

so oft mit kleinen Benzolmengen nachgewaschen, bis diese keinen Rückstand mehr hinterliessen. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft, der Rückstand im Hochvakuum sublimiert, zunächst aus Äther-Pentan, dann nochmals aus wenig absolutem Äther umkrystallisiert und mit Pentan gewaschen. Es wurden 1 mg farbloser Nadeln erhalten, die bei 170—174° korr. schmolzen. Eine chromatographisch gereinigte Probe von Androsten-(4)-dion-(3,17), die nach *R. Oppenauer*¹⁾ bereitet worden war, schmolz bei 172—174° korr. Die Mischprobe gab keine Erniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt.

Laboratorium für Organ. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.

167. Über Bestandteile der Nebennierenrinde.

(22. Mitteilung²⁾)

Die Konstitution von Substanz L

von *T. Reichstein* und *K. Gätzi*.

(29. IX. 38.)

In der 6. Mitteilung³⁾ dieser Reihe wurde die Isolierung der Substanz L erwähnt, diese aber nicht weiter beschrieben. Es ist inzwischen vermerkt worden⁴⁾, dass Substanz L nach der analytischen Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften wahrscheinlich identisch ist mit „Compound G“ von *Wintersteiner* und *Pfiffner*⁵⁾. Diese Autoren geben für Compound G einen Smp. von 264° korr., eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{26} = +38^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (0,64% in 95-proz. Alkohol) und eine Bruttoformel $C_{21}H_{32-34}O_3$ an. Ihre Verbindung gab ein Mono-semicarbazon und zeigte im U. V.-Absorptionsspektrum bei 240 m μ keine Bande, wie sie einem α, β -ungesättigten Keton entspricht. Obwohl ein direkter Vergleich nicht möglich war, ist es nach diesen Angaben äusserst wahrscheinlich, dass Compound G und Substanz L identisch sind.

Isolierung von Substanz L. Bei der von uns angewandten Vortrennung der Nebennierenextrakte³⁾ durch Verteilung zwischen

¹⁾ *R. V. Oppenauer*, R. **51**, 137 (1937).

²⁾ 21. Mitteilung *T. Reichstein*, Helv. **21**, 1490 (1938).

³⁾ *T. Reichstein*, Helv. **19**, 1107 (1936).

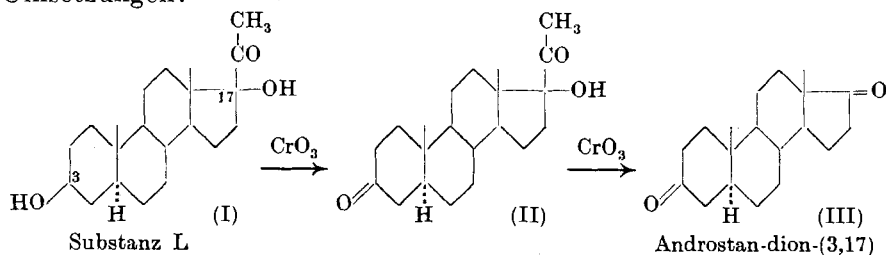
⁴⁾ „Chemie des Cortins und seiner Begleitstoffe.“ „Ergebnisse der Hormon- und Vitaminforschung“, herausgegeben von *L. Ruzicka* und *W. Stepp*, Leipzig 1938, S. 364.

⁵⁾ *O. Wintersteiner*, *J. J. Pfiffner*, J. Biol. Chem. **116**, 291 (1936).

Pentan und 30-proz. Methanol geht Substanz L praktisch vollständig in die wässrig-methylalkoholische Schicht über. Bei der anschliessenden Verteilung zwischen Äther und Wasser verbleibt sie in Äther und ist daher in den mit „Ä-Rest“ bezeichneten Fraktionen enthalten. Bei der weiteren Aufteilung dieser Fraktionen in der von uns bevorzugten Weise wird sie jedoch in verschiedenen Anteilen angereichert. Bei der Behandlung mit *Girard's* Reagens¹⁾ reagiert sie bei Zimmertemperatur nur unvollständig und wird daher teilweise in den A-Ketonen und teilweise in den B-Ketonen gefunden. Bei der Trennung mit Bernsteinsäure-anhydrid reagiert sie unter den kürzlich mitgeteilten Bedingungen²⁾ ebenfalls nur teilweise, sodass sie sowohl aus der „Oxyketon-fraktion“, besonders aber aus der Fraktion, in der die „hydroxyfreien Ketone“ angereichert sind, erhalten wird. Aus diesen verschiedenen Konzentraten liess sie sich am besten auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in siedendem Benzol gewinnen. Die vollständige Reinigung wurde durch Überführung ins Acetat erreicht, das aus Äther in Blättchen vom Smp. 190° korr. krystallisiert. Dabei wurde als Nebenprodukt ein anderes Acetat erhalten, das in Nadeln vom Smp. 181° korr. krystallisiert und dessen Formel noch nicht aufgeklärt ist.

