

5. Lorsque l'acide catalyseur est mélangé à son sel sodique, le rapport  $k/a_{\text{H}}$  reste sensiblement constant pour les différents mélanges constitués par le même acide, mais il varie de 39,1 à 33,1 suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange. Dans ce cas, les valeurs de  $k/a_{\text{H}}$  se confondent avec celles de  $k/[\text{H}^{\bullet}]$ , ce qui signifie que l'activité de l'ion  $\text{H}^{\bullet}$  déterminée par la méthode des f. é. m. devient identique à la concentration de cet ion telle qu'on peut la calculer à partir de la méthode des conductibilités électriques.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de  
l'Université.

---

## 19. Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe

32. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Drei stereoisomere Allo-pregnan-triole-(3 $\beta$ , 17, 20)

von H. Reich, M. Sutter und T. Reichstein.

(28. XII. 39.)

In einer vorläufigen Mitteilung von *Sutter, Meystre* und *Reichstein* wurde berichtet<sup>2)</sup>, dass bei der Wasserabspaltung aus Allo-pregnan-diol-(3  $\beta$ , 17  $\alpha$ )-mono-acetat (I) durch Erwärmen mit wasserfreiem Kupfersulfat im Vakuum ein Gemisch verschiedener Substanzen entsteht. Aus diesem Gemisch liess sich nur in sehr geringer Ausbeute (ca. 5%) ein krystallisierter Anteil vom Smp. 108—110° abscheiden, dessen Menge für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte. Die Hauptmenge war ein dickes Öl, das nur relativ wenig des normalen Dehydratisierungsproduktes (II) enthalten konnte, zur Hauptsache aber aus Isomeren bestand, die ihre Entstehung wahrscheinlich einer Umlagerung verdankten und nicht mehr das intakte Ringsystem der Sterine enthielten. Bei der Hydroxylierung des rohen Dehydratisierungsproduktes mit Osmium-tetroxyd nach *R. Criegee*<sup>3)</sup> wurde nämlich nur wenig eines Allo-pregnan-triols (III) erhalten, das sich als identisch mit der aus Nebennieren isolierten Substanz J erwies. Als Hauptprodukt entstand ein isomeres Triol, das nach dem Abbauresultat kein Stereoisomeres, sondern ein Strukturisomeres von (III) darstellt.

Die aus äusseren Gründen damals vorzeitig unterbrochene Untersuchung wurde inzwischen fortgesetzt. Zunächst zeigte es sich, dass die Wasserabspaltung bei (I) viel einheitlicher verläuft, wenn sie

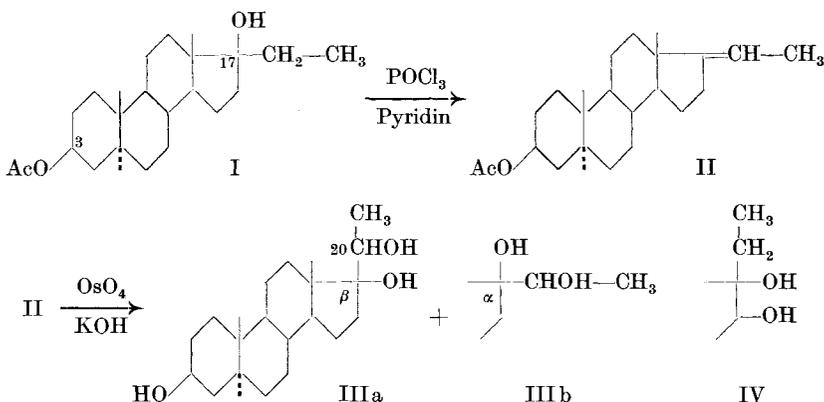
---

<sup>1)</sup> 31. Mitteilung vgl. *Helv.* **23**, 136 (1940).

<sup>2)</sup> *M. Sutter, C. Meystre, T. Reichstein*, *Helv.* **22**, 618 (1939).

<sup>3)</sup> *A.* **522**, 75 (1936).

durch Erwärmen mit Pyridin und Phosphoroxychlorid vorgenommen wird. Diese Methode ist von *Butenandt* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> für ähnliche Zwecke verschiedentlich mit Erfolg benützt worden. Die Wasserabspaltung lässt sich in diesem Fall übrigens bereits bei Zimmertemperatur durchführen. Es wird auf diesem Wege in guter Ausbeute ein krystallisierter Stoff erhalten, der einen durchaus einheitlichen Eindruck macht und dem unzweifelhaft die Struktur (II) zukommt. Er ist wahrscheinlich identisch mit den bei der Kupfersulfatmethode nur in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen Krystallen vom Smp. 108—110°, obwohl der Schmelzpunkt des neuen Präparates auf 120° gesteigert werden konnte.



