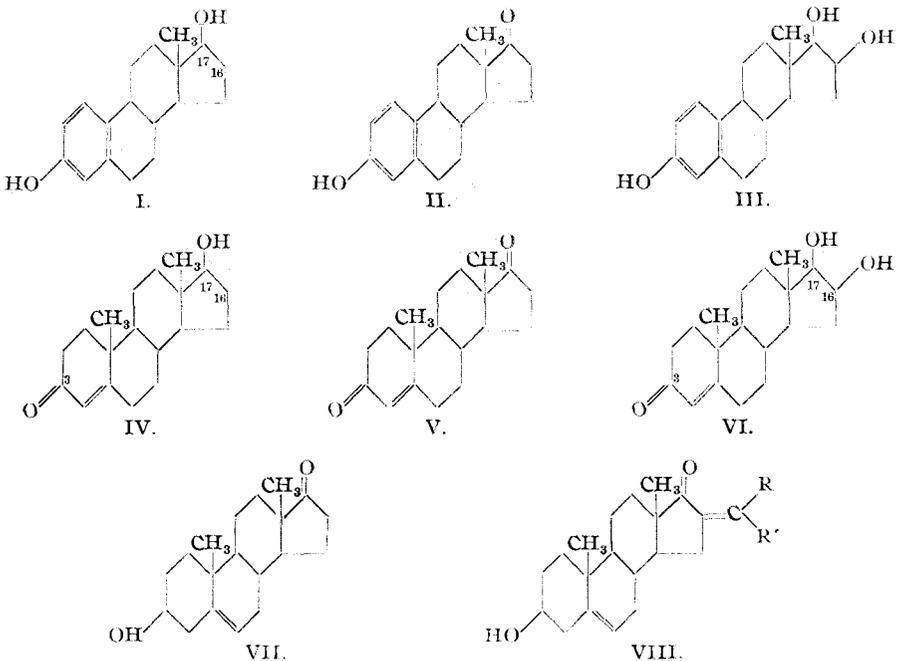


73. Adolf Butenandt, Josef Schmidt-Thomé und Thilo Weiß: Über ein 16-Oxy-testosteron.

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

(Eingegangen am 25. Januar 1939.)

Bei der Frau findet man in den Produktionsstätten des Follikelhormons (Ovarien, Placenta) drei nahe miteinander verwandte oestrogene Wirkstoffe: das Oestradiol (I), das Oestron (II) und das Oestriol (III), die qualitativ die gleichen physiologischen Wirkungen entfalten, in quantitativer Hinsicht sich hingegen je nach der verwendeten Testmethode beträchtlich voneinander unterscheiden¹⁾. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß im Organismus ein wechselseitiger Übergang zwischen den drei Wirkstofftypen erfolgt²⁾; die physiologische Bedeutung dieser Beziehungen ist noch unbekannt.



Im Gebiet der männlichen Hormone entspricht das aus Hoden isolierte Testosteron (IV) dem Oestradiol, sein ebenfalls hoch wirksames Oxydationsprodukt Androstendion (V) dem Oestron. Ein Analogon des Oestriols ist in der Androsteron-Gruppe bisher nicht beobachtet oder dargestellt worden. Im Rahmen unserer Versuche über die stoffwechselphysiologischen Beziehungen der Keimdrüsenhormone³⁾ zueinander schien uns die Kenntnis eines entsprechenden Glykols von Interesse, und wir haben daher

