

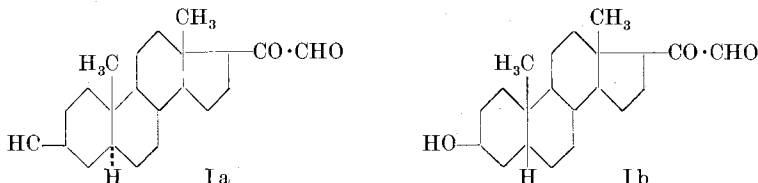
183. Steroide und Sexualhormone.

(87. Mitteilung¹⁾).Über Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) und Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21), ein Beitrag zur Kenntnis des Testalolons

von L. Ruzicka, V. Prelog und P. Wieland.

(13. IX. 43.)

Aus den Lipoiden der Schweinetestes isolierte *S. Hirano*²⁾ im Jahre 1936 eine Verbindung $C_{21}H_{32}O_3$, welche er Testalolon nannte. Auf Grund von Versuchen, auf welche in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll, nahm *Hirano* für das Testalolon die Konstitution von Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) (Ia) oder die von Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) (Ib) an³⁾.



Hirano konnte diese Annahme experimentell nicht beweisen, da es ihm nicht gelang, Testalolon in eine Verbindung bekannter Konstitution überzuführen. Obwohl nach den Angaben *Hirano*'s das Testalolon physiologisch inaktiv ist, beansprucht es als die erste aus männlichen Gonaden isolierte Verbindung der C_{21} -Reihe⁴⁾ ein bedeutendes Interesse.

Bei unseren Untersuchungen der Lipoide aus Schweinetestes⁵⁾ isolierten wir ebenfalls eine Verbindung $C_{21}H_{32}O_3$, welche im Kapauenkamm-Test unwirksam, und sehr wahrscheinlich mit dem Testalolon identisch ist. Da uns bisher nur sehr kleine Mengen der erwähnten Verbindung zur Verfügung standen, so prüften wir vorerst die von *Hirano* vorgeschlagenen Konstitutionsformeln durch die synthetische Herstellung der beiden α -Keto-aldehyde Ia und Ib, die bisher noch nicht genauer beschrieben sind und nur zusammen mit ähnlichen Verbindungen in einigen Patentanmeldungen⁶⁾ nebenbei erwähnt werden.

¹⁾ 86. Mitt. Helv. **26**, 1241 (1943). ²⁾ J. Pharm. Soc. Japan **56**, 122 (1936).

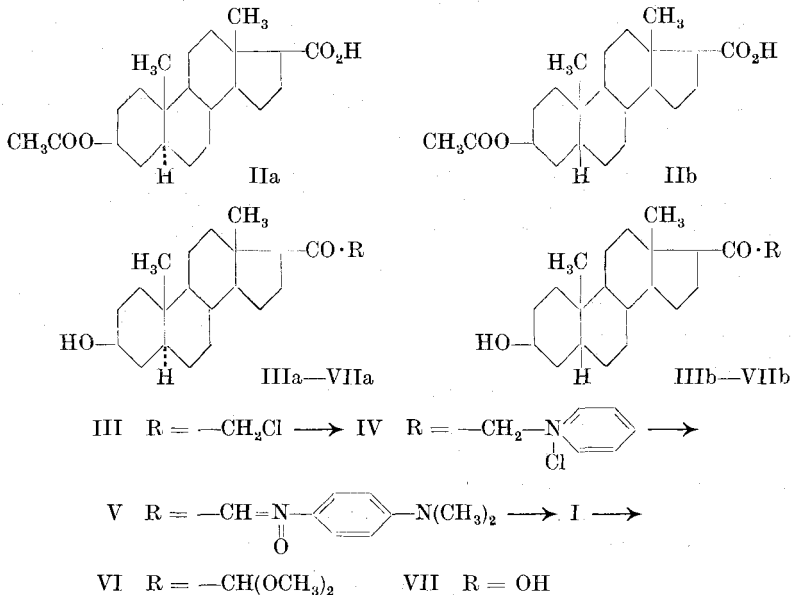
³⁾ *R. Marker* ging noch weiter, indem er lediglich auf Grund von theoretischen Überlegungen das Testalolon in die Allo-pregnan-Reihe einreichte, Am. Soc. **60**, 1728 (1938).