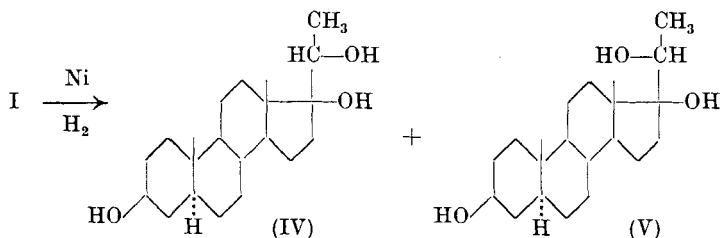
Das Acetat der Substanz L gab bei der Verbrennung Werte, die zwischen den für ein Mono- und ein Di-acetat berechneten liegen. Wegen Materialmangel wurde auf die Abklärung dieser Anomalie verzichtet. Die Verseifung des bei 190° schmelzenden Acetates gab reine Substanz L, die einen Smp. von 264—266° korr. und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{21} = +30,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,54$ in absolutem Alkohol) zeigte. Die Analyse stimmt auf die Bruttoformel $C_{21}H_{34}O_3$. Die Verbindung reduziert alkalische Silberdiamminlösung nicht und gibt im U. V.-Absorptionsspektrum bei ca. 240 m μ nicht die für α, β -ungesättigte Ketone charakteristische Bande.

Die weitere Untersuchung ergab, dass Substanz L die Konstitution (I) besitzt, wobei lediglich die Konfiguration am Kohlenstoffatom Nr. 17 unsicher ist. Dies ergibt sich aus den folgenden Umsetzungen:

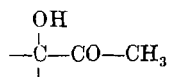


¹⁾ A. Girard, G. Sandulesco, Helv. 19, 1095 (1936). Die Trennung des „Ä-Rest“ mit *Girard's* Reagens ist in Helv. 19, 1107 (1936) beschrieben.

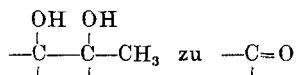
²⁾ Vgl. 20. Mitteilung, T. Reichstein, J. v. Euw, Helv. 21, 1197 (1938).



Bei der Einwirkung von Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur wird aus Substanz L ein Gemisch von 2 neutralen Stoffen erhalten, die sich leicht voneinander trennen liessen. Säuren wurden höchstens in Spuren gebildet. Der höher schmelzende Neutralteil ergab bei der Verbrennung Werte, die auf die Formel $C_{21}H_{32}O_3$ stimmen, es dürfte ihm die Konstitution (II) zukommen. Der tiefer schmelzende Anteil erwies sich als identisch mit Androstan-dion-(3,17) (III). Dieser Oxydationsverlauf ist ein Beweis dafür, dass die 3 Sauerstoffatome nur in den Stellungen 3, 17 und 20 vorhanden sein können; denn 2 müssen in der Seitenkette enthalten sein, und bei anderer Stellung müssten wenigstens teilweise Säuren resultieren. Bemerkenswert ist die relativ grosse Beständigkeit der Gruppierung



gegen Chromsäure, wenn man sie mit der Leichtigkeit vergleicht, mit der die Gruppe



abgebaut wird¹⁾. Der Abbau der letztgenannten Glykolgruppierung verläuft also nicht über die Oxyketon-Stufe, sondern es werden wahrscheinlich durch das Oxydationsmittel die 2 Wasserstoffatome der benachbarten Hydroxylgruppen gleichzeitig eliminiert und das entstandene 1,4-Radikal zerfällt nach dem von *R. Criegee*²⁾ angegebenen Schema.

