

die besten Resultate bei 0° erhalten, nur ist es nötig, der Reaktion genügend Zeit zu lassen: bei kleiner Blausäure-Konzentration beansprucht die Reaktion 5—10 Stunden. Länger sollte allerdings nicht gewartet werden, weil sonst das Eisenhydroxyd in Salzsäure schlecht lösbar wird. Auch mit Rücksicht auf die kriminalistische Bedeutung der Analyse ist eine weitere Verzögerung oft unerwünscht. Ein Zeitgewinn ist manchmal möglich, indem man als Vorprobe einen Teil des Gemisches schon nach einer halben Stunde ansäuert. Bei günstigeren Mengenverhältnissen ist dann bereits ein Resultat zu erhalten.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch mit Salzsäure angesäuert: die Berlinerblau-Reaktion tritt mit dem immer vorhandenen Eisen(III)-chlorid sofort oder in einigen Stunden ein. Bei diesem Ansäuern löst sich das Eisen(III)-hydroxyd viel besser, als wenn die Probe gekocht wurde. Vermutlich ist eine teilweise, beim Erwärmen eintretende Anhydrid-Bildung und eine Kolloid-Entquellung daran schuld. Der gleiche Umstand dürfte die Erklärung dafür sein, dass die Blutlaugensalz-Bildung in der Wärme unregelmässig und oft schlecht verläuft, wenn das Gemisch erwärmt wird oder wenn man das Eisen(II)-hydroxyd nicht in Gegenwart des CN', sondern getrennt ausfällt und nachträglich zur CN'-Lösung setzt.

Die Probe lässt sich verschärfen, indem man am folgenden Tage zentrifugiert. Kleine, inzwischen ausgeschiedene Flocken von Berlinerblau, die manchmal von der gelblichen Färbung der Lösung überdeckt sind, erscheinen dann mit schön blauer Farbe als Zentrifugat.

Fräulein *E. Salzmänn* sei für fleissige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich.

146. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

17. Mitteilung¹⁾.

Bildung von Lactonen aus Ketonen mit Benzopersäure

von *V. Burekhardt* und *T. Reichstein*.

(26. IX. 42.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt²⁾, dass 3-Keto-cholen-(11)-säure-methylester (I) bei der Einwirkung von Benzopersäure in Chloroform nicht — wie erwartet — ein, sondern zwei Atome Sauerstoff aufnimmt. Der entstandene krystallisierte Stoff besass dementsprechend die Zusammensetzung $C_{25}H_{38}O_5$, und wir sprachen die Vermutung aus, dass ihm die Konstitution (II) zukommt.

¹⁾ 16. Mitteilung *B. Koechlin*, *T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 918 (1942).

²⁾ *V. Burekhardt*, *T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 821 (1942).

