

44. Über Steroide und Sexualhormone.

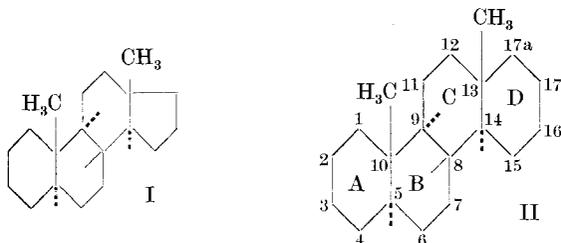
(60. Mitteilung¹).

Umwandlung von Cyanhydrinen der Androstanreihe in Ketone der Perhydro-chrysenreihe

von M. W. Goldberg und R. Monnier.

(15. II. 40.)

In der vorangehenden Mitteilung¹) ist gezeigt worden, dass die sog. „Neo-pregnan“-Verbindungen Derivate der Perhydro-chrysenreihe sind. Der Grundkohlenwasserstoff dieser Reihe ist ein Dimethyl-perhydro-chrysen, das sterisch vielleicht dem Androstan (I) entspricht. Unbewiesen ist die sterische Anordnung der Ringe C und D, die auch in cis-Stellung verknüpft sein könnten. Auf Grund eines neuen Nomenklaturvorschlages von *Ruzicka* und *Meldahl*¹) soll das dem Androstan sterisch entsprechende Dimethyl-perhydro-chrysen als D-Homo-androstan (II) bezeichnet werden, wobei das Präfix „D-Homo“ die Erweiterung des Ringes D andeuten soll. Das zusätzliche Kohlenstoffatom erhält die Nummer 17a.

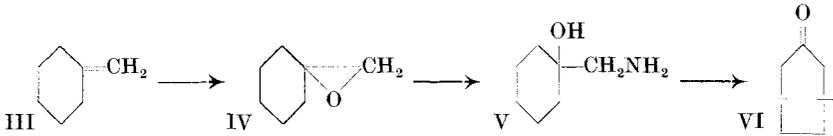


Die sog. „Neo-pregnan“-Verbindungen sind in 17a-Stellung methylierte Derivate des D-Homo-androstans. Es schien uns aus verschiedenen Gründen interessant, auch die in 17a-Stellung nicht methylierten Verbindungen kennen zu lernen, und wir haben uns daher bemüht, sie ausgehend von Androstan-Derivaten durch Erweiterung des Ringes D herzustellen.

Wir gingen bei unseren Versuchen von einer von *Tiffeneau* und Mitarbeitern²) in der Cyclohexanreihe gemachten Beobachtung aus. Sie stellten ausgehend von Methylen-cyclohexan (III) die entsprechende Oxydo-Verbindung (IV) her, spalteten diese mit Ammoniak zum α -Oxy-amin (V) auf und diazotierten letzteres in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit. Als Reaktionsprodukt wurde reines Cycloheptanon (VI) isoliert.

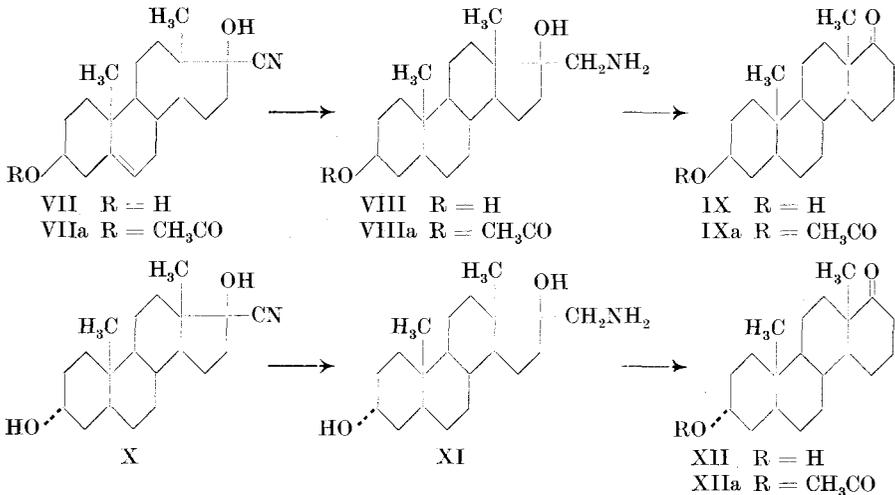
¹) 59. Mitt. *L. Ruzicka* und *H. F. Meldahl*, *Helv.* **23**, 364 (1940).

