

## 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  $\mu$ ,  $\epsilon_{240}$  = 16600; in Wasser bei 250  $\mu$ ,  $\epsilon_{250}$  = 16400 (s. Abbild.).

2.195 mg Sbst.: 6.000 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 1.230 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>. 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' = CH<sub>3</sub>) bildet aus alkoholischer Lösung lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 223°.

4.948 mg Sbst.: 14.520 mg CO<sub>2</sub>, 4.290 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 3.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. 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)<sup>1)</sup>, das in seinen chemischen<sup>1)</sup> und photochemischen<sup>2)</sup> Eigenschaften eine interessante Beziehung zu den Keimdrüsenhormonen einerseits und den Provitaminen D andererseits aufweist, fanden wir, daß es ebenso wie Ergosterin<sup>3)</sup>, 7-Dehydro-cholesterin<sup>4)</sup> und

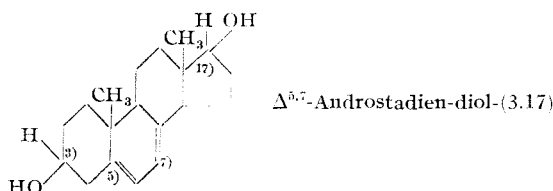
<sup>1)</sup> A. Butenandt, E. Hausmann u. J. Paland, B. **71**, 1316 [1938].

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

<sup>3)</sup> A. Windaus u. H. Brunken, A. **460**, 227 [1928].

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

$\Delta^{2,4}$ -Cholestadien<sup>5)</sup> ein gut krystallisiertes Peroxyd bildet. Bestrahlt man das Diacetat des  $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diols-(3.17) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Eosin mit Licht, so erhält man das bei 221.5<sup>0</sup> schmelzende Diacetat eines Peroxyds  $C_{19}H_{28}O_4$  mit der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{23}$ :  $-4.8^0$  (in Chloroform). Die Analyse zeigt, daß 1 Molekül Sauerstoff



aufgenommen wurde, und die Peroxyd-Struktur des Stoffes folgt aus dem Befund, daß er aus einer Kaliumjodid-Eisessig-Lösung in der Kälte die einem Atom Sauerstoff entsprechende Menge Jod in Freiheit setzt. Bei der Addition des Sauerstoffs an das konjugierte System des Androstadiendiols verschwindet die selektive Absorption im Ultraviolett.

Das Peroxyd soll im Verein mit ähnlichen Vertretern der Stereoidreihe auf physiologische Wirksamkeit geprüft werden.

### Beschreibung der Versuche.

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

301 mg  $\Delta^{5,7}$ -Androstadien-diol-(3.17)-diacetat (Schmp. 132<sup>0</sup>) wurden in 100 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit etwa 4 mg Eosin versetzt. Die Lösung wurde im offenen Gefäß 32 Stdn. mit einer 100-Watt-Nitra-Lampe bestrahlt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels schied sich das Peroxyd in großen prismatischen Krystallen vom Schmp. 212—216<sup>0</sup> aus. Durch mehrfaches Umlösen aus Chloroform-Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf den konstanten Wert 221—221.5<sup>0</sup> (unkorr.). Die Ausbeute an analysenreinem Stoff betrug 156.4 mg.

4.553 mg Sbst.: 11.435 mg  $CO_2$ , 3.340 mg  $H_2O$ .

$C_{23}H_{32}O_6$ . Ber. C 68.29, H 7.98. Gef. C 68.52, H 8.21.

Optische Drehung: 12.5 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform bei 23<sup>0</sup>,  $l = 1$  dm,  $z = -0.03^0$ ,  $[\alpha]_D^{23}$ :  $-4.8^0$ .

### Bestimmung von aktivem Sauerstoff.

15.04 mg Peroxyd wurden in 10 ccm einer kalt gesätt. Kaliumjodid-Eisessig-Lösung gelöst und in einer Schliff-flasche 24 Stdn. bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 1.03 ccm  $n/10$ -Natriumthiosulfat. Eine Kontrolle ohne Peroxyd verbrauchte unter gleichen Bedingungen 0.3 ccm Natriumthiosulfatlösung. Aus der Differenz berechnen sich 0.98 Atome aktiven Sauerstoffs für das Peroxyd.

<sup>5)</sup> E. L. Skau u. W. Bergmann, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 986 [1938]; Journ. Organ. Chem. **3**, 166 [1938]. A. Butenandt u. H. Kudbus, Ztschr. physiol. Chem. **253**, I [1938].