Statt einer direkten Konstitutionsaufklärung wurde geprüft, ob auch Koprostanon-(3) (V) selbst, sowie andere Koprostanon-(3)-Derivate und Cholestanon-(3) (XIV) sich gegen Benzopersäure ähnlich verhalten. Dies war in der Tat der Fall. So nahm 3-Keto-12 β -acetoxy-cholansäure-methylester (III) ein Atom Sauerstoff auf und lieferte einen Stoff der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_6$, dem die Formel (IV) zukommen dürfte. Aus Koprostanon-(3) (V) konnte, ebenfalls unter Verbrauch von einem Mol Benzopersäure, ein Stoff vom Smp. 156° erhalten werden, dessen Analysenwerte mit der Formel $C_{27}H_{46}O_2$ übereinstimmen und der die Konstitution (VI) besitzt. Er dürfte identisch sein mit dem von *Gardner* und *Godden*¹⁾ aus Koprostanon (V) mit Ammoniumperoxydisulfat neben anderen Stoffen gewonnenen Lacton vom Smp. 157—158°. Bei der alkalischen Verseifung entsteht aus ihm eine Oxysäure (VII), die bei der Oxydation mit Chromsäure die bekannte Dicarbonsäure (VIII)¹⁾ lieferte, die sich weiter durch ihren bei 61° schmelzenden Dimethylester (IX)²⁾ charakterisieren liess. Schliesslich wurde noch 3-Keto-cholansäure-methylester (X) mit Benzopersäure oxydiert. Die Reaktion verlief gleich; man erhielt ein Lacton von der Formel (XI). Durch alkalische Verseifung dieses Lactons (XI) und Methylierung der entstehenden Oxy-dicarbonsäure mit Diazomethan erhielt man einen Oxy-dicarbon-ester (XII), der durch Oxydation mit Chromsäure und erneute Veresterung mit Diazomethan einen Tricarbonsäure-trimethyl-ester lieferte, der nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bekannten Lithobiliansäure-trimethylester (XIII)³⁾ identisch war. Ergänzend wurde noch festgestellt, dass auch das dem Koprostanon-(3) (V) isomere Cholestanon-(3) (XIV) unter gleichen Bedingungen mit Benzopersäure reagiert. Man erhielt das Lacton (XV), das verseift und mit Diazomethan in den Oxy-ester (XVI) übergeführt wurde. Durch Oxydation desselben mit Chromsäure und anschliessende alkalische Verseifung wurde eine Säure erhalten, die roh bei 248° schmolz und einen bei 125° schmelzenden Dimethylester lieferte. Wie durch Mischprobe mit authentischem Material festgestellt werden konnte, handelt es sich um „Dihydro-*Diels*-säure“ (XVII). Nach *Windaus*⁴⁾ schmilzt die reine Säure bei 252° und ihr Dimethylester (XVIII) bei 124°. Die isomere Säure, die aus Cholestanon-(3) (XIV) mit Chromsäure erhältlich ist und deren Entstehung ursprünglich erwartet wurde, schmilzt bei 196° und liefert einen bei 66—67° schmelzenden Dimethylester⁵⁾. Cholestanon-(3) (XIV) wird von Benzopersäure somit vorzugsweise ebenfalls in 4-Stellung angegriffen. Dies ist be-