²) *M. Tiffeneau*, *P. Weill* und *Bianca Tchoubar*, *C. r.* **205**, 54 (1937).



Diese nach *Tiffeneau* als Semipinacolin-Desaminierung zu bezeichnende Umlagerung stellt eine bemerkenswerte Möglichkeit zur Ringerweiterung dar; sie ist insbesondere deshalb von Interesse, weil sie zur Bildung von Ketonen führt. Trotzdem ist diese Reaktion, unseres Wissens, nie mehr angewendet worden, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeiten, die bei der Herstellung von Verbindungen mit semicyclischer Methylengruppe auftreten.

Wir suchten daher nach anderen Ausgangsstoffen zur Gewinnung der benötigten α -Oxy-amine mit einer Aminomethyl- und einer Hydroxylgruppe am gleichen Ringkohlenstoffatom. Am zweckmässigsten schien die Verwendung der aus den Ringketonen der Androstanreihe leicht zugänglichen Cyanhydrine, und in der Tat gelang es, diese zu den entsprechenden α -Oxy-aminen zu reduzieren. Damit war eine bequeme, allgemein verwendbare Methode zur Ringerweiterung aufgefunden, die wir vorerst in den zwei nachfolgend beschriebenen Fällen erprobten.



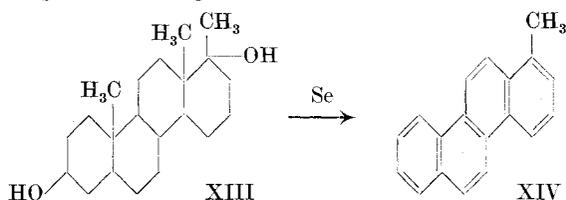
Trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrin (VII) konnte mit Platin-oxyd in Eisessig unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff in guter Ausbeute zum 3-trans-17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan (VIII) katalytisch hydriert werden. Das Acetat dieses gesättigten Dioxyamins ist in Wasser gut löslich und gibt bei der Desaminierung mit salpetriger Säure unter Umlagerung ein Oxy-keton C₂₀H₃₂O₂ vom Smp. 193—195°, dem, wie wir zeigen konnten, die angegebene Konstitution (IX) zukommen muss. Im Sinne des Nomenklaturvor-

schlages von *Ruzicka* und *Meldahl*¹⁾ ist die neue Verbindung als 3-trans-Oxy-D-homo-androstanon-(17a) zu bezeichnen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrins ist es zweckmässiger, für die Hydrierung das 3-Mono-acetat (VIIa) des letzteren zu benützen, das viel leichter löslich ist. Die katalytische Hydrierung, die in diesem Falle bei Zimmertemperatur sehr rasch verläuft, führt zum 3-Mono-acetyl-Derivat (VIIIa) des Dioxy-amins VIII. Die Diazotierung des letzteren in essigsaurer Lösung ergibt das bei 124—125° schmelzende Acetat (IXa) des Oxy-ketons IX.

In analoger Weise entsteht, ausgehend vom Androsteron-cyanhydrin (X), das 3-epi,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan (XI), das bei der Desaminierung das bei 203—205° schmelzende 3-epi-Oxy-D-homo-androstanon-(17a) (XII) gibt.

Die beiden isomeren Oxy-ketone IX und XII geben Mono-acetate und Mono-semicarbazone. Da sie Silberdiammin-Lösung nicht reduzieren, kann es sich nicht um Aldehyde handeln. Die Sicherstellung der Konstitution im Sinne der angegebenen Formeln wurde auf folgendem Wege erreicht:



Durch Umsetzung mit Methyl-magnesium-jodid stellten wir aus dem Oxy-keton IX das 3-trans-17a-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androstan (XIII) her. Aus dem Rohprodukt wurde das nicht umgesetzte Oxy-keton mit dem Reagens T von *Girard* entfernt und das auf diese Weise erhaltene Diol (evtl. auch Diol-Gemisch) mit Selen dehydriert. Es entstand dabei ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$, der als 1-Methyl-chrysen (XIV) identifiziert werden konnte. Der Vergleich der Schmelzpunkte des Kohlenwasserstoffs (Smp. 253—254°) und seines Trinitro-benzolats (Smp. 174—175°) ergab in eindeutiger Weise die Identität mit dem von *Ruzicka* und *Meldahl*²⁾ aus 3,17-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androstan mit Selen erhaltenen Kohlenwasserstoff, sowie auch mit dem inzwischen synthetisch hergestellten 1-Methyl-chrysen³⁾. Auch das Absorptionsspektrum des Trinitro-benzolats stimmte mit dem der Vergleichspräparate überein⁴⁾.