Eine erwünschte Bestätigung der Formel (I) liefert das Ergebnis der Reduktion. Wird Substanz L in Alkohol mit *Raney-Nickel* unter Druck hydriert, so entsteht ein Gemisch von 2 stereoisomeren Triolen (IV) und (V), die sich über die Diacetate trennen liessen. Sie erwiesen sich als identisch mit den früher beschriebenen Substanzen J und O, für welche Formeln vom Typus (IV) und (V) bereits bewiesen wurden³⁾. Lediglich die räumliche Anordnung an den Kohlenstoffatomen 17 und 20 war damals unsicher. Das Ergebnis der Hydrierung

¹⁾ Vgl. 17. Mitteilung, *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21, 546 (1938)*.

²⁾ *B. 68, 665 (1935)*. Vgl. *O. Schmidt, B. 68, 1026 (1935)*.

³⁾ *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21, 546 (1938)*.

zeigt, dass die 3 Substanzen L, J und O an Kohlenstoffatom Nr. 17 dieselbe Konfiguration besitzen. J und O unterscheiden sich somit lediglich durch die verschiedene räumliche Lage der Hydroxylgruppe in 20-Stellung. Die Zuordnung der Konfiguration am Kohlenstoffatom Nr. 17 zur α - oder β -Reihe¹⁾ durch Abbaureaktionen dürfte mit den vorhandenen kleinen Substanzmengen schwer zu erbringen sein. Es ist geplant, gemeinsam mit *L. Ruzicka* die Bereitung von Substanz L auf synthetischem Wege aus Äthynyl-androstan-diol zu versuchen. Dies dürfte gleichzeitig der einfachste Weg sein, um eine Zuordnung der Konfiguration in 17-Stellung zu treffen.

Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel, der *Haco-Gesellschaft* Gmülden und der *N. V. Organon*, Oss, für Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Isolierung von Substanz L.

Die Fraktionen „Ä-Rest B I“ und „Ä-Rest B II“ gaben beim Stehen mit wenig Aceton Krystalle, die abgenutscht und mit Aceton und Benzol gewaschen wurden. Diese Krystalle wurden zweimal mit wenig Benzol ausgekocht. Dabei blieb ein bei 245—265° korr. schmelzendes Rohprodukt ungelöst, das für die Gewinnung von Substanz L benützt wurde. Eine Probe wurde dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden farblose scharfkantige, meist rhombisch begrenzte Krystalle erhalten, die bei 264—266° korr. schmolzen, wobei sich ein Teil in Nadeln umwandelte, die erst bei ca. 272° korr. schmolzen.

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum bei 0,02 mm und 170° Blocktemperatur sublimiert.

3,752 mg Subst. gaben 10,49 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₃ (332,47) Ber. C 75,79 H 9,74%

C₂₁H₃₄O₃ (334,48) Ber. „ 75,40 „ 10,25%

Gef. „ 76,25 „ 9,54%

Das Präparat war offenbar noch nicht ganz rein. Es zeigte keine selektive Absorption im U. V. in der Gegend von 240 m μ .

800 mg des in der 20. Mitteilung²⁾ beschriebenen aus den Fraktionen „Ä-Rest A II und III“ durch direkte Krystallisation erhaltenen hochschmelzenden Krystallgemisches wurden unter den dort beschriebenen Bedingungen mit Bernsteinsäure-anhydrid getrennt und gaben 360 mg „Oxyketone“ und 390 mg „hydroxylfreie Ketone“. Die letzteren schmolzen roh bei 195—240° korr. Sie wurden zur Reinigung in heissem Methanol gelöst, mit Benzol versetzt und auf ein kleines Volumen eingengt. Die dabei ausfallenden Krystalle wurden heiss abgenutscht und mit etwas heissem Benzol gewaschen.

¹⁾ Zur Bezeichnung vgl. 19. Mitteilung, *T. Reichstein, K. Gützi, Helv. 21*, 1185 (1938).

²⁾ *T. Reichstein, J. v. Euw, Helv. 21*, 1197 (1938).

Sie schmolzen bei 250—260° korr. Die Mutterlauge gab noch weitere Krystalle, die aber nochmals mit Benzol ausgekocht werden mussten, um auf einen Smp. von über 240° zu kommen. Im ganzen wurden aus diesen Fraktionen 70 mg so vorgereinigte rohe Substanz L erhalten.

Acetat von Substanz L und Nebenprodukt.