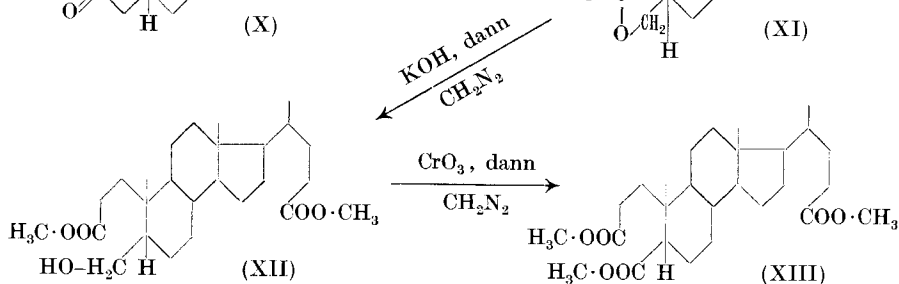
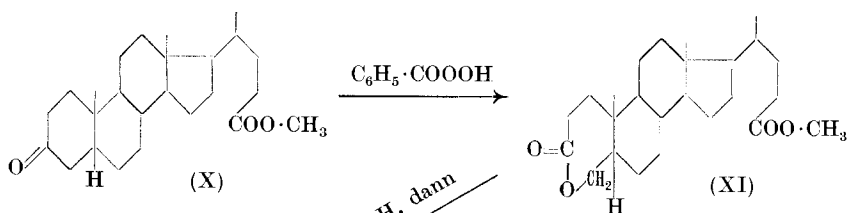
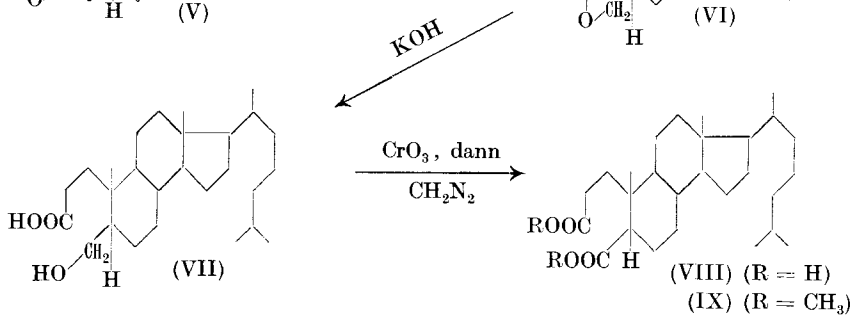
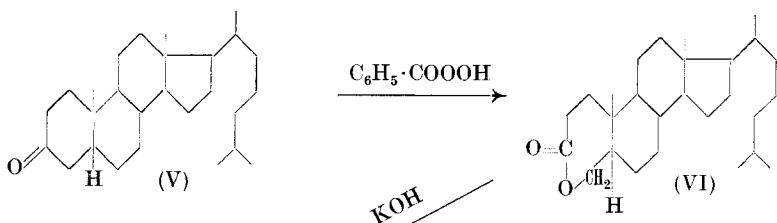
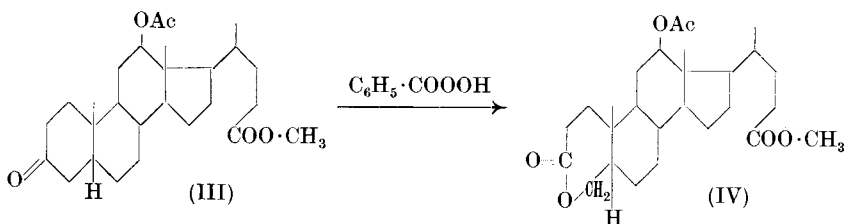
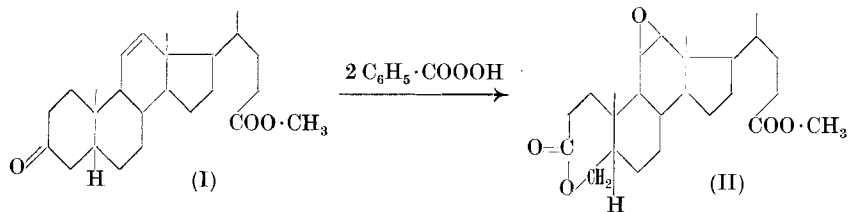
¹⁾ *J. A. Gardner, W. Godden, Biochem. J.* **7**, 588 (1913); *C.* **1914**, **I**, 1248.

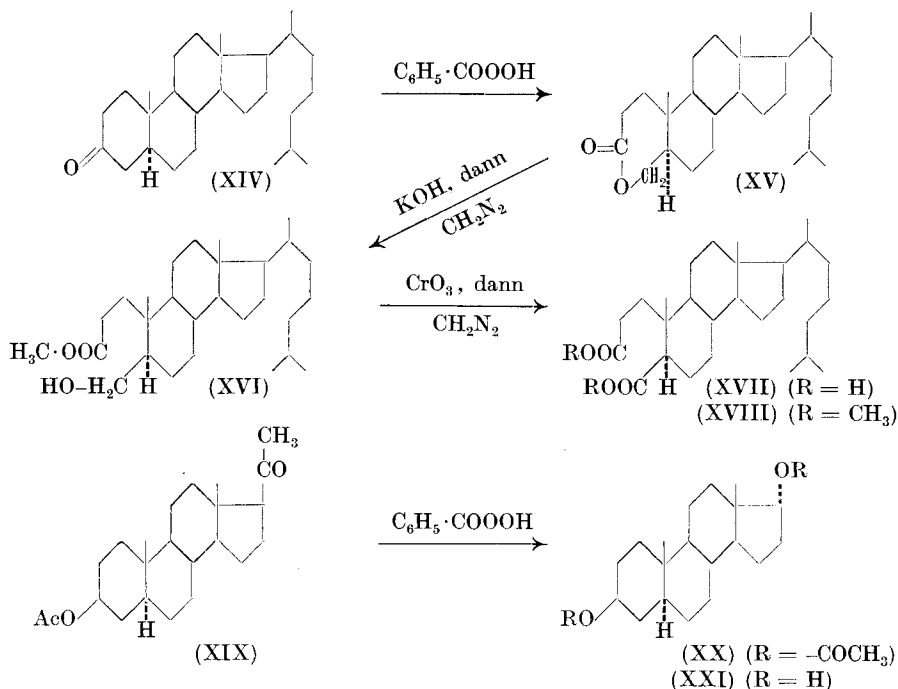
²⁾ *A. Windaus, B.* **49**, 1724 (1916).