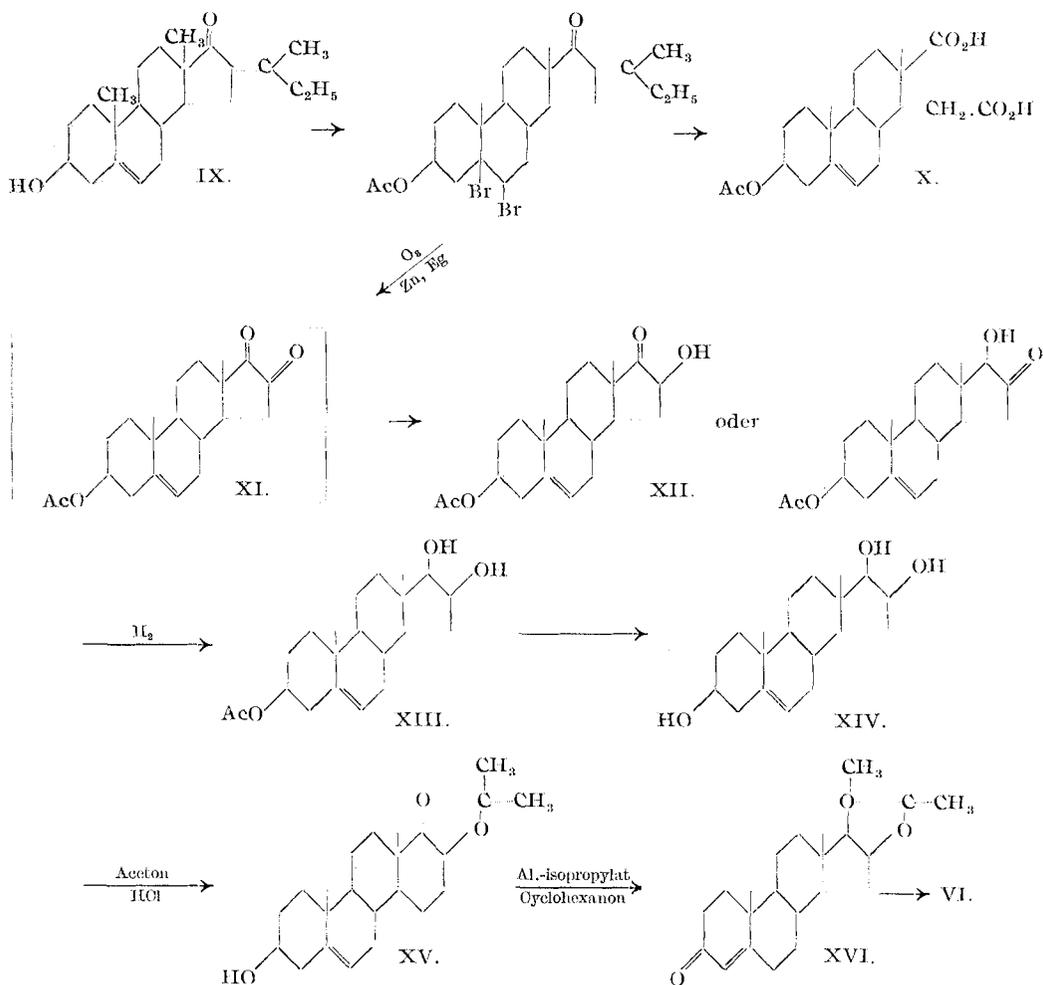
¹⁾ Zusammenfassung: J. Schmidt-Thomé, *Erg. d. Physiol.* **39**, 192 [1937]; W. W. Westerfeld, S. A. Thayer, D. W. Mac Corquodale u. E. A. Doisy, *Journ. biol. Chem.* **126**, 181, 195 [1938].

²⁾ W. W. Westerfeld u. E. A. Doisy, *Ann. intern. Med.* **11**, 267 [1937]; C. I. 348 [1938]; G. Pincus u. P. A. Zahl, *Journ. gen. Physiol.* **20**, 879 [1937]; C. **1937** II, 3337.

³⁾ vergl. *Angew. Chem.* **51**, 493 [1938].

nach Wegen zur Darstellung eines 16-Oxy-testosterons (VI) gesucht. Im folgenden beschreiben wir die Überführung des Dehydro-androsterons in ein 16-Oxy-testosteron unter Verwendung von Kondensationsreaktionen, die das Dehydro-androsteron in der 16-Stellung mit Ketonen eingeht.

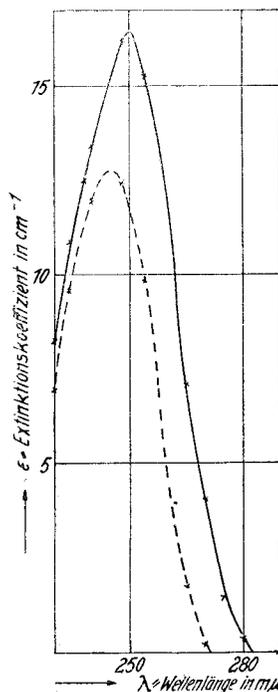
Behandelt man Dehydro-androsteron (VII) (oder sein Acetat) in ätherischer Lösung in Gegenwart von Natrium oder Natriumamid mit Ketonen (Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-propyl-keton), so findet unter Wasser-austritt eine Kondensation der Reaktionsteilnehmer zu α, β -ungesättigten Ketonen der Formel VIII statt; in ihnen ist die 17-ständige Carbonylgruppe aus sterischen Gründen nicht mit Ketonreagenzien nachweisbar. Als besonders günstig erwies sich die Umsetzung des Dehydro-androsterons mit Methyl-äthyl-keton, die in guter Ausbeute zu dem Kondensationsprodukt IX vom Schmp. 176^o führte, das ein Absorptionsmaximum bei 245 m μ (in Äther) aufweist (s. Abbild.) und für den folgenden Abbau Verwendung fand:



Das Kondensationsprodukt IX wurde nach Schutz der Hydroxylgruppe durch Acetylierung und der Δ^5 -ständigen Doppelbindung durch Addition von Brom in Chloroformlösung mit Ozon behandelt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung durch reduktive Spaltung mit Zink-Eisessig führte — neben der leicht in ihr Anhydrid überzuführenden Dicarbonsäure (X) — zu einem 3-Acetoxy-androsten-on-ol, $C_{21}H_{30}O_4$ (XII), vom Schmp. 192°. Es läßt sich zum freien Androsten-ondiol (Schmp. 197°) verseifen, das durch die Darstellung des Diacetats und des Oxims in seiner Konstitution gesichert wurde. Die Entstehung des 3-Acetoxy-androsten-on-ols (XII) findet ihre Erklärung durch eine bei der Spaltung des Ozonids mit Zink und Eisessig gleichzeitig erfolgende partielle Reduktion des intermediär auftretenden α -Diketons (XI) zum α -Oxy-keton. Die relative Lage der Oxy- und Keto-Gruppe in XII zueinander ist unsicher.

Im 3-Acetoxy-androsten-on-ol (XII) läßt sich unter Verwendung von Nickel-Katalysator nach Raney und Essigester als Lösungsmittel die Carbonylgruppe zur sekundären Alkoholgruppe hydrieren. Das auf diese Weise erhältliche 3-Acetoxy-androstendiol-(16.17) (XIII) (Schmp. 179°) wurde zum freien Androstentriol-(3.16.17) (XIV) verseift, das bei 273° bis 275° schmilzt und ein gut kristallisiertes Triacetat liefert. Das Androstentriol (XIV) geht bei der Behandlung mit Aceton und Salzsäure in ein Acetonid (XV) vom Schmp. 163—164° über; daraus ist zu folgern, daß die beiden Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 16 und 17 sich zueinander in *cis*-Stellung befinden. Durch die Acetonierung wurde zugleich ein Schutz der Glykol-Gruppe bei der anschließenden Oxydation des Androsten-triols zum 16-Oxy-testosteron erreicht: Das Acetonid (XV) des Androsten-triols geht bei der Behandlung mit Aluminium-isopropylat in Gegenwart von Cyclohexanon⁴⁾ in das Acetonid (XVI) des 16-Oxy-testosterons (Schmp. 183—184°) über, aus dem durch Spaltung mit Essigsäure in Dioxan-Lösung das freie 16-Oxy-testosteron (VI) erhalten wurde.

Das auf diesem Wege dargestellte 16-Oxy-testosteron ist in heißem Wasser gut löslich und läßt sich aus Wasser umkristallisieren; es zeigt den Schmp. 172—173° und in wäßriger Lösung ein auch für Testosteron charakteristisches Absorptionsmaximum bei 250 μ (s. Abbild.). Sein Diacetat



Absorption im Ultraviolett.
 - - - - - 16-Oxy-testosteron (VI) in Wasser.
 - - - - - Kondensationsprodukt des Dehydro-androsterons mit Methyl-äthylketon (IX) in Äther.

Extinktionskoeffizient

$$\epsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \text{ cm}^{-1}$$

M = Mol.-Gew.; c = Konzentration in g/l; d = Schichtdicke in cm.

⁴⁾ Methodik: R. V. Oppenauer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 137 [1937]; H. H. Inhoffen, W. Logemann, W. Hohlweg u. A. Serini, B. 71, 1032 [1938].

bildet feine Nadeln vom Schmp. 199⁰. Über die sterische Lage der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 17 zur benachbarten angulären Methylgruppe läßt sich nach den bisherigen Versuchen keine Aussage machen. Es ist daher unbekannt, ob sich das vorstehend beschriebene 16-Oxy-testosteron von dem natürlichen Testosteron („17-*trans*-Testosteron“ nach Ruzicka⁵⁾) oder von dem physiologisch geringer wirksamen 17-*iso*-Testosteron („17-*cis*-Testosteron“ nach Ruzicka⁵⁾) ableitet.

