U.D.C. 547.92 : 544.81

和田俊洋：ステロイド系ホルモンの誘導体の研究（第4報*）

C-17 位に水酸基を有するステロイドの呈色反応に就いて（補遺**）

Shun-yo Wada: Studies on the Derivatives of Steroidal Hormones. IV.
Color Reaction of Steroids having C₁₇-Hydroxy Group (Supplement).

(Research Laboratory, Teikoku Hormone Mfg. Co., Ltd***.)

Cortisone and 17 α -hydroxyprogesterone possess a tertiary hydroxyl in 17 α -position and would seem liable to undergo coloration by warming with an acid but the color actually does not appear. The reason for it is the presence of a carbonyl at C₂₀ and its reduction makes it easier to color with an acid.

(Received February 9, 1956)

ステロイドの呈色反応は数多くある。その中で Liebermann-Burchard 反応¹⁾, Kägi-Miescher 反応²⁾ などは酸により OH 基が脱水されて二重結合を生じ、そして呈色するものと考えられている。

C-17 位に OH 基を持つステロイドの呈色反応に関しては Miescher³⁾ 及び Boscott⁴⁾ 等の研究があり同様に酸により 17 位の OH 基が脱水されてクロモゲンを生ずるものと考えられているが、著者は C-17 位の OH 基が第二級であるか、第三級であるか、或いは α 位にあるか β 位にあるかによつて脱水に難易の差があり従つて呈色反応にも相違があるものと考え、C-17 位に OH 基を持つ次のような種々のステロイドの一定量に、微量

の希鉍酸を混じた義酸の一定量を加えて加温し呈色反応の様子を調べてみた。その結果は（各表参照）次の如く：

- 1) 99~100%義酸を用いた場合は、
(I) 及び (II) は呈色し、(III) 及び (IV) は呈色しない。
- 2) 80%義酸 1 cc と N/10 塩酸 0.5 cc の混液を用いた場合は、
(I), (II) とともに呈色するが (I) の方が発色が早い。
- 3) 80% 義酸 1 cc と 10% 塩酸 1 滴を用いた場合は、
(III) は呈色するが (IV) は呈色しない。

以上を要約すれば D 環に関しては呈色し易い順序は次のようである。

易 (I) $\leftarrow$ (II) $\leftarrow$ (III) $\leftarrow$ (IV) 難

A 環がこの呈色反応に及ぼす影響は、色調が異なるので判然とはしないが、

* 第3報：本誌 75, 883(1955)。

** 一部は第72回日本薬学会年会に発表（1952）。

*** Shimosakunobe, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken.

1) Burchard: Chem. Zentr. 1890, I, 25.

2) K. Miescher: Helv. Chim. Acta 29, 743(1946)。

3) K. Miescher, H. Kägi: Ibid. 32, 761(1949)。

4) R. J. Boscott: Nature 164, 140(1949)。

と考えられる。

以上の結果よりすれば、17 α 位に第三級 OH 基を有するコルチゾン、17 α -hydroxyprogesterone 等は当然呈色してよいわけであるが実際には 80% 醋酸 1 cc と 10% 塩酸 1 滴の混液で加温しても呈色しない。然るに、17 α -hydroxyprogesterone をエタノール中、酸化白金で接触還元し紫外外部吸収スペクトルで 240 m μ に吸収を示さないこと (α , β 不飽和ケトンの非存在)を確認してから、ジラール試薬でケトン部分と非ケトン部分に分け、この両分画について同じ呈色反応を行つた結果は、ケトン部分は呈色しない。且つ Denigés 試薬で沈澱析出せず (第三級アルコールは本試薬と熱せられて脱水を受け二重結合を生じ沈澱を析出する)、メタノール性塩酸で 3 時間煮沸して得たものは紫外外部吸収スペクトルで 240 m μ に最大吸収を示さない (α , β 不飽和ケトンを生じない)から上記のような呈色反応で二重結合を生じないものと考えられる。一方非ケトン部分は淡青緑色を呈し、Denigés 試薬で赤黄色の沈澱を析出する。

以上の結果より、コルチゾン及び 17 α -hydroxyprogesterone の如く第三級の OH 基を C-17 (α) 位に有しながら酸によつて呈色反応を起さないのは C-20 位にカルボニル基があるからであつて、カルボニル基が還元されれば呈色し易いと言える。

Table I. Color Reactions of Various Steroids in HCOOH and HCl Solution

Sample	Configu- ration of C-17 OH	m.p. (°C)	Solubility in 80% HCOOH	1 cc. of 80% HCOOH, 0.5 cc. of N/10 HCl, 6 min. in 95°	1 cc. of 80% HCOOH, 0.5 cc of N/10 HCl, 1 drop of conc. HCl, 10 min. in 95°	1 cc. of 80% HCOOH, 1 drop of 10% HCl, 15 min. in 95°	98% HCOOH in 95°
Estradiol-17 β	β	171~ 174	sol. (100°)	no color	no color	no color	no color
Estradiol-17 α	α	220~ 222	"	light pink	pink	pink	pink
Ethynylestradiol-17 β	β	142~ 145	"	no color	light red-brown	"	"
Ethynyltestosterone	β	264~ 266	less sol. (100°)	"	pink-violet	pink- violet	pink- violet
Methyltestosterone	β	156~ 160	less sol. (20°)	"	no color	yellow	no color
Methylandrostendiol- -3 β , 17 β -	β	204~ 206	sol. (100°)	"	"	pink- yellow	pink- violet
Testosterone	β	152~ 154	less sol. (20°)	"	"	no color	no color
Cortisone acetate	α	235~ 238	"	"	"	"	"
Progesterone		128~ 130	"	"	"	"	"
Cholesterol		146~ 148	less sol. (100°)	"	"	"	"
Estrone		256~ 260	"	"	"	"	"

Table II. Comparison between Ethynyl and Methyl Group

Sample	Configu- ration	1 cc of 80% HCOOH, 1 drop of 10% HCl, 8 min. in 95°	1 cc of 80% HCOOH, 1 drop of conc. HCl, 1 min. in 95°	1 cc of 80% HCOOH, 1 drop of conc. H ₂ SO ₄
Ethynyltestosterone	...C $\equiv$ CH	pink-violet	pink-violet	light pink-violet
Methylandrostendiol	...CH ₃	pink-yellow	light pink-yellow	no color

Table III. Comparison between Δ^4 -3-one and Δ^5 -3-ol Steroid

Sample	Configu- ration	1 cc. of CH ₃ COOH, 1 drop of 25% H ₂ SO ₄ , 4 min. in 95°	1 cc. of CH ₃ COOH, 1 drop of conc. H ₂ SO ₄ , 1 min. in 95°	98% HCOOH in 95°
Methyltestosterone	...CH ₃	yellow	light yellow	no color
Methylandrostendiol	...CH ₃	pink-violet	light pink-violet	pink-violet

本実験に当り御教示を賜りました研究部長新延信吉博士並びに御鞭撻を戴いた細井 稔第二研究室長に感謝致します。