Dieses Material gab nun bei der Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd<sup>2)</sup> zur Hauptsache ein Gemisch von zwei Allo-pregnantriolen, das in Form der Acetate getrennt wurde. Dabei wurde zunächst wieder das Diacetat der Substanz J erhalten, diesmal aber als Hauptprodukt. In etwas geringerer Menge, aber immer noch reichlich, wurde ferner ein bisher unbekanntes stereoisomeres Allo-pregnantriol-(3β, 17, 20) erhalten, das bei 212° schmolz und ein bei 136° schmelzendes Diacetat lieferte. Durch Oxydation mit Perjodsäure wurde es in *t*-Androsteron übergeführt, wodurch seine Konstitution entsprechend Formel (III) gesichert ist.

Über den räumlichen Bau dieser zwei isomeren Allo-pregnantriolen kann ausgesagt werden, dass sie am C-Atom No. 17 verschiedene Konfiguration besitzen müssen. Wenn also Substanz J der 17(β)-Reihe angehört, so muss das neue Triol der 17(α)-Reihe angehören und umgekehrt. Denn das Triol, das sich von Substanz J nur durch die räumliche Stellung der Hydroxylgruppe am

<sup>1)</sup> A. *Butenandt*, *J. Schmidt-Thomé*, B. **71**, 1490 (1938); A. *Butenandt*, *D. Peters*, B. **71**, 2688 (1938); A. *Butenandt*, *J. Schmidt-Thomé*, *H. Paul*, B. **72**, 1115 (1939).

<sup>2)</sup> Für die Spaltung der Osmiumester fanden wir Formaldehyd oder Ascorbinsäure viel bequemer als das von *Criegee* verwendete Sulfit.

Kohlenstoffatom No. 20 unterscheidet, ist bereits als Substanz O bekannt<sup>1)</sup>. Es ergibt sich somit die Tatsache, dass bei der Hydroxylierung eines Stoffes vom Typus (II) mit Osmiumsäure nicht ausschliesslich 17( $\beta$ )-Oxyderivate gebildet werden, wie dies früher vermutet wurde<sup>2)</sup>.

Neben den zwei oben genannten Hauptprodukten wurden bei der Reaktion noch kleine Mengen von Nebenprodukten gebildet, von denen durch Chromatographierung der Mutterlaugen in Form der Acetate die folgenden isoliert werden konnten:

Ein Triol-diacetat vom Smp. 250°, das sich mit dem Diacetat der aus Nebennieren isolierten Substanz O als identisch erwies, womit auch die Teilsynthese dieses Stoffes, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, durchgeführt ist. Die Konstitution ist bereits früher bewiesen worden<sup>1)</sup>. Weiter ein Diacetat vom Smp. 160°, das bei der Verseifung ein Triol vom Smp. 240° lieferte. Da dieses durch Chromsäure in eine Säure  $C_{21}H_{32}O_4$  übergeführt wird, dürften zwei benachbarte, ringständige Hydroxyle vorliegen, von denen eines tertiär ist. Das Triol könnte somit die Formel (IV) besitzen. Es verdankt seine Entstehung möglicherweise einer geringen Verunreinigung von (II) durch einen Stoff mit ringständig gelegener Doppelbindung. Schliesslich wurde noch ein weiteres Acetat erhalten, das bei 210° schmolz und dessen Analysenwerte auf die Formel  $C_{23}H_{34}O_3$  passten. Es lieferte bei der Verseifung ein Triol vom Smp. 198°. Die Oxydation des letzteren mit Chromsäure gab ein Neutralprodukt, dessen Analysenwerte zwar gut auf eine Formel  $C_{19}H_{28}O_2$  stimmten, das aber bei 230° korr. schmolz, also nicht mit Androstan-dion identisch sein kann, da dieses 100° tiefer schmilzt. Trotz eifrigen Suchens konnte das vierte isomere Allo-pregnan-triol-(3 $\beta$ , 17, 20) nicht aufgefunden werden.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei der Hydroxylierung von 3-Acetoxy-allo-pregnen-(17) (II) mit Osmium-tetroxyd und anschliessender alkalischer Verseifung entstehen zur Hauptsache zwei stereoisomere Allo-pregnan-triole-(3 $\beta$ , 17, 20), die sich zum mindesten in der Konfiguration an  $C_{17}$  voneinander unterscheiden. Die beiden anderen theoretisch möglichen Stereoisomeren entstehen höchstens nur in Spuren, eines davon (Substanz O) konnte in kleiner Menge gefasst werden.