Physiologische Prüfung.

(Ausgeführt von Frl. D. von Dresler und Frl. U. Meinerts.)

Die physiologische Prüfung der beschriebenen 16-Oxyderivate der Androsteron-Gruppe führte zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Es kann als sicher gelten, daß die Einführung einer Hydroxylgruppe in die 16-Stellung eine sehr starke Abnahme der männlichen Hormonwirkung zur Folge hat. So ist das Androstentriol-(3.16.17) (XIV) in dem sehr empfindlichen Fußgänger-Test bei direkter Aufpinselung einer öligen Lösung auf den Hahnenkamm noch mit einer Gabe von $5 \times 100 \gamma$ wirkungslos; entsprechend negativ erwies sich die gleiche Gabe des um 2 Wasserstoffatome ärmeren Androsten-on-diols vom Schmp. 197⁰. Das 16-Oxy-testosteron (VI) bewirkt in diesem Test erst mit $5 \times 300 \gamma$ das der „Einheit“ zugeschriebene Wachstum der Kammfläche um 30%. Mit $8 \times 1 \text{ mg}$ ruft es noch keinen Wachstumseffekt an der Vesiculardrüse infantiler Rattenmännchen hervor. Es ergibt sich folgender Vergleich:

Wirkungen im Fußgänger-Test.

Δ^5 -Androsten-diol-(3.17)	$5 \times 5 \gamma$	30 % Wachstum
Δ^5 -Androsten-triol-(3.16.17)	$5 \times 100 \gamma$	unwirksam
Testosteron	$5 \times 1 \gamma$	30 % Wachstum
16-Oxy-testosteron	$5 \times 300 \gamma$	30 % Wachstum

Da die Konfiguration der neuen 16-Oxy-Derivate am C_{17} nicht gesichert ist, muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die aus der vorstehenden Tafel ersichtliche relative Abnahme der männlichen Wirksamkeit nicht nur durch die Einführung der 16-ständigen Hydroxylgruppe bedingt ist, sondern zu einem Teil auch auf einer Änderung der räumlichen Anordnung der 17-ständigen Hydroxylgruppe beruht. Erfahrungsgemäß liegt jedoch der Einfluß der Konfiguration am C_{17} auf die physiologische Wirksamkeit weit unter den hier beobachteten Wirksamkeitsabnahmen⁵⁾.

Überrascht hat das Ergebnis der Auswertung im Allen-Doisy-Test auf weibliche Hormonwirkung. Sowohl das Androsten-triol-(3.16.17) (XIV), als auch das 16-Oxy-testosteron (VI) lösen an der kastrierten weiblichen Maus Vollbrunst aus und erweisen sich als oestrogene Wirkstoffe. Aus Mangel an Material konnte die Auswertung des Androsten-triols-(3.16.17) nicht bis zur endgültigen Festlegung der „Einheit“ durchgeführt werden, jedoch ist sicher, daß die Verabreichung von $4 \times 500 \gamma$ (in wäßriger Lösung) bei 83.4% der Versuchstiere Vollbrunst auslöst. 16-Oxy-testosteron bringt mit $4 \times 500 \gamma$ in öli-ger Lösung das Schollenstadium an

⁵⁾ L. Ruzicka u. H. Kägi, Helv. chim. Acta **19**, 842 [1936], **20**, 1557 [1937].

einem Drittel der Versuchstiere hervor; da Testosteron noch mit $4 \times 500 \gamma$ unter gleichen Bedingungen ohne physiologische Wirksamkeit ist und den für 16-Oxy-testosteron ermittelten Effekt erst nach Verabfolgung von $6 \times 2 \text{ mg}$ auslöst, deuten diese Befunde darauf hin, daß im vorliegenden Fall der Eintritt einer Hydroxylgruppe in die 16-Stellung eine Erhöhung der oestrogenen Potenzen zur Folge hat.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G., Berlin, für die Unterstützung dieser Untersuchung. Die Absorptionsmessungen wurden von Hrn. Dr. Dannenberg durchgeführt.

Beschreibung der Versuche ⁶⁾.