Die 70 mg roher Krystalle wurden in 2 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 1,5 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in frisch destilliertem Äther gelöst, mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Molekularkolben bei 0,005 mm und 150° Badtemperatur sublimiert und das Sublimat aus absolutem Äther durch Einengen umkrystallisiert. Es wurden 42 mg farblose Blättchen erhalten, die bei 188—191° korr. schmolzen. Die Mutterlauge gab nach Zusatz von Pentan noch tieferschmelzende Teile, aus denen durch nochmaliges Umkrystallisieren noch 8 mg von obiger Reinheit erhalten werden konnten. Ein weiterer Ansatz von roher Substanz L wurde genau gleich bearbeitet. Die vereinigten Mutterlauge der Acetate, die tiefer schmolzen und offenbar Gemische darstellten (insgesamt ca. 100 mg), wurden chromatographisch über 4 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) getrennt. Es wurde die mehrfach beschriebene Durchlaufmethode angewendet. Aus den ersten 9 mit je 15 cm³ Benzol-Pentan (1:1) erhaltenen Filtraten, die zusammen 40 mg Rückstand hinterliessen, wurde ein Acetat erhalten, das aus Äther in farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 181° korr. schmolzen. Dieses Nebenprodukt wird weiter unten beschrieben. Die folgenden mit je 15 cm³ absolutem Benzol erhaltenen Filtrate Nr. 10—16 gaben Krystallgemische. Die darauf mit je 15 cm³ einer Mischung von 4 Teilen absolutem Benzol und 1 Teil absolutem Äther erhaltenen Filtrate Nr. 17—19 gaben einen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus absolutem Äther noch 9 mg reiner Blättchen von L-Acetat lieferte, die bei 191—192° korr. schmolzen.

Zur Analyse wurden die bei der Chromatographie erhaltenen Blättchen vom Smp. 191 bis 192° korr. im Hochvakuum bei 0,002 mm und 150—155° Blocktemperatur sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 190—192° korr.

2,870 mg Subst. gaben 7,63 mg CO₂ und 2,42 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₆ O ₄ (376,52)	Ber. C 73,26	H 9,64%
C ₂₅ H ₃₈ O ₅ (418,55)	Ber. „ 71,74	„ 9,15%
	Gef. „ 72,50	„ 9,44%

Die gefundenen Werte liegen also zwischen den für ein¹ Mono- und ein Diacetat berechneten. Die spez. Drehung eines nicht chromatographisch, sondern durch direkte Krystallisation gereinigten

bei 189—191° korr. schmelzenden Präparates betrug: $[\alpha]_D^{21} = +14,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,482$ in Aceton). (15,05 mg Subst. zu 1,0122 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,22^\circ \pm 0,02^\circ$.) Das Acetat blieb auch bei einem bei 70° während 5 Stunden durchgeführten Acetylierungsversuch mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin völlig unverändert.

Nebenprodukt.

Das obengenannte bei der Chromatographie erhaltene Acetat vom Smp. 181° korr. krystallisierte aus Äther in langen 3-kantigen Nadeln. Sie reduzierten alkalische Silberdiamminlösung nicht. Zur Analyse wurde nochmals aus absolutem Äther durch Einengen umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 0,001 mm und 150° Blocktemperatur sublimiert. Das Produkt schmolz dann bei 182—182,5° korr. Die Mischprobe mit L-Acetat ergab eine starke Erniedrigung.

2,817 mg Subst. gaben 7,43 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O

C₂₅H₃₈O₅ (418,55) Ber. C 71,74 H 9,15%

Gef. „ 71,93 „ 9,07%

Es scheint somit das Diacetat einer Verbindung C₂₁H₃₄O₃ vorzuliegen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +19,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,934$ in Aceton) (9,457 mg Subst. zu 1,0122 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,18^\circ \pm 0,02^\circ$). Zum Nachweis der Keton-Natur diente das .

