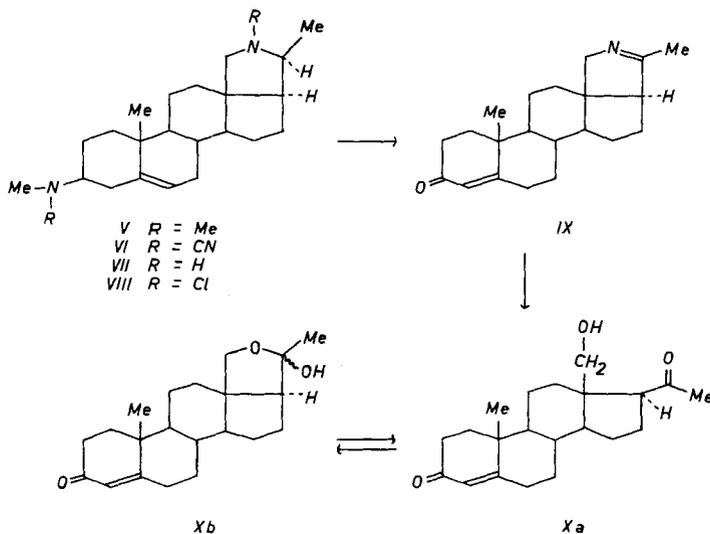


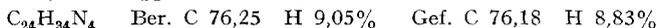


18-Hydroxy-progesteron (Xa bzw. b), liegt das erste in Stellung 18 oxygenierte Steroid-Hormon vor, welches partialsynthetisch bereitet werden konnte.

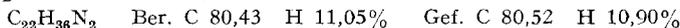


Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

**Experimentelles** <sup>7)</sup>. Ausgehend vom *Conessin* (V) lässt sich mittels Bromcyan nach der Methode von J. VON BRAUN<sup>8)</sup> in praktisch quantitativer Ausbeute das N,N'-Dicyano-conimin (VI) vom Smp. 170–171° bereiten;  $[\alpha]_{\text{D}} = +65^{\circ}$  ( $c = 1,12$ ). IR.-Absorptionsspektrum: kräftige Bande der beiden Cyano-Gruppen bei  $2215 \text{ cm}^{-1}$ .



Die alkalische Hydrolyse der Verbindung VI mit 20-proz. wässrig-alkoholischer Kalilauge im Einschussrohr bei 100° (24 Std.) liefert das bekannte Alkaloid *Conimin* (VII)<sup>9)</sup> vom Smp. 131–132°;  $[\alpha]_{\text{D}} = -29^{\circ}$  ( $c = 1,03$ ).



Die Überführung des *Conimins* (VII) in das N,N'-Dichlor-conimin (VIII) gelingt glatt durch Behandlung der Base mit 2 Mol. N-Chlor-succinimid in abs. Äther<sup>10)</sup>. Das aus Benzol-

<sup>7)</sup> Die nicht korrigierten Smp. wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden in *Chloroform-Lösung* in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in *alkoholischer Lösung* aufgenommen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in *Chloroform-Lösung* mit einem PERKIN-ELMER Mod. 21 Spektrographen von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER aufgenommen. Die potentiometrischen Titrations wurden von Dr. W. SIMON und Dr. G. LYSSY ausgeführt. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) sowie im Mikrolaboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Dr. H. GYSEL), ausgeführt. Den Genannten sei auch an dieser Stelle für ihre Hilfe bestens gedankt.

<sup>8)</sup> Vgl. J. VON BRAUN, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 1438 (1900).

<sup>9)</sup> Zur Isolierung des Conimins aus dem Pflanzenmaterial vgl. S. SIDDIQUI, J. Indian chem. Soc. **9**, 283 (1934). S. SIDDIQUI & R. H. SIDDIQUI, *ibid.* **9**, 787 (1934), haben ferner das Conimin in kleiner Ausbeute als Nebenprodukt des VON BRAUN'schen Abbaus von Conessin (V) zum iso-Conessimin, einer sek.-tertiären Base der Bruttoformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2$ , erhalten.