1) Kondensation des Dehydro-androsterons mit Methyl-äthylketon.

30 g Dehydro-androsteron-acetat werden in 130 ccm Methyl-äthylketon und 100 ccm Äther gelöst und langsam zu 30 g Natrium⁷⁾ und 100 ccm Äther zulaufen gelassen, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befinden. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die vorher trübe Lösung gelb färbt und gallertartig erstarrt. Nach dem Abkühlen werden allmählich 70 ccm Eisessig und anschließend so viel Wasser hinzugefügt, daß sich das abgeschiedene Natriumacetat wieder löst. Die ätherische Schicht wird mit Wasser, Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vak. vom Lösungsmittel befreit; es hinterbleibt ein gelbes Öl, das nur schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Zur weiteren Reinigung wird es in 240 ccm Äthanol gelöst und nach Hinzufügen von 90 g Girard-Reagens T, 12 ccm Wasser und 12 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wird in 4 l Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert; die ätherische Lösung liefert nach dem Waschen, Trocknen und Eindampfen ein hellgelbes Öl, das beim Abkühlen in Blättchen krystallisiert. Rohausb. 10.1 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol und zuletzt aus Essigester umkrystallisiert und so das Kondensationsprodukt IX des unveresterten Dehydro-androsterons in prismatischen Nadeln vom Schmp. 176° erhalten. Absorptionsmaximum in Äther: 245μ , $\epsilon_{245} = 12800$ (s. Abbild.).

4.224 mg Sbst.: 12.465 mg CO_2 , 3.770 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Ber. C 80.65, H 10.01. Gef. C 80.53, H 9.99.

2) Acetylierung des Kondensationsproduktes.

10 g des vorstehend beschriebenen Kondensationsproduktes IX werden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Zur heißen Lösung läßt man so viel Wasser zufließen, daß eine Trübung entsteht. Der sich langsam ausscheidende Krystallbrei wird scharf abgesaugt und mit viel Wasser nachgewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol wurden Nadeln vom Schmp. $145\text{--}155^{\circ}$ erhalten. Ausb. 80%.

⁶⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

⁷⁾ An Stelle von Natrium ist auch Natriumamid verwendbar.

Im Schmelzpunktmikroskop sind 2 Formen zu erkennen, Blättchen vom Schmp. 148° und Nadeln vom Schmp. 156°.

4.918 mg Sbst.: 14.105 mg CO₂, 4.100 mg H₂O.

C₂₅H₃₀O₃. Ber. C 78.08, H 9.44. Gef. C 78.27, H 9.33.

3) Die Spaltung des Kondensationsproduktes mit Ozon.

7.5 g Acetat des Kondensationsproduktes IX werden in 200 ccm reinem Chloroform gelöst und langsam unter Umschütteln mit einer Lösung von 1.0 ccm Brom in 75 ccm Chloroform versetzt. Nach Entfärbung der Lösung werden nacheinander je 40 ccm der Gesamtlösung (~1 g) 7 Min. mit einem starken Ozon-Strom (~6%) behandelt. Danach wird das Chloroform durch Überleiten eines Luftstromes abgeblasen und das zurückbleibende gelbe Oxydationsprodukt durch 15 Min. langes Kochen mit je 15 ccm Eisessig und 1 g Zinkstaub gespalten. Die vom Zinkstaub abfiltrierten, mit Wasser gefällten Einzelansätze werden vereinigt und ausgeäthert.

Die ätherische Lösung (a) wird mehrmals mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen. Säuert man die gesammelten Waschwasser (b) mit Schwefelsäure an, so fällt ein weißer Niederschlag, der sich als das bei der Ozonisation zu 75% entstandene Acetat der Dicarbonsäure (X) erweist. Es schmilzt nach dem Umlösen aus Aceton-Essigester bei 251° unter Zersetzung (Sinterung ab 235°).

4.901 mg Sbst.: 12.035 mg CO₂, 3.730 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₆. Ber. C 66.64, H 7.99. Gef. C 66.98, H 8.52.

Säureanhydrid: Bei Behandlung des Dicarbonsäure-acetats mit Pyridin-Essigsäureanhydrid in der Kälte geht es in das Säureanhydrid über, das aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 186° krystallisiert.

2.198 mg Sbst.: 5.605 mg CO₂, 1.510 mg H₂O.

C₂₁H₂₈O₅. Ber. C 69.98, H 7.83. Gef. C 69.59, H 7.69.