⁴⁾ Unlängst konnten wir zeigen, dass in den Lipoiden der Schweinetestes noch andere Steroide der C_{21} -Reihe, wie Δ^5 -Pregnen-ol-(3 β)-on-(20) und Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) vorkommen; Helv. **26**, 975 (1943). ⁵⁾ Helv. **26**, 975 (1943).

⁶⁾ Vgl. *Schering A.G.*, Franz. Pat. 843 082, C. **1940**, I, 759; D.R.P. 709 617, C. **1942**, I, 642.

Wir wählten für unsere synthetischen Versuche das Verfahren zur Herstellung von α -Keto-aldehyden aus α -Halogenketonen nach *F. Kröhnke* und *E. Börner*¹⁾, welches von *H. Reich* und *T. Reichstein*²⁾ in einem ähnlichen Falle schon mit gutem Erfolg angewandt worden ist.

Als Ausgangsprodukte dienten uns die 3 β -Acetoxy- Δ^1 -allo-cholansäure³⁾ (IIa) und die 3 β -Acetoxy- Δ^1 -cholansäure⁴⁾ (IIb), welche in bekannter Weise über die Säurechloride und die Diazoketone in die entsprechenden ω -Chlorketone IIIa und IIIb umgewandelt wurden⁵⁾. Die beiden ω -Chlorketone gaben mit Pyridin die Pyridiniumsalze IVa und IVb, welche wir mit *p*-Nitroso-dimethyl-anilin in die Nitrone Va und Vb überführten. Durch Spaltung der Nitrone mit verdünnter Salzsäure wurden die beiden α -Keto-aldehyde Ia und Ib erhalten. Diese krystallisierten aus ihren Lösungen in Äther als Hydrate mit 1 Mol Wasser, die auch nach längerem Trocknen im Hochvakuum bei 90° 1/2 Mol Wasser zurückhielten. Zur Charakterisierung der beiden α -Keto-aldehyde eignen sich besonders die gut krystallisierenden Dimethyl-acetale VIa und VIb und die Dioxime. Neben den krystallinen Hydraten erhielten wir grössere Mengen nicht krystallisierender Anteile, aus welchen jedoch die gleichen Dimethyl-acetale und Dioxime, wie aus den Hydraten, hergestellt werden konnten.



¹⁾ B. **69**, 2006 (1936).

²⁾ Helv. **22**, 1124 (1939).

³⁾ *M. Steiger* und *T. Reichstein*, Helv. **20**, 1049 (1937).

⁴⁾ *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *G. Balla*, Helv. **25**, 75 (1942); *T. Reichstein* und *H. G. Fuchs*, Helv. **23**, 663 (1940).

⁵⁾ Vgl. *M. Steiger* und *T. Reichstein*, Helv. **20**, 1164 (1937); *T. Reichstein* und *J. v. Euw*, Helv. **22**, 1209 (1939); *T. Reichstein* und *H. G. Fuchs*, Helv. **23**, 658 (1940).

Durch Oxydation mit Perjodsäure¹⁾ liess sich aus dem Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) (Ia) die 3 β -Oxy-ätio-allo-cholansäure (VIIa) und aus dem Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) Ib) die 3 β -Oxy-ätio-cholansäure (VIIb) sehr glatt erhalten, während die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte die zugehörigen 3-Keto-säuren, die 3-Keto-ätio-allo-cholansäure und die 3-Keto-ätio-cholansäure lieferte.

Aus den Eigenschaften der beiden synthetischen α -Keto-aldehyde Ia und Ib kann geschlossen werden, dass dieselben mit dem Testalolon nicht identisch sind. Auch das Verhalten des Testalolons bei der Oxydation²⁾ stützt diese Schlussfolgerung. Das Testalolon besitzt demnach nicht die von *Hirano* angenommene Konstitution.

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

Experimenteller Teil³⁾.

21-Chlor-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) (IIIa)⁴⁾.

Die Herstellung des 21-Chlor-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) erfolgte aus der 3 β -Acetoxy-ätio-allo-cholansäure (IIa)⁵⁾ über das 21-Diazo-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-acetat und das 21-Diazo-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)⁶⁾. Das rohe, durch die Umsetzung des Diazoketons mit ätherischer Salzsäure erhaltene 21-Chlor-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) wurde aus Benzol-Äther umkrystallisiert. Aus 3,32 g der 3 β -Acetoxy-ätio-allo-cholansäure konnten so 2,10 g des Chlorketons vom Smp. 152—153° gewonnen werden. Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen erhielten wir weitere 0,67 g eines weniger reinen Produktes.