³⁾ *W. Borsche, F. Hallwass, B.* **55**, 3324 (1922).

⁴⁾ *A. Windaus, B.* **52**, 170 (1919).

⁵⁾ *A. Windaus, C. Ubrig, B.* **47**, 2384 (1914).





merkwürdig, da dieser Stoff sonst hauptsächlich in 2-Stellung Substitution erleidet¹⁾.

3- α -Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester, sowie Allopregnanol-(3 α -on)-(20)-acetat (XIX) reagieren unter den angewandten Bedingungen nicht mit Benzopersäure.

Koprostanon-(3) und viele seiner Derivate sowie Cholestanon-(3) reagieren also mit Benzopersäure unter Lactonbildung. Reaktionen dieses Typus sind u. W. unter so milden Bedingungen mit Benzopersäure bisher nie beobachtet worden²⁾, wohl dagegen mit Wasserstoffperoxyd und anderen Persäuren. Dazu gehört vor allem die Bildung von Estern und Lactonen aus aliphatischen bzw. cyclischen Ketonen mit Peroxymonoschwefelsäure³⁾ sowie mit Peressigsäure⁴⁾.

¹⁾ Nach H. Wieland, E. Dane, C. Martius, Z. physiol. Ch. **215**, 15 (1933), besteht die Regel, dass Koprostanon-(3)-Derivate vorzugsweise in 3,4-Stellung Ringsprengung erleiden, Cholestanon-(3)-Derivate dagegen in 2,3-Stellung.

²⁾ J. Böeseke, A. Kremer, R. **50**, 827 (1931), beschreiben allerdings die Bildung von Phenylacetaldehyd-enolacetat aus Benzalaceton und Benzopersäure in Chloroformlösung bei Zimmertemperatur.

³⁾ A. Baeyer, V. Villiger, B. **32**, 3625 (1899); **33**, 858 (1900), vgl. L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. **11**, 1159 (1928); R. E. Marker, E. Rohrmann, E. L. Wittle, H. M. Crooks Jr., E. M. Jones, Am. Soc. **62**, 650 (1940).

⁴⁾ J. Böeseke, A. Kremer, R. **50**, 827 (1931); J. Böeseke, A. L. Soesman, R. **52**, 874 (1933); J. Böeseke, J. Jacobs, R. **55**, 786 (1936); A. v. Wacek, A. v. Bézard, B. **74**, 845 (1941); vgl. auch H. D. Dakin, Am. **42**, 477 (1909); E. Späth, M. Pailer, G. Gergely, B. **73**, 935 (1940).

Es wurde noch geprüft, ob auch in anderen Fällen durch Erhöhung der Temperatur eine Reaktion erzwungen werden kann. Dies scheint unter Umständen der Fall zu sein. So gab Allo-pregnanolon-acetat (XIX) nach mehrstündigem Kochen mit Benzopersäure in Chloroformlösung ein öliges Gemisch, in dem neben unverändertem Ausgangsmaterial der Ester (XX) enthalten sein dürfte, denn nach alkalischer Verseifung und Trennung mit *Girard's* Reagens¹⁾ konnte aus den ketonfreien Anteilen etwas Androstan-diol-(3 β , 17 α) (XXI)²⁾ gewonnen werden.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert (Fehlergrenze ca. $\pm 2^\circ$).