Die ätherische Lösung (a) der Neutralanteile wird getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende gelbliche, nicht krystallisierende Öl wird mit 2 g Girard-Reagens T in alkoholischer, schwach essigsaurer Lösung 1 Stde. gekocht, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die wäßrige Schicht liefert durch Ansäuern mit 1-n. Schwefelsäure 880 mg Ketonanteile, die aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 192° erhalten werden. Nach der Analyse handelt es sich um ein 3-Acetoxy-androsten-ol-on (XII) mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.844 mg Sbst.: 2.135 mg CO₂, 0.660 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₄·H₂O. Ber. C 69.20, H 8.85. Gef. C 69.03, H 8.75.

Die Verseifung des 3-Acetoxy-androsten-ol-ons durch Erwärmen mit 4-proz. methylalkohol. Kalilauge ergibt das freie Androstenon-diol, das aus Dioxan-Wasser umgelöst, einen Schmp. von 197° zeigte.

Diacetat: Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid in der Kälte liefert das 3-Acetoxy-androsten-ol-on ein Diacetat, das aus Äthanol in Nadeln vom Schmp. 123° krystallisiert.

4.001 mg Sbst.: 10.385 mg CO₂, 2.940 mg H₂O.

C₂₃H₃₂O₅. Ber. C 71.11, H 8.30. Gef. C 70.82, H 8.22.

Oxim: Bei der Umsetzung mit Hydroxylaminacetat bildet das 3-Acetoxy-androsten-ol-on ein gut krystallisierendes Oxim, das aus verd. Alkohol in kleinen Blättchen vom Schmp. 244° (unt. Zers.) erhalten wird.

3.689 mg Sbst.: 9.440 mg CO₂, 2.820 mg H₂O. — 3.223 mg Sbst.: 0.115 ccm N (21.5°, 746 mm).

C₂₁H₃₁O₄N. Ber. C 69.78, H 8.65, N 3.88. Gef. C 69.81, H 8.55, N 4.06.

4) Hydrierung des 3-Acetoxy-androsten-on-ols (XII).

650 mg 3-Acetoxy-androsten-on-ol (XII) werden in 50 ccm Essigester gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator 4 Stdn. (bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme) hydriert. Die Lösung wird filtriert und eingedampft. Der krystalline Rückstand wird aus Methanol umgelöst und liefert 490 mg 3-Acetoxy-androstendiol-(16.17) (XIII), das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol in Blättchen vom Schmp. 179° erhalten wurde. Durch Acetylierung mit Pyridin-Eisessig in der Kälte wurden aus 40 mg Ausgangsstoff 25 mg eines aus Methanol in großen Büscheln krystallisierenden Triacetates vom Schmp. 224—226° dargestellt.

4.302 mg Sbst.: 10.960 mg CO₂, 3.220 mg H₂O.

C₂₅H₃₆O₆. Ber. C 69.42, H 8.39. Gef. C 69.51, H 8.38.

5) Verseifung des 3-Acetoxy-androstendiols-(16.17):

Androsten-triol-(3.16.17) (XIV).

450 mg 3-Acetoxy-androstendiol-(16.17) vom Schmp. 179° werden 1/2 Stde. unter Rückfluß mit 4-proz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Schon während des Kochens fällt das in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Androsten-triol-(3.16.17) (XIV) aus. Rohausb. 390 mg. Es löst sich etwas in heißem Pyridin, Eisessig und Wasser; aus Pyridin-Wasser wurde es in kleinen Nadelchen vom Schmp. 273—275° erhalten.

5.310 mg Sbst.: 14.350 mg CO₂, 4.720 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₃. Ber. C 74.45, H 9.86. Gef. C 73.75, H 9.95.

6) Kondensation des Androsten-triols-(3.16.17) mit Aceton.

385 mg Androsten-triol (XIV) werden zu 40 ccm Aceton gegeben, das 1% Salzsäure enthält. Es wird bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung wird in Wasser gegossen, nach anfänglicher Trübung krystallisiert das Acetonid (XV) aus. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und durch Umlösen aus Methanol gereinigt. Nadeln vom Schmp. 163—164°. Ausb. 350 mg.

3.492 mg Sbst.: 9.730 mg CO₂, 3.080 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₃. Ber. C 76.24, H 9.89. Gef. C 76.04, H 9.87.

7) Oxydation des Androstentriol-(3.16.17)-acetonids (XV).

