

Präparative organische Elektrochemie, II<sup>1)</sup>

## Elektrokatalytische Hydrierungen in der Steroidreihe

Klaus Junghans

Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen,  
D-1000 Berlin-65, Postfach 650311

Eingegangen am 13. Mai 1974

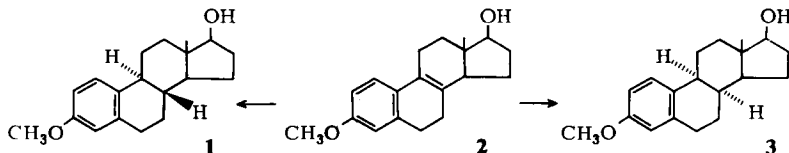
Durch Elektrolyse des Östratetraens **2** an Elektroden mit katalytisch aktiver Oberfläche erhält man stereoselektiv den 8 $\alpha$ -Östradiol-methyläther **3**. Unter sonst identischen Bedingungen führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zum 8 $\beta$ -Östradiol-methyläther **1**. Neben konjugierten Doppelbindungen, z. B. in **7** und **8**, lassen sich auch nichtaktivierte Doppelbindungen wie in **10** und **14** hydrieren, wobei Ketogruppen nicht angegriffen werden. Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **12** und **14** werden ebenfalls stereoselektiv reduziert, während die 3-Keto- $\Delta^4$ -Steroide **16** ein Gemisch der entsprechenden 5 $\alpha$ - und 5 $\beta$ -Ketone **17** ergeben.

### Preparative Organic Electrochemistry, II<sup>1)</sup>

#### Electrocatalytic Hydrogenations in the Steroid Series

Electrolysis of estratetraene **2** at catalytically active electrodes gives 8 $\alpha$ -estradiol methyl ether **3** stereoselectively. Increase of reaction temperature under otherwise identical conditions leads to 8 $\beta$ -estradiol methyl ether **1**. Besides conjugated double bonds as in **7** and **8** even non-activated bonds as in **10** and **14** are hydrogenated. Carbonyl groups are not attacked. The  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone **12** and **14** are reduced stereoselectively, while 3-keto- $\Delta^4$ -steroids **16** give mixtures of the corresponding 5 $\alpha$ - and 5 $\beta$ -ketones **17**.

Durch elektrolytische Reduktion der 8,9-Doppelbindung in dem Östratetraen **2** in flüssigem Methylamin an z. B. Platinelektroden in einer ungeteilten Zelle mit Tetraalkylammoniumsalzen als Leitsalz erhält man stereoselektiv das 8 $\beta$ ,9 $\alpha$ -Östratrien **1**<sup>1)</sup>. Bei dieser Reaktion ist die Stromausbeute mit 10–20% relativ gering wegen der als Nebenreaktion ablaufenden Reduktion der anodisch erzeugten Protonen<sup>2)</sup> zu Wasserstoff. Trotz der somit überwiegenden Wasserstoffentwicklung an der Kathode handelt es sich bei dieser Reaktion nicht um eine Hydrierung, da katalytische Hydrierungen in diesem Fall unter *cis*-Anlagerung des Wasserstoffes zum 8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -Östratrien **3** führen<sup>3)</sup>.



Eine Reduktion der 8,9-Doppelbindung in **2** in protonischen Lösungsmitteln wie z. B. wässrigem Äthanol oder Tetrahydrofuran ist selbst unter Verwendung von Tetra-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: K. Junghans, Chem. Ber. 106, 3465 (1973).

<sup>2)</sup> R. A. Benkeser, E. M. Kaiser und R. F. Lambert, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5272 (1964).

<sup>3)</sup> C. Rufer, E. Schröder und H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 705, 211 (1967).

alkylammoniumsalzen als Leitsalz und Kathoden hoher Wasserstoffüberspannung nicht durchführbar. Offenbar ist trotz der Konjugation zum aromatischen A-Ring die sterische Hinderung so groß, daß unter diesen Bedingungen das erforderliche Reduktionspotential nicht erreicht wird.

Dagegen ist es möglich, die 8,9-Doppelbindung in **2** durch Elektrolyse in sauren protonischen Lösungen an katalytisch wirksamen Elektroden unter Bildung von **3** zu hydrieren. Im folgenden wird über einige Anwendungen dieser Reaktion berichtet.