Semicarbazon. 5 mg des Acetates wurden in 0,5 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 0,1 cm³ einer Lösung versetzt, die wie folgt bereitet worden war: 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,75 g krystallisiertes Natriumacetat wurden bis zur Verflüssigung miteinander verrieben, dann wurden 5 cm³ Methanol zugegeben und nach gutem Durchmischen filtriert. Der obige Ansatz blieb 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde hierauf im Vakuum völlig vom Alkohol befreit und mit etwas Wasser versetzt. Das dabei ausfallende Krystallpulver wurde abgenutzt und mit etwas Wasser gewaschen. Es schmolz roh bei 242—245° korr. Zur Reinigung wurde in absolutem Alkohol gelöst, filtriert und stark eingengt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther gewaschen. Sie schmolzen bei 255—259° korr.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

1,329 mg Subst. gaben 0,108 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₂₈H₄₁O₅N₃ (475,62) Ber. N 8,84 Gef. N 9,03%

Es handelt sich somit um ein Mono-semicarbazon. Aus den analytischen Ergebnissen lässt sich folgern, dass voraussichtlich als Grundkörper ein Dioxy-keton C₂₁H₃₄O₃ mit 2 leicht acetylierbaren Hydroxylen vorliegt.

Verseifungsversuch. 13 mg des Acetates wurden in 4 cm³ Methanol, das 50 mg Kaliumhydroxyd gelöst enthielt, 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Kohlendioxyd behandelt und im Vakuum eingengt. Das krystallin

ausgefallene Rohprodukt wurde mit Äther gesammelt und gab aus sehr wenig absolutem Alkohol lange Prismen vom Smp. 200—211° korr. Eine völlige Reinigung wurde nicht durchgeführt. Das gesamte mit der gut getrockneten Mutterlauge vereinigte Material wurde in 1 cm³ Eisessig mit 10 mg Chromtrioxyd während 16 Stunden bei Zimmertemperatur oxydiert. Die Aufarbeitung gab höchstens Spuren von Säuren. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes war neutral. Es krystallisierte aus Äther-Pentan und schmolz bei 172—184° korr. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden schiffchenförmige Krystalle vom Smp. 179—185° korr. erhalten, deren völlige Reinigung und Identifizierung noch nicht gelang. Bei der Mischprobe mit dem bei 179° korr. schmelzenden Androstan-trion-(3,11,17)¹⁾ wurde eine starke Schmelzpunktserniedrigung erhalten.

Reine Substanz L (I) aus dem Acetat.

40 mg L-Acetat (Blättchen vom Smp. 189—191° korr.) wurden mit der Lösung von 200 mg Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Methanol 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, mit Kohlendioxyd neutralisiert (Resoreingelb als Indicator) und im Vakuum stark eingengt. Die ausgefallenen Krystalle wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie schmolzen bei 262—266° korr., wobei ein kleiner Teil sich in Nadeln umwandelte, die erst gegen 270° korr. fertig schmolzen. Das Produkt wurde im Molekularkolben bei 0,01 mm und 175° Badtemperatur sublimiert, das Sublimat in absolutem Alkohol gelöst, auf ein kleines Volumen eingengt und krystallisieren gelassen. Es wurde abgenutscht, mit wenig Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Erhalten wurden 24 mg farblose, scharfkantige Krystalle von rhomboedrischem Habitus, die bei 264—266° korr. schmolzen, wobei wiederum offenbar durch Sublimation etwas Nadeln entstanden, die erst bei 272° korr. völlig schmolzen. Die Mutterlauge gab durch Einengen noch 10 mg derselben Reinheit.

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum bei 0,001 mm und 180° Badtemperatur sublimiert.

3,940 mg Subst. gaben 10,90 mg CO ₂ und 3,64 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₃₄ O ₃ (334,48) Ber. C 75,40 H 10,25%
Gef. „ 75,44 „ 10,34%

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{21} = + 30,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,54$ in absolutem Alkohol).

(13,7 mg Subst. zu 2,530 cm³; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{21} = + 0,32 \pm 0,02^\circ$)

Oxydation von Substanz L (I) zu (II) und (III).

25 mg Substanz L wurden in 0,9 cm³ reinstem Eisessig warm gelöst, sofort abgekühlt, mit 0,8 cm³ einer 2-proz. Lösung von Chrom-

¹⁾ T. Reichstein, Helv. 19, 402 (1936); M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 20, 817 (1937).

trioxyd in Eisessig (= 16 mg CrO₃) versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die grünlichbraune Lösung wurde im Vakuum bei 30° zur Trockne gedampft, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und mehrmals mit frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Aus den alkalischen Auszügen wurden keine sauren Oxydationsprodukte erhalten. Die Ätherlösung der neutralen Oxydationsprodukte wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt. Beim Stehen schieden sich bald farblose Krystalle aus, die bei 270—272° korr. schmolzen und bei der Mischprobe mit Substanz L eine deutliche Schmelzpunkts-erniedrigung gaben. (Die Mischung schmolz bei 238—263° korr.) Die Mutterlauge gab beim Einengen noch etwas mehr desselben Produktes. Die letzten Mutterlaugen krystallisierten erst nach völligem Einengen und Zusatz von Pentan und zeigten roh einen Smp. von 82—115°.