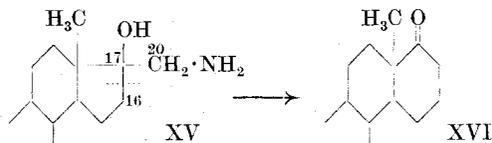
Vorläufig unbewiesen ist die sterische Anordnung der Ringe C und D. Wir halten es für wahrscheinlich, dass bei der Ringerwei-

¹⁾ l. c. ²⁾ Helv. **23**, 364 (1940).

³⁾ L. *Ruzicka* und R. *Markus*, Helv. **23**, 385 (1940).

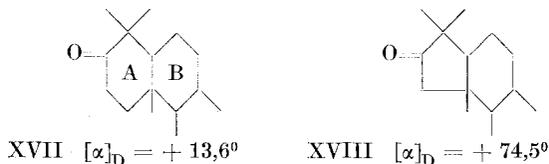
⁴⁾ Vgl. Fig. 1 auf Seite 369 in diesem Band.

terung die trans-Verknüpfung erhalten bleibt, da man annehmen muss, dass bei der unter Umlagerung verlaufenden Desaminierung die C₁₆—C₁₇ Bindung nach C₁₆—C₂₀ verlagert wird (vgl. XV und XVI)¹⁾.



Sowohl das trans-Oxy-keton (IX) als auch das epi-Oxy-keton (XII) weisen eine negative optische Drehung auf ($[\alpha]_D = -66,5^0$ bzw. $-35,5^0$ in Methanol). Da das trans-Androsteron und sein Epimeres eine stark positive Drehung aufweisen ($[\alpha]_D = +89^0$ bzw. $+94,6^0$ in Methanol), könnte eingewendet werden, dass dies gegen die trans-Verknüpfung der Ringe C und D spricht. Solch eine Schlussfolgerung scheint uns jedoch nicht begründet zu sein.

So konnte z. B. in einem ähnlichen Fall in der Triterpenreihe ebenfalls eine starke Drehungsänderung beobachtet werden. Es handelt sich um die Dihydro-betulonsäure, die im Ring A des Picengerüsts eine Ketogruppe aufweist, und um die entsprechende Ketsäure mit einem fünfgliedrigen Ring A, die aus der ersteren durch Aufspaltung zur Dicarbonsäure und Ketonisierung entsteht (Teilformeln XVII und XVIII)²⁾. Eine Konfigurationsumkehrung kann dabei nicht stattfinden.



Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Katalytische Hydrierung des trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrins.

3-trans,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan.

800 mg trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrin⁴⁾ (Smp. gegen 210^0 unter Zersetzung) werden in 100 cm^3 Eisessig heiss gelöst und nach Zugabe von 400 mg Platinoxid bei 70^0 hydriert. Nach Auf-

¹⁾ Die von uns erhaltenen Dioxy-amine scheinen sterisch einheitlich zu sein. Ob bei der Desaminierung auch noch isomere Ketone gebildet werden, kann erst bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen entschieden werden.

²⁾ Die angegebenen Werte für $[\alpha]_D$ sind in unserem Institut von *E. Rey* in Chloroform beobachtet worden.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ *S. Kuwada* und *M. Miyasaka*, *J. pharm. Soc. Jap.* **57**, 96 (1937); *A. Butenandt* und *J. Schmidt-Thomé*, *B.* **71**, 1487 (1938). Es wurde ein aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat verwendet, das vor der Hydrierung mit reinem 95-proz. Äthylalkohol gewaschen wurde, um Spuren freier Blausäure zu entfernen.

nahme von 3 Mol Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen und die Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert eine geringe Menge unlöslicher Substanz ab und dampft die klare wässrige Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und das entstandene Amin-acetat durch Zufügen von Äther zur Krystallisation gebracht. Das in feinen Nadelchen ausfallende Acetat schmilzt nach weiterem Umlösen aus Methanol-Äther unter Zersetzung gegen 220°.

Zur Bereitung des freienamins wird das Acetat in Methanol aufgenommen und mit der berechneten Menge methanolischer Kalilauge versetzt. Nach Zufügen von Wasser krystallisiert das Amin aus. Es wird mehrmals aus Methanol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 222—225°. Ausbeute 680 mg.