<sup>10)</sup> Zur Methode vgl. H. RUSCHIG, W. FRITZSCH, J. SCHMIDT-THOMÉ & W. HAEDÉ, Chem. Ber. **88**, 883 (1955).

Methanol umkristallisierte neutrale Dichlorid besitzt keinen scharfen Smp., beim Erhitzen beginnt es sich von ca. 115° an zu zersetzen;  $[\alpha]_D = +29^\circ$  ( $c = 0,67$ ).

$C_{22}H_{34}N_2Cl_2$  Ber. C 66,48 H 8,62% Gef. C 66,48 H 8,58%

Zwecks Umwandlung in das *14;20,N-18,20-Imino-3-keto-pregnadien (IX)* wird das N,N'-Dichlorid VIII mit Natriummethylat und anschliessend mit verd. Schwefelsäure behandelt. Die Verbindung IX schmilzt nach Kristallisation aus Aceton-Petroläther bei 181–182°;  $[\alpha]_D = +84^\circ$  ( $c = 0,71$ ). UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei 240 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,21$ ; IR.-Absorptionsspektrum: Dublett der  $\alpha, \beta$ -unges. Keton-Gruppierung bei 1673/1619  $cm^{-1}$ , sowie Bande mittlerer Intensität bei 1650  $cm^{-1}$  ( $-N=C<-$  Gruppe).  $pK^* = 5,80$  (gemessen in 80-proz. Methylcellosolve); Mol.-Gew. Ber. 311, Gef. 314.

$C_{21}H_{30}ON$  Ber. C 80,98 H 9,39% Gef. C 80,80 H 9,44%

Die Überführung des Zwischenproduktes IX in das gesuchte *18-Hydroxy-progesteron (Xa)* gelingt mittels salpetriger Säure. Das stickstofffreie Reaktionsprodukt schmilzt nach Kristallisation aus Aceton-Petroläther scharf und konstant bei 159–160°;  $[\alpha]_D = +159^\circ$  ( $c = 0,91$ ). UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei 242 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,16$ . IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 3600  $cm^{-1}$  (Hydroxyl C-18), 1665/1617  $cm^{-1}$  (Dublett der  $\alpha, \beta$ -unges. Keton-Gruppierung), sowie eine Schulter bei 1709  $cm^{-1}$  (Carbonyl C-20).

$C_{21}H_{30}O_3$  Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 75,88 H 9,15%

Auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums lässt sich folgern, dass das 18-Hydroxy-progesteron (Xa) in Lösung hauptsächlich in der *tautomeren 18  $\rightarrow$  20-cyclo-Halbacetal-Form Xb vorliegt*<sup>11)</sup>.

#### SUMMARY

The degradation of the *Holarrhena* alkaloid conessine (V) to 18-hydroxy-progesterone (Xa, resp. Xb) is described.

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

<sup>11)</sup> Auch das kürzlich von L. LÄBLER & F. ŠORM, Chemistry & Ind. 1958, 1661, beschriebene 3 $\beta$ ,18-Dihydroxy-5 $\alpha$ -pregnan-20-on liegt anhand der spektroskopischen Eigenschaften hauptsächlich in der tautomeren 18  $\rightarrow$  20-cyclo-Halbacetal-Form vor.

### 36. Recherches dans la série des cyclitols XXVII.

#### Transposition d'esters inositol-monophosphoriques II.

#### Préparation de l'acide ms-inositol-1(3)-phosphorique

par Th. Posternak

(22 XII 58)

Dans notre communication précédente<sup>1)</sup>, nous avons décrit la préparation du diester cyclique ms-inositol-1(3),2-phosphorique (I) par traitement de l'acide ms-inositol-2-phosphorique (II) au moyen du dicyclohexyl-carbodiimide. Soumis à l'action ménagée des acides ou des alcalis, ce diester I fournit un mélange, séparable par chromatographie sur papier, de deux acides inositol-phosphoriques dont l'un possède le Rf du produit II de départ, alors que l'autre doit représenter l'acide

<sup>1)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. 41, 1891 (1958).