21-Pyridinium-allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-chlorid (IVa).

1,0 g 21-Chlor-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) wurde in 5 cm³ trockenem Pyridin gelöst und langsam erwärmt. Das schwerlösliche Pyridiniumsalz schied sich sogleich aus; die Reaktion wurde durch halbstündiges Erwärmen auf 100-110° beendet. Zu dem noch heissen Reaktionsprodukt wurden 5 cm³ Benzol gegeben. Nach dem Erkalten wurde das Pyridiniumsalz abgesaugt, mit 10 cm³ Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,19 g, Smp. 270—273° (Zers. unter Aufschäumen). Zur Analyse wurde dreimal aus Alkohol und einmal aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Das Pyridiniumsalz bildete dann weisse Blättchen vom Smp. 273—274° (Zers. unter Aufschäumen); es enthielt nach 6-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 80—90° 1 Mol Krystallwasser.

3,686 mg Subst. gaben 9,378 mg CO₂ und 2,933 mg H₂O

5,707 mg Subst. gaben 0,174 cm³ N₂ (22°, 732 mm)

C₂₆H₄₀O₂NCl Ber. C 69,38 H 8,96 N 3,12%

Gef. „ 69,43 „ 8,91 „ 3,40%

¹⁾ Vgl. *W. M. Hoehn* und *H. L. Mason*, *Am. Soc.* **60**, 1493 (1938); **62**, 569 (1940).

²⁾ Vgl. *S. Hirano*, *J. Pharm. Soc. Japan* **56**, 128 (1936).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ *T. Reichstein* und *H. G. Fuchs*, *Helv.* **23**, 668 (1940).

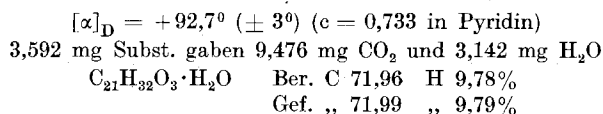
⁵⁾ *M. Steiger* und *T. Reichstein*, *Helv.* **20**, 1049 (1937).

⁶⁾ *T. Reichstein* und *J. v. Euw*, *Helv.* **22**, 1210 (1939).

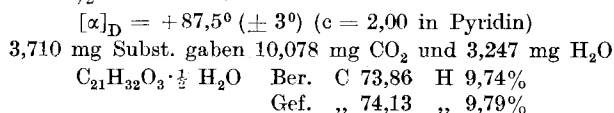
Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) (Ia):

863 mg 21-Pyridinium-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-chlorid wurden in 27 cm³ Alkohol gelöst und mit 300 mg p-Nitroso-dimethylanilin in 5 cm³ Alkohol versetzt. Darauf wurde sofort mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt, wobei das Pyridiniumsalz in feinkristalliner Form ausfiel. Unter Umschwenken wurden nun 2 cm³ n. Natronlauge zugegeben. Die Mischung färbte sich dabei intensiv braunrot und das Pyridiniumsalz ging in Lösung. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser und Reiben begann die Ausscheidung des Nitrons, welche durch 3-stündiges Stehen in der Eis-Kochsalzmischung vervollständigt wurde. Das orangefarbige Nitron wurde darauf abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Aus den Mutterlaugen konnten durch Zusatz von Wasser noch weitere Mengen einer weniger reinen Substanz gewonnen werden, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Nitron schmolz unscharf bei 119—120°.

Zur Überführung in den α -Keto-aldehyd wurde das noch feuchte Nitron in Äther aufgeschwemmt und im Scheidetrichter mit 2-n. Salzsäure zersetzt. Das Ausschütteln mit Salzsäure wurde so lange fortgesetzt, bis nichts Ungelöstes zurückblieb und die Säure sich nicht mehr gelb färbte. Die ätherische Lösung wurde dann mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und sorgfältig filtriert. Der Äther wurde bis zur beginnenden Krystallisation im Vakuum eingedampft, wobei sich insgesamt 150 mg schwach gelblicher Krystalle ausschieden. Nach dem Eindampfen zur Trockne blieben noch 280 mg der gelblichen, nicht krystallisierenden Anteile zurück, welche dasselbe Dimethylacetal und Dioxim gaben wie das krystalline Produkt. Die Krystalle sinterten bei 136°, um bei 155° vollständig zu schmelzen. Sie liessen sich nicht umkrystallisieren und wurden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur 20 Minuten getrocknet. Nach der Analyse handelt es sich um ein Hydrat des α -Ketoaldehyds mit 1 Mol Wasser¹⁾.