Wir danken Herrn Professor *H. Rupe* für die Erlaubnis zur Benützung seines Präzisionspolarimeters, ferner der *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel, der *Haco-Gesellschaft*, Gümliigen, und der *N. V. Organon*, Oss, für die Unterstützung dieser Arbeit.

1) *T. Reichstein, K. Gölzi, Helv. 21, 1497 (1938).*

2) *M. Sutter, C. Meystre, T. Reichstein, Helv. 22, 618 (1939).*

**Experimenteller Teil.**

**3( $\beta$ )-Acetoxy-allo-pregnen-(17).**

10,5 g Allo-pregnan-diol-(3  $\beta$ , 17  $\alpha$ )-mono-acetat<sup>1)</sup> wurden mit 44 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin und 4,4 cm<sup>3</sup> Phosphoroxchlorid  $\frac{3}{4}$  Stunden im Ölbad von 135° gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde dann in eine Mischung von 176 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und Eis gegossen und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wog 9,5 g und wurde aus 100 cm<sup>3</sup> Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 5,1 g farblose, feine Nadeln vom Smp. 114—117° erhalten. Die Mutterlauge lieferte beim Einengen im Vakuum noch 1,34 g weniger reine Krystalle vom Smp. 104° bis 112°. Aus den verbleibenden, öligen Mutterlauen liessen sich durch Chromatographie noch merkliche Mengen desselben Produktes gewinnen. Es wird bereits mit Pentan, leichter mit Benzol-Pentan (1:4) eluiert. Das 3( $\beta$ )-Acetoxy-pregnen-(17) ist ausser in Alkohol und Methanol in den üblichen organischen Mitteln, sogar in Pentan, leicht löslich. Eine Probe wurde im Hochvakuum bei 110—120° Badtemperatur sublimiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol lag der Schmelzpunkt bei 120—121,5°. Zur Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

4,361 mg Subst. gaben 12,825 mg CO<sub>2</sub> und 4,010 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (344,52) Ber. C 80,18 H 10,53%

Gef. „ 80,25 „ 10,29%

**3( $\beta$ )-Oxy-allo-pregnen-(17).** 500 mg Acetat wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge vermischt 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit Kohlendioxyd neutralisiert und im Vakuum stark eingengt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wog 463 mg und schmolz bei 132—136°. Eine Probe wurde aus Methanol umkrystallisiert und lieferte feine Nadeln vom Smp. 136—137°.

**Hydroxylierung von 3( $\beta$ )-Acetoxy-allo-pregnen-(17) mit Osmium-tetroxyd.**

4,9 g 3( $\beta$ )-Acetoxy-allo-pregnen-(17) vom Smp. 114—117° wurden in 92 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und mit einer Lösung von 4 g OsO<sub>4</sub> in 23 cm<sup>3</sup> absoluten Äther versetzt. Die Mischung blieb 3  $\frac{1}{2}$  Tage bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann eingengt und zum Schluss im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol aufgenommen, die Lösung nach Zugabe von 25 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und 20 cm<sup>3</sup> Formaldehydlösung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschliessend eine halbe Stunde ge-

<sup>1)</sup> M. Sutter, C. Meystre, T. Reichstein, Helv. 22, 618 (1939).