Lacton (IV) aus 3-Keto-12 β -acetoxy-cholansäure-methylester (III).

220 mg 3-Keto-12 β -acetoxy-cholansäure-methylester (III)³⁾ vom Smp. 120⁰ wurden mit der Lösung von 135 mg Benzopersäure in 1,65 cm³ Chloroform (= 2 Mol) versetzt und 16 Stunden bei 18⁰ stehen gelassen. Nach Zusatz von 0,3 g Natriumjodid in 15 cm³ Wasser und 1,5 cm³ Eisessig wurde mit 0.1-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Der Verbrauch entsprach einer Aufnahme von 1,05 Atom. Die Mischung wurde dann mit mehr Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (250 mg) gab durch Umkrystallisieren aus Methanol 62 mg grosse, flache Nadeln, die bei 180—188⁰ schmolzen. Daraus liess sich eine kleine Spitzenfraktion vom Smp. 187—190⁰ erhalten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80⁰ getrocknet.

3,538 mg Subst. gaben 9,064 mg CO₂ und 2,922 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₆ (462,60) Ber. C 70,10 H 9,15%

Gef. „ 69,91 „ 9,15%

Die unreinen Anteile wurden zusammen mit der ersten Mutterlauge (total 200 mg) nach der Durchlaufmethode über 6 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert. Es konnte aber nur wenig Ausgangsmaterial aus der Säule eluiert werden; die Hauptmenge der Reaktionsprodukte war nicht eluierbar. Offenbar wird das Lacton (IV) dabei zur Oxysäure aufgespalten. Bei einem zweiten Versuch wurde die Reaktionsdauer von 16 Stunden auf 36 Stunden erhöht, das erhaltene Produkt schmolz aber nicht schärfer und die Ausbeute war nicht besser.

¹⁾ A. Girard, G. Sandulesco, Helv. **19**, 1095 (1936).

²⁾ L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. R. Rosenberg, Helv. **18**, 1487 (1935); A. Butenandt, K. Tscherning, G. Hanisch, B. **68**, 2097 (1935).

³⁾ V. Burckhardt, T. Reichstein, Helv. **25**, 821 (1942).

Versuch zur Umsetzung von 3 α -Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester mit Benzopersäure.

230 mg 3 α -Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester¹⁾ vom Smp. 148—150° wurden mit der Lösung von 132 mg Benzopersäure (= 2 Mol) in 1,60 cm³ Chloroform versetzt und 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Die Titration ergab keinen merkbaren Verbrauch an Benzopersäure, und die Aufarbeitung lieferte das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. In einem zweiten Versuch wurde mit 4 Mol Benzopersäure in Chloroform 8 Stunden gekocht. Nach dem Kochen konnte noch etwas überschüssige Benzopersäure nachgewiesen werden. Die Substanz hatte offenbar zum Teil reagiert, doch das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt krystallisierte nicht. Beim Chromatographieren desselben nach der Durchlaufmethode an Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) erhielt man etwas nicht krystallisierbares Öl; die Hauptmenge der Substanz war jedoch nicht eluierbar.

Lacton (VI) aus Koprostanon-(3) (V).

95 mg Koprostanon-(3) (V)²⁾ vom Smp. 61—62° wurden mit der Lösung von 70 mg Benzopersäure (= 2 Mol) in 2 cm³ Chloroform versetzt und 16 Stunden bei 17° stehen gelassen. Dann wurde die Lösung von 0,2 g Natriumjodid in 10 cm³ Wasser und 1 cm³ Eisessig zugegeben und mit 0.1-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, wobei sich ein Verbrauch von 1,06 Mol Benzopersäure ergab. Die Mischung wurde mit mehr Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol 65 mg dünne Nadeln, die mit Methylalkohol-Wasser gewaschen wurden und nach dem Trocknen im Vakuum bei 155—157° schmolzen. Aus der Mutterlauge konnten noch 14 mg Krystalle vom Smp. 140—150° gewonnen werden. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, schwerer in Methylalkohol. Das Produkt dürfte mit dem von *A. Gardner* und *W. Godden*³⁾ beschriebenen Lacton vom Smp. 157—158° identisch sein. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{20} = +49,20 \pm 2^0$ (c = 1,444 in Aceton).