Zur Analyse wird im Hochvakuum bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das 3-trans,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan ist hygroskopisch, sodass man nur bei sorgfältigem Arbeiten gut stimmende Analysen erhält.

$$[\alpha]_D^{20} = -16,5^{\circ} (\pm 1^{\circ}); (c = 1 \text{ in } 1\text{-n. Essigsäure})$$

3,428 mg Subst. gaben 9,382 mg CO₂ und 3,357 mg H₂O

3,490 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C ₂₀ H ₃₅ O ₂ N	Ber. C 74,71	H 10,98	N 4,36%
	Gef. „ 74,69	„ 10,96	„ 4,30%

Triacetyl-Derivat. 200 mg Amin werden in 5 cm³ absolutem Pyridin und 5 cm³ Acetanhydrid 24 Stunden stehen gelassen. Dann erwärmt man noch 4 Stunden auf dem Wasserbade und dampft im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Smp. 166°. Zur Analyse trocknet man 6 Stunden bei 80° im Hochvakuum.

3,740 mg Subst. gaben 9,556 mg CO₂ und 3,136 mg H₂O

C₂₆H₄₁O₅N Ber. C 69,76 H 9,24%

Gef. „ 69,73 „ 9,38%

Katalytische Hydrierung des trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrin-3-mono-acetats.

700 mg trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrin-3-monoacetat¹⁾ (Smp. gegen 200° unter Zersetzung) werden in 40 cm³ Eisessig gelöst und unter Zusatz von 350 mg eines sehr aktiven Platinoxid-Katalysators bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 3 Mol berechnete Wasserstoffmenge wird in 30 Minuten aufgenommen, worauf die Hydrierung stillsteht. Es wird vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Wasser auf-

¹⁾ A. Butenandt und J. Schmidt-Thomé, B. **71**, 1487 (1938). Es wurde der bei der Krystallisation aus Essigester erhältliche schwerer lösliche Anteil verwendet, der sterisch einheitlich zu sein scheint.

genommen. Nach Entfernen von in Wasser unlöslichen Anteilen durch Filtration wird die klare wässrige Lösung eingedampft. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methanol-Äther erhält man 600 mg 3-trans-Acetoxy-17-oxy-17-aminomethyl-androstan-acetat. Feine Nadeln, die unter Zersetzung gegen 235° schmelzen.

Durch 2-stündiges Verseifen mit 5-proz. methanolischer Kalilauge und Ausfällen mit Wasser erhält man aus dem Acetylderivat das oben beschriebene 3-trans,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan. Schmelzpunkt und Mischprobe liegen, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol, bei 222—225°.

Durch Acetylieren des Acetats vom Smp. 235° oder des daraus erhaltenen freien Dioxy-amins mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man das oben beschriebene Triacetylderivat vom Smp. 166°.

Katalytische Hydrierung des Androsteron-cyanhydrins.
3-epi,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan.

500 mg Androsteron-cyanhydrin¹⁾ (Smp. gegen 165°) werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 250 mg Platinoxid bei Zimmertemperatur hydriert. Es werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert, dampft im Vakuum ein und löst den Rückstand in Wasser. Nach Abtrennung einer geringen Menge unlöslicher Neutralteile wird die klare wässrige Lösung eingedampft. Das erhaltene Amin-acetat wird aus Methanol-Äther umkrystallisiert und schmilzt dann gegen 200° unter Zersetzung. Ausbeute 420 mg. Es wird in Methanol gelöst und mit der berechneten Menge Kalilauge das 3-epi,17-Dioxy-17-amino-methyl-androstan ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser schmilzt dieses bei 204—206°.

Zur Analyse wird bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 2 Präparate analysiert.

$$[\alpha]_D^{20} = + 4,5^{\circ} (\pm 1^{\circ}); (c = 1 \text{ in } 1\text{-n. Essigsäure})$$

3,825; 3,322 mg Subst. gaben 10,473; 9,093 mg CO₂ und 3,736; 3,239 mg H₂O
5,132 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N₂ (18°, 729 mm)

C ₂₀ H ₃₅ O ₂ N	Ber. C 74,71	H 10,98	N 4,36%
	Gef. „ 74,72;	74,70	„ 10,93; 10,91
			„ 4,65%

Diacetyl-Derivat²⁾. 80 mg 3-epi,17-Dioxy-17-amino-methyl-androstan werden in 2 cm³ Acetanhydrid und 2 cm³ Pyridin gelöst und 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird im Vakuum eingedampft, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird aus Methanol und dann aus Essigester-Hexan umkrystallisiert. Smp. 207—208°.