kocht. Dann wurde der schwarze Niederschlag abfiltriert und gut mit Alkohol ausgewaschen. In das mit etwas Wasser verdünnte, noch dunkel gefärbte Filtrat wurde Kohlendioxyd eingeleitet, die Lösung im Vakuum stark eingengt und der Rückstand mit viel Essigester und schliesslich mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, im Vakuum eingedampft und gut getrocknet. Es wurden 4,7 g Rohprodukt erhalten. Dies wurde zur Acetylierung mit 20 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin und 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschliessend noch 1 Stunde auf 60° erwärmt. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und stark eingengt. Durch Zusatz von Pentan wurden Krystalle erhalten, die abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurden. Sie wogen etwa 2 g und wurden im Molekularkolben in 2 Portionen bei 0,03—0,05 mm und 170° Badtemperatur sublimiert. Es hinterblieb nur wenig brauner Rückstand. Das Sublimat lieferte beim Umkrystallisieren aus Äther-Pentan zunächst reines J-Diacetat (Smp. 159—161°), dann einen bei 134—137° schmelzenden Stoff, schliesslich wieder etwas J-Diacetat und zuletzt ein Gemisch von J-Diacetat und dem in kleinen Nadelbüscheln krystallisierenden, tiefer schmelzenden Stoff, das grösstenteils durch Aussuchen getrennt werden konnte. Die Nadelbüschel wurden nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert und zeigten dann einen Schmelzpunkt von 135—136° (s. unter „Neues Triol“ weiter unten).

Die nicht krystallisierten Mutterlaugen wurden ebenfalls im Hochvakuum sublimiert. Bis etwa 135° ging ein dünnflüssiges Öl über, das abgetrennt und nicht weiter untersucht wurde. Die Hauptmenge destillierte bei 0,02 mm und 170—200° als dickes, farbloses Harz. Dieses wurde aus Äther-Pentan umkrystallisiert und lieferte zunächst wieder J-Diacetat vom Smp. 158—161,5° und die oben beschriebene Substanz vom Smp. 130—136°. Aus den Mutterlaugen krystallisierten Gemische, die bei etwa 170—222° schmolzen (A). Diese wurden chromatographisch getrennt, ebenso die obigen Mutterlaugen (B).

#### Chromatographie der bei 170—222° schmelzenden Anteile (A).

Die 535 mg Substanz wurden in Benzol gelöst, mit der 9-fachen Menge Pentan versetzt und über eine mit Pentan bereitete Säule von 16 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) filtriert. Es wurde mit den in der Tabelle genannten Lösungsmitteln nachgewaschen. Jede Fraktion wurde für sich aus Äther-Pentan umkrystallisiert und die Krystalle mit Pentan gewaschen.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Schmelzpunkt des Filtratrückstandes nach einmaligem Umkrystallisieren
1)	40 cm <sup>3</sup> Benzol-Pentan 1:9	Spuren
2)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:4	sehr wenig Öl
3)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 3:7	155—161°
4)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 2:3	159—161°
5)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	159—161°
6)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	140—143°
7)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	154—155°
8)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	137—139,5°
9)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	135—138°
10)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	135,5—141°
11)	100 cm <sup>3</sup> „ „ etwa 1:1	134—137° und 160—162°
12)	100 cm <sup>3</sup> „ „ „ 1:1	157,5—162°
13)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 3:1	157—161°
14)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 3:1	158,5—161° und ca. 180—243°
15)	100 cm <sup>3</sup> Benzol	154—164° und Substanz O
16)	100 cm <sup>3</sup> „	151—231° und 160—162°
17)	100 cm <sup>3</sup> „	153—254°
18)	100 cm <sup>3</sup> „	156—229°
19)	100 cm <sup>3</sup> „	151—230°
20)	40 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther 9:1	157—231°
21)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 9:1	237—250°
22)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 4:1	153—185°
23)	40 cm <sup>3</sup> „ „ 1:1	176—190°
24)	40 cm <sup>3</sup> Äther	134—156°
25)	40 cm <sup>3</sup> Aceton	162—194°

Die Fraktionen 3—5 wurden aus Äther-Pentan umkrystallisiert und gaben Krystalle vom Smp. 160—161°, die mit dem gleich schmelzenden Diacetat von Substanz J jedoch eine starke Schmelzpunkterniedrigung ergaben (vgl. weiter unten „Erstes Nebenprodukt“).

Die Fraktionen 8—11 wurden aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es resultierten zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 132° bis 137°, die identisch waren mit dem oben beschriebenen rein bei 135—136° schmelzenden Stoff.

Die Fraktionen 12—14 (die letzte durch Aussuchen getrennt!) gaben nur Diacetat von Substanz J.

Die Fraktionen 16—21 wurden wiederholt aus Äther-Pentan und Äther umkrystallisiert. Auf diese Weise, schliesslich auch durch Aussammeln, konnte reines J-Diacetat isoliert werden. Die höher schmelzenden Anteile lieferten Krystalle in Form kleiner weisser Drusen, die einen Schmelzpunkt von 250—251° korr. zeigten (Diacetat von Substanz O. Siehe weiter unten!).