14,434 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,71^0 \pm 0,03^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 75° getrocknet.

3,930 mg Subst. gaben 11,60 mg CO₂ und 4,04 mg H₂O

C ₂₇ H ₄₆ O ₂ (402,63)	Ber. C 80,54	H 11,52%
	Gef. „ 80,55	„ 11,50%

¹⁾ *T. Reichstein, M. Sorkin, Helv. 25, 797 (1942).*

²⁾ *C. Dorée, J. A. Gardner, Soc. 93, 1625 (1908).*

³⁾ *J. A. Gardner, W. Godden, Biochem. J. 7, 588 (1913); C. 1914, I, 1248.*

Abbau des Lactons (VI) zum Dimethylester (IX).

36 mg Lacton vom Smp. 154—156° (VI) wurden 1½ Stunden mit der Lösung von 79 mg Kaliumhydroxyd in 0,1 cm³ Wasser und 3 cm³ Methylalkohol unter Rückfluss gekocht. Dann wurde etwas Wasser zugegeben, der Methylalkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mehrmals mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Aus den vereinigten Sodaauszügen wurde mit verdünnter Salzsäure die Oxysäure (VII) ausgefällt, die in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung der Säure wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der krystalline Rückstand (VII), der 35 mg wog, wurde in 2 cm³ Eisessig gelöst, mit der Lösung von 25 mg Chromsäure (= 3 Mol) in 0,25 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei 17° stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30° Badtemperatur stark eingeengt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, stark eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierten 11 mg zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Smp. 245—249°. Die Mutterlauge hinterliess beim Eindampfen einen amorphen Rückstand, der 22 mg wog. Die Säure (VIII) war nach Mischprobe identisch mit einem nach *J. A. Gardner* und *W. Godden*¹⁾ aus Koprosterin mit Chromsäure bereiteten Präparat, das bei 249° schmolz. Schliesslich wurden die Krystalle in üblicher Weise mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Der Methylester (IX) krystallisierte aus Methanol in langen Nadeln vom Smp. 56—58°. Auch die nach *Gardner* und *Godden* bereitete Dicarbonsäure (VIII) wurde in den Dimethylester²⁾ (IX) übergeführt. Er schmolz bei 58—60°; die Mischprobe gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Lacton (XI) aus 3-Keto-cholansäure-methylester (X).

115 mg 3-Keto-cholansäure-methylester (X)³⁾ vom Smp. 116° bis 119° wurden mit der Lösung von 60 mg (= 1,5 Mol) Benzopersäure in 0,72 cm³ Chloroform versetzt und 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Durch Titration konnte hierauf ein Verbrauch von 1,1 Mol festgestellt werden. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 115 mg neutrales Reaktionsprodukt, das beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol 51 mg Blättchen vom Smp. 130—133° lieferte. Aus der Mutterlauge konnten noch 31 mg Krystalle vom Smp. 126° bis 128° gewonnen werden. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +50,0^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,560$ in Aceton).

5,497 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{18} = +0,28^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

1) *J. A. Gardner, W. Godden, Biochem. J.* **7**, 588 (1913).

2) *A. Windaus, B.* **49**, 1724 (1916).

3) *H. Wieland, P. Weyland, Z. physiol. Ch.* **110**, 123 (1920).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

$C_{25}H_{40}O_4$ (404,50)	Ber. C 74,21	H 9,97%
	Gef. „ 74,20	„ 9,82%

Abbau des Lactons (XI) zum Trimethylester (XIII).