## 1. Elektrokatalytische Hydrierung von 3-Methoxy-1,3,5(10),8-östratetraen-17 $\beta$ -ol (**2**)

### 1.1. Elektrodenmaterial

Bei der Elektrolyse (0.5 A, ca. 8 V) in schwefelsaurer äthanolischer Lösung an glatten Nickel-, Platin- oder Palladiumkathoden in einer geteilten Zelle wird **2** unverändert wiedergewonnen. Führt man die Elektrolyse unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart einer Aufschlammung von Raney-Nickel<sup>4)</sup> unter gutem Rühren durch, so erhält man ein Reaktionsgemisch, das neben Ausgangsmaterial wechselnde Mengen an **3** enthält. Die während des Rührens an die Kathode prallenden Raney-Nickel-Partikel übernehmen deren Ladung und werden selbst zu einer Raney-Nickelkathode, wobei ein Teil des auf der Oberfläche des Teilchens gebildeten Wasserstoffes auf das organische Substrat übertragen wird<sup>5)</sup>.

Aufschlammungen von anderen Hydrierkatalysatoren wie z. B. Palladium auf Kohle sind ebenfalls wirksam, wobei jedoch auch bei waagrecht angeordneter Kathode und guter Bedeckung mit Katalysatormaterial die Hydrierung wenig reproduzierbar verläuft. Sehr gute Resultate erzielt man dagegen, wenn das katalytisch aktive Metall direkt auf der Arbeitselektrode abgeschieden wird. Ein Einfluß des Trägermaterials konnte hierbei nicht festgestellt werden, aus praktischen Gründen wurde in den Versuchen meist eine palladierte Platinelektrode verwendet. Wegen der hauptsächlich ablaufenden Wasserstoffentwicklung ist die Stromausbeute der Hydrierung **2**  $\rightarrow$  **3** relativ niedrig und liegt bei 20°C und 60% Umsetzung bei ca. 5%. Für eine vollständige Umsetzung wurde meist eine Elektrolysedauer angesetzt, die einer Stromausbeute von  $\leq 3\%$  entspricht.

### 1.2. Elektrolyt

Die elektrokatalytische Hydrierung von **2** gelingt nur in einem sauren Elektrolyten. Unter sonst gleichen Bedingungen ist mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung oder Tetraäthylammonium-*p*-toluolsulfonat als Elektrolyt keine Reduktion zu erkennen. Mit Natriumacetat gepufferte Essigsäure ergibt ebenfalls keine Reduktion, während mit reiner Essigsäure geringe Mengen von **3** im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden können.

Es ist bereits bekannt, daß die elektrokatalytische Hydrierung aktivierter Doppelbindungen pH-abhängig ist und die Hydriergeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert abnimmt<sup>6)</sup>, so daß diese Ergebnisse die Annahme unterstreichen, daß die 8,9-Doppelbindung in **2** aufgrund der sterischen Hinderung nur schwer zu reduzieren ist.

<sup>4)</sup> Produkt der Doduko-Chemie, Sinsheim-Elsenz.

<sup>5)</sup> H. Gerischer, Ber. Bunsenges. **67**, 164 (1963).

<sup>6)</sup> F. Beck und H. Gerischer, Z. Elektrochem. **65**, 504 (1961).

Die Reaktion ist offenbar an wäßrige Systeme gebunden, denn obwohl in flüssigem Ammoniak Ammoniumchlorid der Salzsäure im wäßrigen System entspricht, konnte **2** bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak mit Ammoniumchlorid als Elektrolyt an einer palladinierten Platinkathode nicht umgesetzt werden.

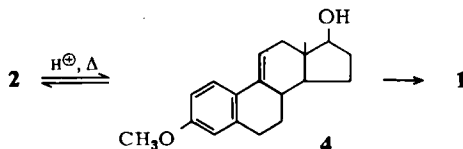
### 1.3. Stereochemie des Reaktionsproduktes

Aufgrund der bekannten Tatsache, daß katalytische und elektrokatalytische Hydrierungen nach einem gemeinsamen Mechanismus ablaufen (s. u.) und daß die katalytische Hydrierung von **2** zu **3** führt<sup>3)</sup>, ist die Bildung von **3** auch bei der elektrokatalytischen Hydrierung zu erwarten. Eine eindeutige analytische Bestätigung erwies sich im vorliegenden Fall als nicht einfach, da eine Trennung von **1** und **3** weder durch Dünnschicht- noch durch Gaschromatographie erreicht werden konnte. Eine eindeutige Bestimmung beider Substanzen im Gemisch, auch zusammen mit **2** und anderen möglichen Nebenprodukten, läßt sich dagegen mit guter Genauigkeit durch gemeinsame Auswertung von Gaschromatogramm und NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes erreichen<sup>7)</sup>. Dabei zeigt sich, daß die elektrokatalytische Hydrierung von **2** bei 20°C stereoselektiv ausschließlich **3** neben geringen Mengen **9a** liefert und damit in bezug auf Stereoselektivität<sup>7)</sup> und Reinheit des Reaktionsproduktes der katalytischen Hydrierung<sup>3)</sup> überlegen ist.

