

Reines Triol (V) aus dem Diacetat. 112 mg Diacetat wurden mit einer Lösung von 100 mg Kaliumhydroxyd in 5 cm<sup>3</sup> Methanol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert, im Vakuum stark eingeeengt und 6 mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Die gewaschene und getrocknete Ätherlösung wurde stark eingeeengt, worauf sich 90 mg krystallisiertes Triol ausschieden, das bei 243—245° korr. schmolz.

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der E. T. H. Zürich (Leiter Priv. Doz. Dr. M. Furter) teils von Hrn. Dr. O. Schwarzkopf, Paris, ausgeführt.

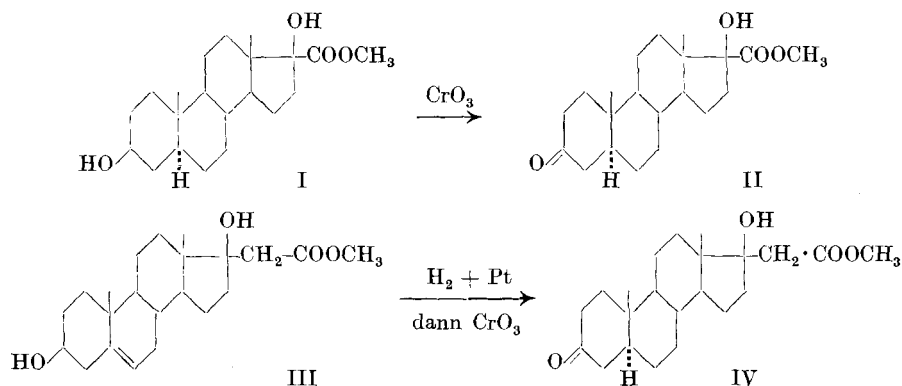
Organisch-chemisches Laboratorium der E.T.H. Zürich  
und Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

### 90. Notiz über 3-Keto-17(α)-oxy-aetio-allo-cholansäure-methylester und Androstan-ol-(17α)-on-(3)-essigsäure-(17)-methylester

von K. Gätzi.

(I. IV. 39.)

Zu Vergleichszwecken wurde der 3-Keto-17(α)-oxy-aetio-allo-cholansäure-methylester (II) sowie der Androstan-ol-(17α)-on-(3)-essigsäure-(17)-methylester (IV) benötigt.



(II) liess sich leicht aus dem 3(β),17(α)-Dioxy-aetio-allo-cholansäure-methylester (I)<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Chromsäure bei Zimmertemperatur bereiten. Der Ester (IV) wurde aus dem Δ<sup>5</sup>-3(β),17(α)-Dioxy-androsten-essigsäure-(17)-methylester (III)<sup>2)</sup> durch Hydrierung

<sup>1)</sup> K. Miescher, A. Wettstein, Helv. **22**, 112 (1939).

<sup>2)</sup> Vgl. Engl. Patent 483670 (erteilt 25. April 1938). Die eigene Herstellung wird später beschrieben.

mit Platin und anschliessende Oxydation mit Chromsäure erhalten. Beide Ester waren nicht mit dem Ester identisch, den *Ruzicka*, *Gätzi* und *Reichstein*<sup>1)</sup> durch Oxydation des Dioxy-ketons erhielten, das durch Anlagerung von Eisessig an 17-Äthynyl-androstan-diol-3( $\beta$ ),17( $\alpha$ ) mit Quecksilberoxyd und Borfluorid bereitet worden war.

Ich bin der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* für die Überlassung einer Probe von 3( $\beta$ ),17( $\alpha$ )-Dioxy-aetio-allo-cholen-(5)-säure-methylester zu grossem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Herrn Prof. *T. Reichstein* für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

### Experimenteller Teil.

#### 3-Keto-17( $\alpha$ )-oxy-aetio-allo-cholansäure-methylester (II).

50 mg 3( $\beta$ ),17( $\alpha$ )-Dioxy-aetio-allo-cholansäure-methylester (I)<sup>2)</sup> vom Smp. 213—214<sup>0</sup> korr. wurden mit 30 mg Chromsäure in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, die Ätherlösung neutral gewaschen und eingedampft. Aus Methanol-Äther wurden Blättchen vom Smp. 228—230<sup>0</sup> korr. erhalten. Der Keto-ester (II) ist schwer löslich in Äther.

#### Androstan-ol-(17 $\alpha$ )-on-(3)-essigsäure-(17)-methylester(IV).

70 mg  $\Delta^5$ -3( $\beta$ ),17( $\alpha$ )-Dioxy-androsten-17-essigsäure-methylester (III) wurden in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 40 mg vorhydriertem Platin (aus Platindioxyd) in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 15 Minuten waren 4,9 cm<sup>3</sup> Wasserstoff verbraucht worden (Ber. 4,55 cm<sup>3</sup>). Hierauf wurde die Lösung filtriert, im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Aus Äther-Pentan wurden Körner vom Smp. 179—181<sup>0</sup> korr. erhalten (3( $\beta$ ),17( $\alpha$ )-Dioxy-androstan-17-essigsäure-methylester).

40 mg dieses gesättigten Dioxy-esters wurden mit 24 mg Chromtrioxyd in 2,2 cm<sup>3</sup> Eisessig 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab nur sehr wenig saure Anteile. Aus der neutralen Ätherlösung wurden aus Äther-Pentan lange Prismen vom Smp. 119,5—120,5<sup>0</sup> korr. erhalten.

Für die Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 65<sup>0</sup> getrocknet.

3,871 mg Subst. gaben 10,34 mg CO<sub>2</sub> und 3,28 mg H<sub>2</sub>O

4,094 mg Subst. verbrauchten 3,458 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (362,50) Ber. C 72,89 H 9,46 OCH<sub>3</sub> 8,56%

Gef. „ 72,84 „ 9,48 „ 8,73%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der E. T. H. (Leitung, Priv.-Doz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt.

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> *L. Ruzicka, K. Gätzi, T. Reichstein*, *Helv.* **22**, 626 (1939).

<sup>2)</sup> *K. Miescher, A. Wettstein*, *Helv.* **22**, 112 (1939).