Das hochschmelzende Oxydationsprodukt wurde zur Analyse aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden farblose Blättchen erhalten, die wie vorher bei 270—272° korr. schmolzen.

Sie wurden zur Analyse eine Stunde im Hochvakuum bei 110° und 0,001 mm getrocknet.

2,244 mg Subst. gaben 6,25 mg CO₂ und 2,00 mg H₂O
 C₂₁H₃₂O₃ (332,47) Ber. C 75,86 H 9,71%
 Gef. „ 75,95 „ 9,87%

Die tieferschmelzenden, in Äther leicht löslichen Teile wurden im Vakuum gut getrocknet und mit einer Mischung von Benzol und Pentan auf eine mit Pentan bereitete Säule von 400 mg Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) gegossen. Es wurde sechsmal mit je 2 cm³ des Benzol-Pentan-Gemisches nachgewaschen, bis das letzte Filtrat keinen Rückstand mehr hinterliess. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es wurden sofort farblose Blättchen erhalten, die bei 131—133° korr. schmolzen. Diese gaben bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Androstan-dion (III) keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Insgesamt wurden etwa 15 mg (II) und 2 mg (III) erhalten.

Reduktion von Substanz L zu Substanz J und Substanz O.

40 mg L-Acetat vom Smp. 190—192° korr. wurden in 4 cm³ Methanol gelöst und zusammen mit dem *Raney*-Nickel aus 400 mg gepulverter Nickel-Aluminium-Legierung in den Glaseinsatz eines Hochdruck-Rotierautoklaven gegeben. Nach Vertreiben der Luft wurde Wasserstoff auf 135 Atm. aufgepresst. Unter ständigem Drehen wurde 10 Stunden auf 90° erhitzt, wobei der Druck auf

170 Atm. stieg. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt über ein kleines, mit etwas Kohle bedecktes Filterchen auf dem *Willstätter*-Nagel filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wog noch 41 mg. Er wurde mit 1,2 cm³ Pyridin und 0,9 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen und eingedampft. Der verbleibende farblose Syrup wurde in etwas Pentan gelöst und verschlossen stehen gelassen. Nach einer Stunde war geringe Krystallisation eingetreten. Es wurde dekantiert und mit Pentan gewaschen. Die geringe Krystallmenge schmolz roh bei 220—250° korr. Die Mutterlaugen wurden eingengt und verschlossen langsam krystallisieren gelassen. Dabei traten 2 verschiedene Produkte auf: Kleine, kugelige Drusen, die aus dem obigen hochschmelzenden Acetat bestanden; daneben schieden sich klare, glänzende Prismen ab, die bei etwa 157—160° korr. schmolzen. Die beiden Produkte wurden nach dem Waschen mit Pentan mechanisch möglichst genau voneinander getrennt. Die nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen wurden über 0,5 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Benzol-Pentan-Filtrate lieferten besonders noch etwas von den tiefschmelzenden Anteilen. Aus dem mit Äther gewonnenen Filtrat liess sich noch etwas des hochschmelzenden Acetates gewinnen.

Das vereinigte tiefschmelzende Produkt wurde zur Reinigung in wenig absolutem Äther gelöst, die Lösung ganz eingedampft und der verbleibende Syrup rasch in Pentan gelöst. Nach kurzem Stehen war der Inhalt zu einem Brei farbloser Krystalle erstarrt, die abgutscht und mit Pentan gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 160—162° korr. und gaben mit dem genau gleichschmelzenden Diacetat der Substanz J keine Depression. Es wurden 17 mg J-Acetat erhalten.

Die vereinigten Anteile des hochschmelzenden Acetates wurden aus absolutem Äther durch Einengen umkrystallisiert und mit Pentan gewaschen. Es wurden 5 mg farbloser, doppelt zugespitzter, flacher Nadeln erhalten, die bei 250—252° korr. schmolzen. Die Mischprobe mit dem genau gleich schmelzenden Diacetat der Substanz O gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts, Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter, durchgeführt.

Laboratorium für Organ. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.