Die Fraktionen 22—25 waren in Äther schwer löslich. Sie wurden aus Aceton-Äther umkrystallisiert und gaben Krystallgemische, die bei 169—194° schmolzen und nicht weiter untersucht wurden.

### Chromatographie der öligen Mutterlaugen (B).

Die oben genannten öligen Mutterlaugen (1,76 g Substanz) wurden ganz analog über eine Säule von 53 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert. Zum Eluieren wurden jedesmal 100 cm<sup>3</sup> der in der Tabelle genannten Lösungsmittel verwendet. Jede Fraktion wurde für sich aus Äther-Pentan umkrystallisiert und die Krystalle mit Pentan gewaschen.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Aussehen resp. Schmelzpunkt des Filtratrückstandes nach einmaligem Umkrystallisieren
1)	Benzol-Pentan 1 : 9	Öl
2)	„ „ 1 : 9	Öl
3)	„ „ 1 : 9	Krystalle, leicht löslich in Pentan
4)–9)	„ „ 1 : 9	Öl
10)	„ „ 1 : 4	200—208°
11)	„ „ 1 : 4	200—210°
12)	„ „ 3 : 7	200—209°
13)	„ „ 2 : 3	182—209°
14)	„ „ 1 : 1	156—161°
15)	„ „ 1 : 1	159—161°
16)	„ „ ca. 3 : 1	150—161° und 134—146°
17)	Benzol	158—161°
18)	„	158—161°
19)	„	159—161° und ca. 200—244°
20)	„	J-Diacetat und 233—254°
21)	„	155—161°
22)	„	140—235°
23)	Benzol-Äther 4 : 1	J-Diacetat und ca. 185—245°
24)	„ „ 1 : 1	J-Diacetat und 173—240°
25)	Äther	184—204°, schwer löslich in Äther
26)	„	200—204°, „ „ „ „
27)	Aceton	196—203°, „ „ „ „
28)	„	sehr wenig, nur teilweise krystallisiert

Die Fraktion 3 wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert und gab Krystalle vom Smp. 113—116°, die sich als unverändertes Ausgangsmaterial (II) erwiesen.

Die Fraktionen 10—13 wurden zusammen aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es wurden feine Nadeln vom Smp. 207—209° erhalten. (Vgl. unten „Zweites Nebenprodukt“.)

Die Fraktionen 14—16 wurden aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren nach Schmelzpunkt (160° bis 161°) und Mischschmelzpunkt identisch mit denen aus den Fraktionen 3—5 der ersten Chromatographie (erstes Nebenprodukt).

Die Fraktionen 17 und 18 gaben reines Diacetat von Substanz J.

Die Fraktionen 19—24 wurden wiederholt aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Zwischendurch wurde nach Möglichkeit durch mechanisches Aussuchen getrennt. Es konnten schliesslich Krystalle vom Smp. 160—164° (Diacetat von Substanz J) und solche vom Schmelzpunkt etwa 240—250° isoliert werden. Letztere lieferten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Waschen mit Äther-Pentan feine Nadeln vom Smp. 250—251° korr. (Diacetat von Substanz O.)<sup>1</sup>

Insgesamt wurden bei diesem Versuch die folgenden Ausbeuten erhalten: Diacetat von Substanz J ca. 2 g; Isomeres vom Smp. 135°—136° 0,85 g; Diacetat vom Smp. 160—161° (erstes Nebenprodukt) 135 mg; Diacetat von Substanz O ca. 15—20 mg; zweites Nebenprodukt vom Smp. 207—209° ebenfalls ca. 15—20 mg.

#### Neues Allo-pregnan-triol-(3 $\beta$ , 17, 20).

Das weiter oben beschriebene, aus Äther-Pentan in feinen Nadeln krystallisierende Diacetat vom Smp. 135—136° korr. wurde zur Analyse 1 Stunde im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Die spezifische Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = -18,2^0 \pm 1^0$ ;  $[\alpha]_{5461}^{21} = -21,75^0 \pm 1^0$  ( $c = 2,805$  in Aceton; 23,4 mg Substanz zu 1,0125 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = -0,51^0 \pm 0,02^0$ ;  $\alpha_{5461}^{21} = -0,61^0 \pm 0,02^0$ .)