Eine kleine Menge des krystallinen Produktes wurde 24 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt blieb dabei fast unverändert; die Analyse stimmte auf ein Hydrat mit $\frac{1}{2}$ Mol Wasser.



¹⁾ Ähnlich verhält sich das von *H. Reich* und *T. Reichstein* beschriebene Δ^5 -Pregnenol-(3 β)-on-(20)-al-(21), *Helv.* **22**, 1130 (1939).

Oxydationsversuche. a) Mit Perjodsäure. Zu 10,7 mg Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) in 10 cm³ Alkohol wurden 12 mg Perjodsäure in 4 cm³ 50-proz. Alkohol und 0,4 cm³ 2-n. Schwefelsäure gegeben und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde mit 60 mg Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfat zurücktitriert. Der Alkohol wurde darauf im Vakuum abgedampft und die Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden die sauren Oxydationsprodukte durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung entzogen, wobei im Äther praktisch keine neutralen Produkte zurückblieben. Aus dem Natriumcarbonatauszug wurde nach dem Ansäuern die 3 β -Oxy-ätio-allocholansäure durch Ausschütteln mit Äther erhalten. Die Säure schmolz nach Umkrystallisieren aus Aceton und Sublimieren im Hochvakuum bei 245—247° und gab mit einer authentischen Probe keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Mit Chromtrioxyd. 22,7 mg Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) wurden in 6 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit 4 cm³ einer Lösung von 24 mg Chromtrioxyd in Eisessig langsam versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 300 mg Kaliumjodid in 5 cm³ Wasser und 0,5 cm³ 2-n. Schwefelsäure wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die titrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Auf übliche Weise wurden die Oxydationsprodukte in neutrale und saure Anteile getrennt, wobei nur Säuren isoliert wurden. Nach Umkrystallisieren aus Aceton-Pentan und Sublimieren im Hochvakuum erhielten wir aus den sauren Anteilen die 3-Keto-ätio-allocholansäure vom Smp. 253—254⁰¹).

3,690 mg Subst. gaben 10,194 mg CO₂ und 3,119 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₃ Ber. C 75,43 H 9,50%

Gef. „ 75,39 „ 9,45%

Dioxim. 280 mg des nichtkrystallinen Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) wurden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminacetat (aus 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat in 10 cm³ Alkohol) durch Erwärmen gelöst und über Nacht stehen gelassen. Der Alkohol wurde dann im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der Ätherauszüge blieb ein gelbliches Pulver zurück, welches dreimal aus wässrigem Pyridin umkrystallisiert wurde, Smp. 246—249° (Zers.). Für die Analyse wurde im Hochvakuum 15 Stunden bei 90° getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 9,445 mg CO₂ und 3,079 mg H₂O

3,068 mg Subst. gaben 0,216 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₂₁H₃₄O₃N₂ Ber. C 69,58 H 9,45 N 7,73%

Gef. „ 69,66 „ 9,32 „ 7,83%

¹⁾ M. Steiger und T. Reichstein, *Helv.* **20**, 1050 (1937) geben Smp. 253—256° (korr.) an.

Dimethylacetal des Allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-als-(21)
(VIa).

60 mg des krystallinen α -Keto-aldehyds wurden mit 2 cm³ einer 1-proz. methanolischen Salzsäure eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit einer Kaliumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und das Methanol im Vakuum abgedampft. Die entstandene Suspension wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der ölige Rückstand über 2 g Aluminiumoxyd (Aktivität 3)¹⁾ chromatographiert. Die krystallinen Fraktionen, welche mit Benzol eluiert wurden, krystallisierten wir zweimal aus Äther-Petroläther um. Das Dimethylacetal krystallisierte daraus in langen farblosen Nadeln vom Smp. 113 bis 115°. Für die Analyse wurde 15 Stunden im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

$$[\alpha]_D = +111,5^{\circ} (\pm 3^{\circ}) \quad (c = 2,142 \text{ in Chloroform})$$

3,710 mg Subst. gaben 9,939 mg CO₂ und 3,363 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₈ O ₄	Ber. C	72,97	H	10,12%
	Gef. „	73,11	„	10,14%

21-Chlor-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) (IIIb).