26 mg Lacton (XI) vom Smp. 130—133° wurden 1½ Stunden mit der Lösung von 39 mg Kaliumhydroxyd in 0,05 cm³ Wasser und 1 cm³ Methanol gekocht. Nach Zusatz von Wasser und Entfernung des Methylalkohols im Vakuum wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die ausfallende Dicarbonsäure mit viel Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und mit ätherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach kurzem Stehen wurde mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der rohe Dimethylester (XII) wog 25 mg und konnte nicht krystallisiert werden. Er wurde in 2 cm³ Eisessig gelöst, mit 18 mg Chromsäure (= 3 Mol) in 0,2 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Einengen im Vakuum wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und direkt mit ätherischer Diazomethanolösung methyliert. Die neutral gewaschene ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, stark eingengt und mit Pentan versetzt. Der Trimethylester (XIII) krystallisierte in farblosen Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 108° bis 110° schmolzen. Ausbeute 9 mg. Die Mischprobe mit einer bei 110° schmelzenden authentischen Probe von Lithobilansäure-trimethylester (XIII)¹⁾ gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Lacton (XV) aus Cholestanon (XIV).

1 g Cholestanon-(3) (XIV) vom Smp. 126—128° wurde mit der Lösung von 491 mg Benzopersäure (= 1,4 Mol) in 14 cm³ Chloroform 16 Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Die überschüssige Benzopersäure wurde zurücktitriert, wobei sich ein Verbrauch von 1,2 Mol ergab. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol 610 mg Blättchen vom Smp. 180—183°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Pentan schmolz das Lacton (XV) konstant bei 186—187°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{15} = +1,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,785$ in Aceton).

7,840 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,01^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

¹⁾ W. Borsche, F. Hallwass, B. 55, 3324 (1922).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

$C_{27}H_{46}O_2$ (402,63)	Ber. C 80,54	H 11,52%
	Gef. „ 80,69	„ 11,43%

Abbau des Lactons (XV) zu „Dihydro-*Diels*-Säure“ (XVII).

570 mg Lacton (XV) vom Smp. 180—183° wurden 1½ Stunden mit der Lösung von 0,39 g Kaliumhydroxyd in 0,5 cm³ Wasser und 4,5 cm³ Methanol unter Rückfluss gekocht. Die Oxysäure wurde wie bei (VII) beschrieben aufgearbeitet und zur Methylierung mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Die Ätherlösung wurde mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und der Äther abgedampft. Der Rückstand (XVI), der 545 mg wog und der nicht krystallisierte, wurde in 7 cm³ Eisessig gelöst, mit der Lösung von 265 mg Chromsäure (= ca. 2 Mol) in 0,5 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30° Badtemperatur ungefähr zur Hälfte eingedampft, der Rückstand mit 2-n. Schwefelsäure verdünnt, mit Äther ausgeschüttet und der mit Wasser gewaschenen Ätherlösung die sauren Anteile durch Ausschütteln mit Sodalösung entzogen, mit Salzsäure freigesetzt und in Äther aufgenommen. Die erneut mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft. Das Gewicht des Rückstandes betrug 520 mg.

Der rohe Dicarbonsäure-monomethylester wurde in 4,5 cm³ Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von 390 mg Kaliumhydroxyd in 0,5 cm³ Wasser ½ Stunde gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit mehr Wasser verdünnt, mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt, die ausgefällte Säure in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Gewicht des Rückstandes betrug 515 mg. Einmaliges Umkrystallisieren aus Äther gab 260 mg Nadeln vom Smp. 247—250°. Die so erhaltene Dicarbonsäure war nach Mischprobe identisch mit einem authentischen Präparat (vgl. weiter unten) von „Dihydro-*Diels*-Säure“ (XVII)¹⁾, das bei 249° schmolz²⁾. Zur weiteren Charakterisierung wurde durch Methylierung mit Diazomethan der Dimethylester (XVIII)¹⁾ bereitet. Er krystallisierte aus Äther-Methanol in langen Nadeln vom Smp. 125—126°, die zur Analyse im Hochvakuum bei 70° getrocknet wurden. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{20} = -9,0^0 \pm 2^0$ ($c = 1,0102$ in Aceton).