4,934 mg Subst. gaben 13,055 mg CO<sub>2</sub> und 4,350 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%  
Gef. „ 71,44 „ 9,77%

Freies Triol. 100 mg Diacetat wurden mit 1,6 cm<sup>3</sup> 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge 15 Minuten gekocht. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde Kohlendioxyd eingeleitet, im Vakuum stark eingengt und die in Form von feinen Nadeln abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt erreichte 212—214° nach vorherigem Sintern ab etwa 205° und die Ausbeute 86,2 mg. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 202—215°. Die spezifische Drehung betrug nach 1-stündigem Trocknen bei 0,01 mm und 100°:  $[\alpha]_D^{21} = -16,7^0 \pm 2^0$ ;  $[\alpha]_{5461}^{21} = -18,7^0 \pm 2^0$

( $c = 1,555$  in absolutem Alkohol; 15,5 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = -0,26^0 \pm 0,03^0$ ;  $\alpha_{5461}^{21} = -0,29^0 \pm 0,03^0$ .)

Abbau mit Perjodsäure. 20 mg Triol vom Smp. 212—214° wurden in 1 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst. Dann wurde eine Lösung von 30 mg Perjodsäure (2,4-fache Menge) in 0,4 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und mit 1,5 cm<sup>3</sup> Methanol nachgespült. Die Mischung blieb 17 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde mit 10 Tropfen Sodalösung versetzt, im Vakuum stark eingeengt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde neutral gewaschen, getrocknet und stark eingeengt. Nach Zusatz von Pentan und Animpfen mit *t*-Androsteron erfolgte Krystallisation. Die mit Pentan gewaschenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 169—174°. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser schmolzen sie bei 172,5—174° und gaben mit authentischem *t*-Androsteron keine Schmelzpunkt-Erniedrigung.

#### Diacetat der Substanz O.

Das aus beiden Chromatographierungen erhaltene Diacetat vom Smp. 250° korr. wurde im Hochvakuum sublimiert und aus Äther durch Einengen umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 250—251° korr. und gaben bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Diacetat von Substanz O aus Nebenrienen keine Schmelzpunkt-Erniedrigung. Zur Analyse wurde 1 Stunde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,455 mg Subst. gaben 11,625 mg CO<sub>2</sub> und 3,810 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%  
 Gef. „ 71,17 „ 9,57%

#### Erstes Nebenprodukt (Diacetat vom Smp. 160°).

Das aus den ersten Eluaten der beiden Chromatographierungen erhaltene Nebenprodukt vom Smp. 160° wurde zusammen aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war unverändert 160° bis 161° korr. Die Mischprobe mit dem gleich hoch schmelzenden Diacetat von J gab eine starke Schmelzpunkt-Erniedrigung. Die spezifische Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{20,5} = -60,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{5461}^{20,5} = -74,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 2,054$  in Aceton; 20,8 mg Subst. zu 1,0125 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20,5} = -1,25^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$ ;

$$\alpha_{5461}^{20,5} = -1,53^{\circ} \pm 0,03^{\circ}.$$

Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 0,02 mm und 100° getrocknet.

5,305 mg Subst. gaben 13,845 mg CO<sub>2</sub> und 4,530 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%  
 Gef. „ 71,18 „ 9,56%

Freies Triol. 61,5 mg Diacetat wurden mit 1 cm<sup>3</sup> 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge 15 Minuten gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben („Neues Allo-pregnan-triol“). Es wurden 47,8 mg Krystalle in Form von Prismen erhalten, die bei 240—241° schmolzen. Nach Umfällen aus Alkohol-Wasser zeigten sie einen

Schmelzpunkt von 234—240°. Die spezifische Drehung betrug nach 1-stündigem Trocknen bei 0,02 mm und 100°:  $[\alpha]_D^{21} = -28,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{5461}^{21} = -32,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$

( $c = 2,001$  in absolutem Alkohol; 20,0 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = -0,57^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$ ;  $\alpha_{5461}^{21} = -0,65^{\circ} \pm 0,06^{\circ}$ ).