3,360 mg Subst. gaben 8,720 mg CO₂ und 2,865 mg H₂O

C ₂₄ H ₃₉ O ₄ N	Ber. C 71,07	H 9,69%
	Gef. „ 70,82	„ 9,54%

¹⁾ S. Kuwada und M. Miyasaka, J. pharm. Soc. Jap. **58**, 116 (1938).

²⁾ Hergestellt von E. Wydler.

3-trans-Oxy-D-homo-androstanon-(17a).

400 mg 3-trans,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan-acetat werden unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig in 10 cm³ Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 200 mg Natriumnitrit versetzt. Bald nach dem Zusammengiessen beobachtet man Stickstoffentwicklung und es beginnt die Ausscheidung einer in Wasser unlöslichen Verbindung. Man lässt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, filtriert dann das ausgefallene Produkt ab und wäscht es gut mit Wasser aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser erhält man das 3-trans-Oxy-D-homo-androstanon-(17a) in Form von glänzenden Blättchen, die bei 193—195^o schmelzen. Ausbeute 160 mg.

Zur Analyse wird 24 Stunden im Hochvakuum bei 80^o getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -66,5^{\circ} (\pm 1^{\circ}); (c = 1 \text{ in Methanol})$$

2,510 mg Subst. gaben 7,253 mg CO₂ und 2,351 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60%
	Gef. „ 78,86	„ 10,48%

Semicarbazon. 50 mg Oxy-keton werden in 2 cm³ Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid-acetat (aus 50 mg Semicarbazid-hydrochlorid) versetzt. Das Semicarbazon krystallisiert nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur aus. Es wird abgenutscht, mit heissem Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 252—254^o.

3,419 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (20^o, 724 mm)

C ₂₁ H ₃₅ O ₂ N ₃	Ber. N 11,62	Gef. N 11,43%
---	--------------	---------------

Acetyl-Derivat. 50 mg Oxy-keton werden in 2 cm³ absolutem Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid gelöst. Man lässt 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und dampft dann im Vakuum ein. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Pentan schmilzt das erhaltene 3-trans-Acetoxy-D-homo-androstanon-(17a) bei 124—125^o.

Zur Analyse wird 6 Stunden im Hochvakuum bei 50^o getrocknet.

2,809 mg Subst. gaben 7,850 mg CO₂ und 2,388 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₄ O ₃	Ber. C 76,26	H 9,89%
	Gef. „ 76,26	„ 9,51%

Das gleiche Acetoxy-keton erhält man, wenn man das durch katalytische Hydrierung von trans-Dehydro-androsteron-cyanhydrin-3-monoacetat erhaltliche 3-trans-Acetoxy-17-oxy-17-aminomethyl-androstan-acetat diazotiert.

Zu diesem Zwecke löst man 1 g des Amin-acetats in 1 cm³ Eisessig und 20 cm³ Wasser und versetzt mit einer wässrigen Lösung von 500 mg Natriumnitrit. Man lässt über Nacht stehen, nutschts dann die ausgeschiedene Substanz ab, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Zur Reinigung wird in Benzol-Petroläther (20:80) gelöst und durch eine Säule aus 40 g

aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Das mit Benzol-Petroläther (80:20) erhaltene Eluat enthält 650 mg Substanz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Pentan erhält man 410 mg reines 3-trans-Acetoxy-D-homo-androstanon-(17a) vom Smp. 124—125°.

$$[\alpha]_D^{20} = -45^{\circ} (\pm 2^{\circ}); (c = 0,568 \text{ in Methanol})$$

3-epi-Oxy-D-homo-androstanon-(17a).

400 mg 3-epi,17-Dioxy-17-aminomethyl-androstan-acetat werden unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig in 10 cm³ Wasser gelöst. Man setzt eine wässrige Lösung von 200 mg Natriumnitrit hinzu und lässt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgeschiedene Substanz wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Reinigung wird in Benzol-Petroläther (20:80) gelöst und durch eine Säule aus 12 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Man wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel nach und eluiert dann mit Benzol-Äther (70 + 30). Das Eluat (230 mg) wird mehrmals aus Essigester und Methanol-Wasser umkrystallisiert. Man erhält schöne Blättchen, die nach dem Trocknen bei 203—205° schmelzen.