10,96 mg Subst. zu 0,9994; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,09^0 \pm 0,02^0$

3,690 mg Subst. gaben 10,16 mg CO₂ und 3,58 mg H₂O

$C_{25}H_{50}O_4$ (446,68) Ber. C 75,28 H 10,89%

Gef. „ 75,14 „ 10,86%

¹⁾ A. Windaus, B. 52, 170 (1919).

²⁾ A. Windaus¹⁾ fand für das analysenreine Präparat einen Smp. von 251—252°.

Die Mischprobe mit authentischem „Dihydro-*Diels*-Säure-dimethylester“¹⁾ gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bereitung von „Dihydro-*Diels*-Säure-dimethylester“. Da sich „*Diels*-Säure“ nach *Windaus*¹⁾ nur schwer hydrieren lässt, wurde zur Bereitung der Vergleichspräparate ihr bei 71° schmelzender Dimethylester²⁾ der Hydrierung mit Platinoxid unterworfen. Die Reaktion war nach 30 Minuten beendet, und der so bereitete „Dihydro-*Diels*-Säure-dimethylester“ (XVIII) krystallisierte aus Äther-Methanol in farblosen Nadeln vom Smp. 125—126° in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Windaus*. Alkalische Verseifung gab die freie Dicarbonsäure (XVII), die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 249° schmolz³⁾.

Einwirkung von Benzopersäure auf Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (XIX).

105 mg Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (XIX)⁴⁾ vom Smp. 141—142° wurden 6 Stunden mit der Lösung von 70 mg Benzopersäure (= 1,75 Mol) in 1 cm³ Chloroform gekocht, worauf keine Benzopersäure mehr nachgewiesen werden konnte. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und eingedampft. Man erhielt 113 mg farbloses Öl, das nicht krystallisierte und daher durch 6-stündiges Kochen mit der Lösung von 89 mg Kaliumhydroxyd in 0,1 cm³ Wasser und 2 cm³ Methanol verseift wurde. Die Aufarbeitung lieferte 102 mg Neutralstoff, aber keine Säuren. Der Neutralteil wurde mit *Girard's* Reagens T⁵⁾ getrennt, wobei 34 mg ketonfreie Anteile, sowie 38 mg Ketonfraktion erhalten wurden. Die letztere lieferte aus Äther Krystalle, die sich als Allopregnanolon erwiesen.

Die 34 mg ketonfreier Anteile wurden im Hochvakuum sublimiert und das Sublimat aus Aceton-Pentan umkrystallisiert, wobei 4 mg farbloser Blättchen resultierten, die bei 160—164° schmolzen. Die Mischprobe mit dem bei 165—167° schmelzenden Androstandiol-(3 β , 17 α) (XXI)⁶⁾ gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Das durch 1-stündiges Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhaltliche Diacetat schmolz bei 122° und gab bei der Mischprobe mit authentischem, bei 125—127° schmelzenden Androstandiol-(3 β , 17 α)-diacetat (XX) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *H. Gubser*), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

1) *A. Windaus*, B. **52**, 170 (1919).

2) *O. Diels*, *E. Abderhalden*, B. **37**, 3092 (1904).

3) *A. Windaus*¹⁾ fand für das analysenreine Präparat einen Smp. von 251—252°.

4) *A. Butenandt*, *L. Mamoli*, B. **67**, 1897 (1934).

5) *A. Girard*, *G. Sandulesco*, Helv. **19**, 1095 (1936).

6) *L. Ruzicka*, *M. W. Goldberg*, *H. R. Rosenberg*, Helv. **18**, 1487 (1935).