Abbau mit Perjodsäure. 20,3 mg Triol wurden mit 2,5 cm<sup>3</sup> Methanol und einer Lösung von 45,3 mg Perjodsäure in 0,2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Im Verlaufe von 46 Stunden, währenddem die Mischung bei Zimmertemperatur stehen blieb, wurden noch 5 cm<sup>3</sup> Methanol zugegeben. Dann wurde nach Zugabe von 10 Tropfen Soda-lösung im Vakuum stark eingengt, der Rückstand mit Äther auf-genommen, die Ätherlösung neutral gewaschen, eingengt und mit Pentan versetzt. Auch beim Animpfen mit *t*-Androsteron trat keine Krystallisation ein.

Abbau mit Chromsäure. Ca. 20 mg Triol wurden in 0,3 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 0,9 cm<sup>3</sup> 2-proz. Chromsäurelösung versetzt. Es trat eine geringe braune Fällung auf. Am nächsten Tage wurde die klare, braune Lösung bei 25—30° im Vakuum zur Trockne ge-dampft, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, dann mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Es wurden nur Spuren von Neutralstoff erhalten. Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure kongosauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde die Lösung ab-gedampft. Es hinterblieben 16,8 mg Rohprodukt vom Smp. 185° bis 193°, das aus Äther-Pentan umkrystallisiert wurde und dann bei 195—197° schmolz. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 0,004 mm und 100° getrocknet.

4,764 mg Subst. gaben 12,590 mg CO<sub>2</sub> und 3,940 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (348,47) Ber. C 72,38 H 9,26%

Gef. „ 72,12 „ 9,26%

#### Zweites Nebenprodukt.

Die bei der Chromatographie (B) erhaltenen feinen Nadeln vom Smp. 207—209° wurden zur Analyse nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert und 1 Stunde bei 0,02 mm und 100° getrocknet.

4,700 mg Subst. gaben 13,285 mg CO<sub>2</sub> und 4,020 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (358,50) Ber. C 77,05 H 9,56%

Gef. „ 77,09 „ 9,57%

Verseifung des Mono-acetates. 14,3 mg Substanz vom Smp. 203—208° wurden mit 1 cm<sup>3</sup> 5-proz. methylalkoholischer Kali-lauge 15 Minuten gekocht. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde Kohlendioxyd eingeleitet, das Methanol im Vakuum entfernt und der

ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das Verseifungsprodukt betrug 12,6 mg und krystallisierte in Nadeln, die einen rohen Schmelzpunkt von 197—199° zeigten.

Abbau mit Chromsäure. 12,6 mg Verseifungsprodukt wurden in 0,2 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 0,56 cm<sup>3</sup> 2-proz. Chromsäurelösung versetzt. Nach 17 Stunden wurde, wie beim ersten Nebenprodukt beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden 7,5 mg Neutralprodukt in Form feiner Nadeln erhalten, die in Äther schwer löslich waren. Der rohe Schmelzpunkt betrug 234—235° nach starkem Sintern ab 230°. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser schmolz das Neutralprodukt bei 231—233°. Zur Analyse wurde 1½ Stunden bei 0,01 mm und 110° getrocknet.

4,673 mg Subst. gaben 13,560 mg CO<sub>2</sub> und 4,000 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (288,41) Ber. C 79,12 H 9,78%

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (302,44) Ber. „ 79,42 „ 10,00%

Gef. „ 79,19 „ 9,58%

Ferner wurden noch etwa 3 mg einer Säure erhalten, die einen rohen Schmelzpunkt von 237—243° aufwies und nicht weiter untersucht wurde.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

## 20. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle IX

von W. Feitknecht.

### Über basische Nickelnitrate

experimentell bearbeitet von A. Collet.

(29. XII. 39.)

#### I. Einleitung.

Basische Nickelnitrate sind verschiedentlich beobachtet worden. *Habermann*<sup>1)</sup> gibt für die von ihm durch unvollständige Fällung einer Nitratlösung erhaltene Verbindung die Zusammensetzung Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 Ni(OH)<sub>2</sub> an; wie weit es sich dabei um ein reines Produkt handelte, muss dahingestellt bleiben.

Neuerdings haben *Ipatiew* und *Muromtzev*<sup>2)</sup> beim Versuch, Nickelnitratlösungen mit Wasserstoff unter Druck und bei hohen Temperaturen (200—250°) zu reduzieren, drei verschiedene krystallisierte Produkte erhalten. Aus ihren Angaben über den Wassergehalt

<sup>1)</sup> *Habermann* M. 5, 432 (1884).

<sup>2)</sup> B. 63, 160 (1930).