

102. Sexualhormone XXIII¹⁾.

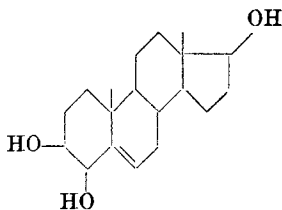
Über die Einwirkung von Selendioxyd auf Δ^5 -Androstendiol

von L. Ruzicka und Pl. A. Plattner.

(3. VI. 37.)

Im Hinblick auf die von anderer Seite²⁾ angekündigte Mitteilung über die Einwirkung von Selendioxyd auf Verbindungen der Sexualhormonreihe sehen wir uns veranlasst, unsere noch nicht abgeschlossenen Versuche auf dem gleichen Gebiete zu publizieren.

Wir untersuchten vorerst die Einwirkung von Selendioxyd auf Δ^5 -Androsten-3-trans-17-trans-diol und folgten dabei den Angaben von *Rosenheim* und *Starling*³⁾ über die Herstellung von zwei isomeren Cholesten-diolen aus Cholesterin mit Selendioxyd. Bei unseren Versuchen entstand als einziges isolierbares Reaktionsprodukt ein Triol vom Smp. 253⁰, dem wir auf Grund einer vorläufigen Untersuchung die Konstitution eines Δ^5 -3,4,17-Androsten-triols zuschreiben.



Das Triol wurde durch die Herstellung eines Triacetates vom Smp. 156—156,5⁰ charakterisiert und konnte durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid in Alkohol-Eisessig in ein gesättigtes Triol vom Smp. 260—261⁰ (Triacetat Smp. 223⁰) übergeführt werden.

Da für das von uns erhaltene Androsten-triol auch eventuell die Konstitution eines Δ^4 -3,6,17-Androsten-triols in Betracht kam, haben wir das daraus erhaltene gesättigte Triol mit 3 Mol Chromtrioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur oxydiert. Dabei entstanden in der Hauptsache saure Oxydationsprodukte, über deren Untersuchung wir demnächst berichten werden. Dieses Ergebnis macht die von uns vorläufig vorgezogene Konstitution eines 3,4,17-Androsten-triols wahrscheinlicher, da man aus dem isomeren 3,6,17-Triol nach der Hydrierung und Oxydation in der Kälte ein Triketon erhalten müsste.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ XXII. Mitt. Helv. **20**, 541 (1937).

²⁾ *Butenandt* und *Hausmann*, B. **70**, 1154 (1937).

³⁾ Soc. **1937**, 377.

Experimenteller Teil¹⁾.

Δ⁵-3, 4, 17-Androsten-triol.

937 mg *Δ⁵-Androsten-3-trans-17-trans-diol* wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 610 mg Selendioxyd in 0,3 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurden 2,5 g Natriumacetat zugegeben und kurz aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Selens wurde mit 40 cm³ gesättigter Kochsalzlösung versetzt und mit 40 cm³ Äther geschüttelt. Dabei scheidet sich der grösste Teil des schwerlöslichen Triols als schwach gefärbtes Pulver aus, das abfiltriert wurde. Es wurde in wenig Methanol gelöst und 2 Stunden mit 20 cm³ 0,1-n. methanolischer Kalilauge gekocht. Beim Versetzen mit Wasser krystallisierte das Triol in schönen Nadeln aus. Ausbeute 159 mg. Aus dem ätherlöslichen Anteil der Reaktionsprodukte erhielt man nach analoger Aufarbeitung noch eine geringe Menge des gleichen Triols. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert und schliesslich im Hochvakuum bei 180° sublimiert, wonach man einen Smp. von 250—252° erreichte (Analyse a). Das umkrystallisierte Produkt schmolz bei 253—254° (Analyse b).

a. 4,953 mg Subst. gaben 13,53 mg CO₂ und 4,42 mg H₂O

b. 4,121 mg Subst. gaben 11,22 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

$C_{19}H_{30}O_3$	Ber. C 74,45	H 9,87%
	Gef. „ 74,50; 74,26	„ 9,98; 9,67%

Triacetat. 43 mg Triol wurden in Pyridin mit Acetanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert. Das Triacetat wurde aus Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 156—156,5°. Zur Analyse wurde bei 115° 16 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

4,100 mg Subst. gaben 10,39 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O

$C_{25}H_{36}O_6$ Ber. C 69,41 H 8,39%

Gef. „ 69,13 „ 8,13%

3, 4, 17-Androstan-triol. 59 mg Platinoxid wurden in 1 cm³ Alkohol mit Wasserstoff vorreduziert. Man fügte eine Lösung von 264 mg *Δ⁵-Androsten-triol* in 12 cm³ Alkohol und 0,1 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte bei Zimmertemperatur bis die Hydrierung nach Aufnahme von 1,35 Mol H₂ zum Stillstand kam. Nun wurde der Katalysator abfiltriert und die alkoholische Lösung auf 3 cm³ eingedampft. Beim Stehen schied sich das Androstan-triol in derben Krystallen ab, die bei 259—260° schmolzen. Zur Analyse wurde das Produkt bei 185° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 260—261°.

3,939 mg Subst. gaben 10,65 mg CO₂ und 3,70 mg H₂O

$C_{19}H_{32}O_3$ Ber. C 73,96 H 10,46%

Gef. „ 73,74 „ 10,51%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Triacetat. 39 mg Triol wurden in Pyridin-Acetanhydrid unter schwachem Erwärmen acetyliert und das Reaktionsprodukt aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 222,5—223,5^o.

Zur Analyse wurde 7 Stunden bei 112^o im Vakuum getrocknet.

4,630 mg Subst. gaben 11,74 mg CO₂ und 3,70 mg H₂O

C₂₅H₃₈O₆ Ber. C 69,08 H 8,82%

Gef. „ 69,15 „ 8,94%

Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) von Dr. H. Gysel ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

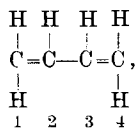
103. Lichtabsorption der R₁-R₁-systeme II.

Spektren von Ergosterin, Vitamin D₂, Dekadien-(2,8), Cholesterin und Isopren

von H. Mohler.

(3. VI. 37).

Dem C-Atom kommen sechs Elektronen zu, wovon zwei der innersten Schale (K-Schale) und vier der zweiten Schale (L-Schale) angehören. Nur die Elektronen der L-Schale beteiligen sich an einer chemischen Bindung. Eine C—C-Bindung kommt nach *E. Hückel* durch σ -Elektronen zustande; bei der C=C-Bindung sind ausserdem noch π -Elektronen beteiligt, die sich durch einen eigenartigen Quantenmechanismus auszeichnen. Ebenso wie die C—C-Bindung wird die C—H-Bindung durch σ -Elektronen hervorgerufen. Ein konjugiertes Doppelbindungssystem, beispielsweise Butadien



besitzt infolgedessen drei σ -C—C-, sechs σ -C—H- und ausserdem zwei Bindungen, die durch vier π -Elektronen zustande gekommen sind¹).

Das für die π -Bindung in Betracht kommende Elektronenpaar ist gegen äussere Einflüsse nicht abgesättigt, sondern in der Lage, mit anderen Systemen mit π -Valenz durch Resonanz in Koppelungsbeziehung zu treten. Dies ist beispielsweise bei konjugierten Systemen

¹) *E. Hückel*, Z. El. Ch. **36**, 641 (1930); Z. Phys. **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933). *J. phys. radium* **6**, 347 (1935); s. a. *G. Briegleb*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart (1937).