Das 21-Chlor-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) wurde aus 3 β -Oxy-ätio-cholansäure hergestellt, welche durch Verseifung eines sorgfältig gereinigten Methylester-benzoats²⁾ (Smp. 156—158°; $[\alpha]_D = +50,0^{\circ} (\pm 0,9^{\circ})$ (c = 2,28 in Chloroform)) gewonnen wurde. Die Acetylierung der Säure wurde nach einer Vorschrift von *T. Reichstein* und *H. G. Fuchs*³⁾ durchgeführt, ebenso wie die Überführung des Acetyl-Derivates in 21-Diazopregnan-ol-(3 β)-on-(20).

Das rohe Diazoketon aus 1,43 g Acetoxy-ätio-cholansäure wurde in 25 cm³ absolutem Äther aufgeschwemmt und mit einer Lösung von 15 g trockenem Chlorwasserstoff in 150 cm³ absolutem Äther versetzt. Nach 10 Minuten war die lebhaftige Gasentwicklung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser gewaschen, und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert, wobei 1,22 g eines gelb gefärbten krystallinen Rückstandes zurückblieben. Dieser wurde über 36 g Aluminiumoxyd (Aktivität 3) chromatographisch gereinigt. Aus den Benzoleluaten wurden 680 mg weissen krystallinen 21-Chlor-pregnan-ol-(3 β)-ons-(20) vom Smp. 184 bis 185° erhalten. Zur Analyse wurde zweimal aus Essigester umkrystallisiert und 16 Stunden im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

$$[\alpha]_D = +116,5^{\circ} (\pm 2^{\circ}) \quad (c = 1,439 \text{ in Chloroform})$$

3,387 mg Subst. gaben 8,911 mg CO₂ und 2,922 mg H₂O

C ₂₁ H ₃₃ O ₂ Cl	Ber. C	71,46	H	9,43%
	Gef. „	71,80	„	9,65%

¹⁾ *H. Brockmann* und *H. Schodder*, *B.* **74**, 73 (1941).

²⁾ *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *G. Balla*, *Helv.* **25**, 75 (1942).

³⁾ *Helv.* **23**, 663, 667 (1940).

21-Pyridinium-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-chlorid (IVb)

Aus 550 mg 21-Chlor-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) und 5 cm³ trockenem Pyridin wurden 590 mg des in weissen Blättchen krystallisierenden Pyridiniumsalzes vom Smp. 284° (Zers. unter Aufschäumen) erhalten. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und 10 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,745 mg Subst. gaben 9,939 mg CO₂ und 3,008 mg H₂O
 $C_{26}H_{38}O_2NCl$ Ber. C 72,28 H 8,87%
 Gef. „ 72,43 „ 8,99%

Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) (Ib).

Die Überführung des Pyridiniumsalzes in den α -Keto-aldehyd geschah in gleicher Weise wie in der Allo-Reihe. Aus 561 mg 21-Pyridinium-pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-chlorid und 195 mg p-Nitroso-dimethylanilin wurde das Nitron hergestellt, welches noch feucht mit 2-n. Salzsäure in Äthersuspension zersetzt wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-als-(21) wurde bis auf 10 cm³ eingedampft, sorgfältig filtriert und weiter bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Es krystallisierten 194 mg eines schwach gelblichen Produktes; nach Eindampfen der Mutterlaugen blieben 190 mg eines festen gelblichen Rückstandes zurück. Das krystalline Produkt, welches bei 127° sinterte, um bei 143° zu schmelzen, stellte wieder ein Monohydrat dar. Es wurde für die Analyse 20 Minuten im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +103^\circ (\pm 3^\circ)$ (c = 1,366 in Pyridin)
 3,557 mg Subst. gaben 9,368 mg CO₂ und 3,112 mg H₂O
 $C_{21}H_{32}O_3 \cdot H_2O$ Ber. C 71,96 H 9,78%
 Gef. „ 71,87 „ 9,79%

Nach 15-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 90° erhielten wir wieder ein Halbhydrat; der Schmelzpunkt blieb fast unverändert 129—147°.