350 mg Acetonid XV werden in 8 ccm Cyclohexanon gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 385 mg reinen, kurz vorher im Vak. destillierten Aluminiumisopropylats in 18 ccm Toluol. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen. Die Suspension wird ausgeäthert, der Äther mit 2-n. Salzsäure 2-mal ausgeschüttelt und mit Wasser gut nachgewaschen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Rückstand wird zur Entfernung des restlichen Cyclohexanons mit Wasserdampf destilliert; die wäßrige Lösung wird wiederum ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der krystalline Rückstand (220 mg) wird aus Methanol umgelöst. Schmp. 183—184°. Es liegt das Acetonid XVI des 16-Oxy-testosterons vor. Absorptionsmaximum in Äther: 233 m μ , $\epsilon_{233} = 17400$.

4.956 mg Sbst.: 13.825 mg CO₂, 4.150 mg H₂O.

C₂₂H₃₂O₃. Ber. C 76.70, H 9.36. Gef. C 76.12, H 9.37.

8) 16-Oxy-testosteron (VI).

200 mg des vorstehend beschriebenen Acetonids XVI werden 2 Stdn. unter Rückfluß mit 7 ccm Dioxan, 7 ccm Wasser und 7 ccm Eisessig gekocht. Danach wird die Lösung im Vak. eingedampft, nochmals mit Wasser versetzt und wieder im Vak. zur Trockne gebracht. Es hinterbleibt das 16-Oxy-testosteron (VI) als krystalliner Rückstand, der sich in viel heißem Wasser auflöst und beim Abkühlen wieder ausfällt. Es wird abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aush. 120 mg feiner Blättchen vom Schmp. 172—173°. Absorptionsmaximum: in Methanol bei 240 μ , ϵ_{240} = 16600; in Wasser bei 250 μ , ϵ_{250} = 16400 (s. Abbild.).

2.195 mg Sbst.: 6.000 mg CO₂, 1.890 mg H₂O.

C₁₉H₂₈O₃. Ber. C 74.96, H 9.27. Gef. C 74.60, H 9.64.

Acetat: 16-Oxy-testosteron liefert bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin ein Diacetat. Es krystallisiert aus Methanol in feinen Nadelchen vom Schmp. 199°.

1.586 mg Sbst.: 4.130 mg CO₂, 1.230 mg H₂O.

C₂₃H₃₂O₅. Ber. C 71.11, H 8.30. Gef. C 71.06, H 8.68.

9) Kondensation des Dehydro-androsterons mit Aceton.

Nach der unter 1) gegebenen Vorschrift läßt sich Dehydro-androsteron auch mit Aceton kondensieren. Das Kondensationsprodukt (VIII, R = R' = CH₃) bildet aus alkoholischer Lösung lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 223°.

4.948 mg Sbst.: 14.520 mg CO₂, 4.290 mg H₂O.

C₂₂H₃₂O₂. Ber. C 80.44, H 9.82. Gef. C 80.08, H 9.70.

Acetat: Das durch 10 Min. langes Kochen in Essigsäure-anhydrid erhaltene Acetat des Acetonkondensationsproduktes krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 189°.

4.591 mg Sbst.: 13.045 mg CO₂, 3.800 mg H₂O.

C₂₄H₃₄O₃. Ber. C 77.62, H 9.25. Gef. C 77.48, H 9.26.

74. Adolf Butenandt und Josef Paland: Über ein krystallisiertes Peroxyd des $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diols-(3.17).

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

(Eingegangen am 25. Januar 1939.)

Bei der weiteren Charakterisierung des von uns dargestellten $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diols-(3.17)¹⁾, das in seinen chemischen¹⁾ und photochemischen²⁾ Eigenschaften eine interessante Beziehung zu den Keimdrüsenhormonen einerseits und den Provitaminen D andererseits aufweist, fanden wir, daß es ebenso wie Ergosterin³⁾, 7-Dehydro-cholesterin⁴⁾ und

¹⁾ A. Butenandt, E. Hausmann u. J. Paland, B. **71**, 1316 [1938].

²⁾ K. Dimroth u. J. Paland, B. **72**, 187 [1939].

³⁾ A. Windaus u. H. Brunken, A. **460**, 227 [1928].

⁴⁾ Fr. Schenck, K. Buchholz u. O. Wiese, B. **69**, 2696 [1936].