Zur Analyse wird 18 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -35,5^{\circ} (\pm 1,5^{\circ}); (c = 0,8 \text{ in Methanol})$$

3,855; 3,786 mg Subst. gaben 11,213; 10,880 mg CO₂ und 3,598; 3,590 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60%
Gef. „	79,38; 78,42	„ 10,44; 10,61%

Semicarbazon. 50 mg epi-Oxy-ke-ton werden in 1 cm³ Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid-acetat (aus 50 mg Semicarbazid-hydrochlorid) versetzt. Das Semicarbazon krystallisiert nach kurzem Stehenlassen aus. Es wird mit heissem Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 233—235°.

1,930 mg Subst. gaben 0,197 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C ₂₁ H ₃₅ O ₂ N ₃	Ber. N 11,62	Gef. N 11,34%
---	--------------	---------------

Acetyl-Derivat. 50 mg epi-Oxy-ke-ton werden in 2 cm³ trockenem Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid gelöst und 20 Stunden stehen gelassen. Man dampft im Vakuum ein und krystallisiert das erhaltene 3-epi-Acetoxy-D-homo-androstanon-(17a) mehrmals aus Äther-Pentan um. Nadeln vom Smp. 150—151°.

$$[\alpha]_D^{20} = -21,7^{\circ} (\pm 1^{\circ}); (c = 0,896 \text{ in Methanol})$$

3,199 mg Subst. gaben 8,967 mg CO₂ und 2,861 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₄ O ₃	Ber. C 76,26	H 9,89%
Gef. „	76,49	„ 10,01%

Dehydrierung von 17a-Methyl-3-trans,17a-dioxy-D-homo-androstan mit Selen.

800 mg 3-trans-Oxy-D-homo-androstanon-(17a) werden in 40 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 50 cm³ einer ätherischen Methyl-

magnesium-jodid-Lösung (etwa 8 Mol) versetzt. Man erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Salzsäure. Die Benzol-Äther-Lösung wird neutral gewaschen und dann eingedampft. Der Rückstand wird zur Abtrennung von nicht umgesetztem Keton in der üblichen Weise mit dem Reagens T von *Girard* behandelt. Man erhält jedoch nur wenig Keton. Der mit dem Reagens T nicht reagierende Anteil (rohes 17a-Methyl-3-trans,17a-dioxy-D-homo-androstan) wird direkt der Dehydrierung mit Selen unterworfen.

Zu diesem Zwecke wird es mit 1,5 g Selen in einem Bombenrohr während 10 Stunden auf 350° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung nacheinander mit konz. Schwefelsäure, Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die eingengte Benzollösung mit etwas ausgeglühter Tierkohle behandelt und schliesslich durch 4 g aktiviertes Aluminiumoxyd filtriert. Man wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel nach und dampft die Benzollösung ein. Der Rückstand wird mehrmals aus Benzol-Äthylalkohol umkristallisiert. Man erhält schliesslich schöne, farblose Blättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 253—254° schmelzen. Sie geben mit synthetischem¹⁾ und mit dem bei der Dehydrierung von 3,17-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androstan²⁾ erhaltenen 1-Methyl-chrysen keine Schmelzpunktserniedrigung. Beim Mischen mit Chrysen (aus Teer) vom Smp. 252—253° wird eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 5° beobachtet.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 150° sublimiert.

2,881 mg Subst. gaben 9,950 mg CO₂ und 1,580 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₄	Ber. C 94,18	H 5,82%
	Gef. „ 94,25	„ 6,14%

Trinitro-benzolat. Äquimolekulare Mengen Kohlenwasserstoff und Trinitro-benzol werden in etwas Benzol heiss gelöst und mit Hexan versetzt. Beim Konzentrieren fällt das Trinitro-benzolat in gelben Nadeln aus. Smp. 173—175°. Beim Mischen mit dem bei 174—176° schmelzenden Trinitro-benzolat des synthetischen 1-Methyl-chrysens wird keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Das Absorptionsspektrum des Trinitro-benzolats war mit dem von synthetischem 1-Methyl-chrysen-trinitro-benzolat in allen Einzelheiten identisch³⁾.

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

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

¹⁾ Helv. **23**, 385 (1940). ²⁾ Helv. **23**, 364 (1940).

³⁾ Vgl. Fig. 1, S. 369 in diesem Band.