$[\alpha]_D = +103^\circ (\pm 3^\circ)$ (c = 1,637 in Pyridin.)
 3,730 mg Subst. gaben 10,108 mg CO₂ und 3,266 mg H₂O
 $C_{21}H_{32}O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ Ber. C 73,86 H 9,74%
 Gef. „ 73,95 „ 9,80%

Oxydationsversuche. a) Mit Perjodsäure. Eine Oxydation von 20,1 mg Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) mit 30 mg Perjodsäure ergab, wie in der Allo-Reihe, nur saure Reaktionsprodukte. Die erhaltene 3 β -Oxy-ätio-cholansäure wurde aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum bei 170° sublimiert und schmolz bei 224—225,5°.

3,700 mg Subst. gaben 10,143 mg CO₂ und 3,324 mg H₂O
 $C_{20}H_{32}O_3$ Ber. C 74,95 H 10,07%
 Gef. „ 74,81 „ 10,05%

b) Mit Chromtrioxyd. Die unter denselben Bedingungen wie in der Allo-Reihe durchgeführte Oxydation von 23,9 mg Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-al-(21) mit 19,5 mg Chromsäure in 10 cm³ Eisessig lieferte die 3-Keto-ätio-cholansäure, welche aus Aceton umgelöst und im Hochvakuum sublimiert bei 243—246° schmolz¹⁾.

¹⁾ M. Steiger und T. Reichstein, Helv. 20, 1053 (1937) geben 246—249° korr. an.

Das Dioxim des Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-als-(21) bildete nach viermaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Pyridin fast weisse Blättchen vom Smp. 217—223° (Zers.). Für die Analyse wurde 24 Stunden im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,872 mg Subst. gaben 9,860 mg CO₂ und 3,240 mg H₂O

3,212 mg Subst. gaben 0,221 cm³ N₂ (17°, 728 mm)

C ₂₁ H ₃₄ O ₃ N ₂	Ber. C 69,58	H 9,45	N 7,73%
	Gef. „ 69,48	„ 9,36	„ 7,76%

Dimethylacetal des Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-als-(21) (VIb).

110 mg α -Keto-aldehyd wurden mit 4 cm³ einer 1-proz. methanolischen Salzsäure eine Stunde unter Rückfluss acetalisiert. Die Aufarbeitung und chromatographische Reinigung über Aluminiumoxyd ergab 70 mg weisses krystallines Acetal, welches aus Ligroin umgelöst und im Hochvakuum sublimiert wurde. Smp. 126—129°.

$[\alpha]_D = +132^\circ (\pm 10^\circ)$ (c = 0,06 in Chloroform)

2,760 mg Subst. gaben 7,378 mg CO₂ und 2,501 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₈ O ₄	Ber. C 72,97	H 10,12%
	Gef. „ 72,95	„ 10,14%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

184. Zur Kenntnis der Triterpene.

(81. Mitteilung¹⁾)

Synthese des 1, 2, 5-Trimethyl-3-oxy-naphtalins und des 1, 2, 6-Trimethyl-phenanthrens

von L. Ruzicka, Ed. Rey und W. J. Smith.

(13. IX. 43.)

A. 1, 2, 5-Trimethyl-3-oxy-naphtalin.

Die Bemühungen zur Ermittlung des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene aus den Dehydrierungsergebnissen wurden besonders gefördert durch die Aufklärung der Konstitution des bei der Dehydrierung mehrerer Triterpene entstandenen Trimethyl-naphtols, das nach der Destillation mit Zinkstaub und der darauf beruhenden Synthese als 1, 5, 6-Trimethyl-2-oxy-naphtalin erkannt worden war²⁾. Zur Orientierung über die Zuverlässigkeit des Vergleiches der krystallisierten Derivate auf Grund von Mischproben wurde schon früher eine Anzahl isomerer Trimethyl-naphtole bzw. deren Methyläther hergestellt²⁾. Wir teilen hier die Synthese eines weiteren solchen Isomeren

¹⁾ 80. Mitt. Helv. 26, 1659 (1943).

²⁾ Vgl. Helv. 19, 370, 1391 (1936).