### 1.4. Reaktionstemperatur

Die Wahl der Reaktionstemperatur bei der elektrokatalytischen Hydrierung von **2** hat überraschenderweise einen Einfluß auf die Stereochemie des Reaktionsproduktes. Während, wie beschrieben, bei 20°C die Elektrolyse ausschließlich 8 $\alpha$ -Östradiol-methyläther **3** liefert, besteht das Reaktionsprodukt zum größten Teil aus dem 8 $\beta$ -Isomeren **1**, wenn die elektrokatalytische Hydrierung bei ca. 80°C bzw. der Siedetemperatur des Lösungsmittelgemisches durchgeführt wird.

Der Unterschied der Stereochemie der Reaktionsprodukte beruht auf der bekannten<sup>8)</sup> Isomerisierung der 8,9-Doppelbindung in **2** in der Wärme unter dem Einfluß von Protonen, wobei in einer Gleichgewichtsreaktion das 9(11)-Östratetraen **4** gebildet wird.



Die Doppelbindung in **4** ist sterisch weniger gehindert als in **2** und wird schneller hydriert, wobei durch eine analoge Wasserstoffanlagerung von der  $\alpha$ -Seite des Moleküls her der Östradiol-methyläther **1** mit der natürlichen 8 $\beta$ ,9 $\alpha$ -Konfiguration als Hauptprodukt entsteht. Die Stromausbeute beträgt unter diesen Bedingungen ca. 75% (bei einem Umsatz von 60%), was u. a. auch auf die leichtere Hydrierbarkeit der sterisch weniger gehinderten 9,11-Doppelbindung zurückgeführt werden kann.

<sup>7)</sup> G. A. Hoyer, K. Junghans und G. Cleve, Chem. Ber. **107**, 363 (1974).

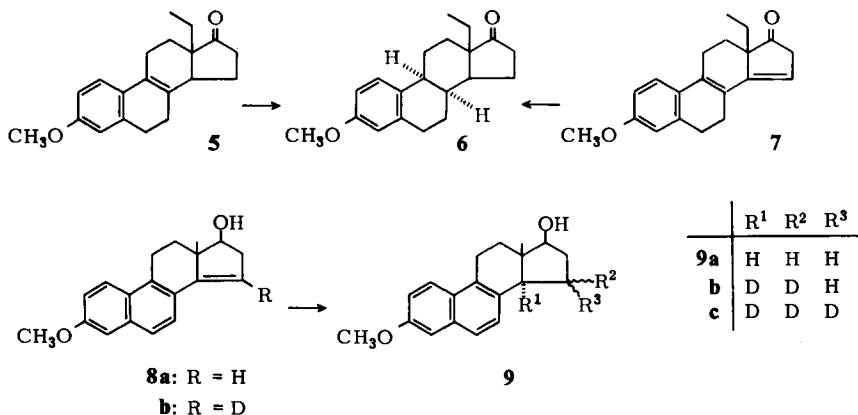
<sup>8)</sup> G. H. Douglas, J. M. H. Graves, D. Hartley, G. A. Hughes, B. J. McLoughlin, J. Siddall und H. Smith, J. Chem. Soc. **1963**, 5089.

Obleich die Reaktionsbedingungen, die zur Bildung von **1** führen, noch nicht optimiert wurden, ist es doch bemerkenswert, daß die elektrokatalytische Hydrierung von **2** unter sonst identischen Bedingungen nur durch Wahl der Reaktionstemperatur die stereochemisch isomeren Östradiol-methyläther **1** bzw. **3** zu liefern vermag.

## 2. Weitere Hydrierungen

### 2.1. Konjugierte Doppelbindungen

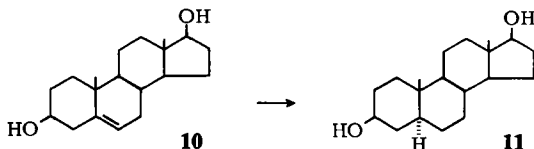
Analog zu **2** wird die 8,9-Doppelbindung in dem 13-Äthylketon **5** zu dem 8 $\alpha$ -Östronderivat **6** hydriert, welches auch direkt aus dem Pentaenon **7** erhalten werden kann. Die Carbonylgruppe wird unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen.



Im Falle des Östrahexaens **8a** wird das aromatische A,B-Ringsystem nicht hydriert, und es entsteht der Dihydroequilenin-methyläther **9a**. Wird die elektrokatalytische Hydrierung von **8a** in deuteriertem Methanol mit Deuteriochlorwasserstoff als Elektrolyt vorgenommen, so isoliert man ein Gemisch von etwa gleichen Teilen **9b** und **c** neben 10% **8b**.

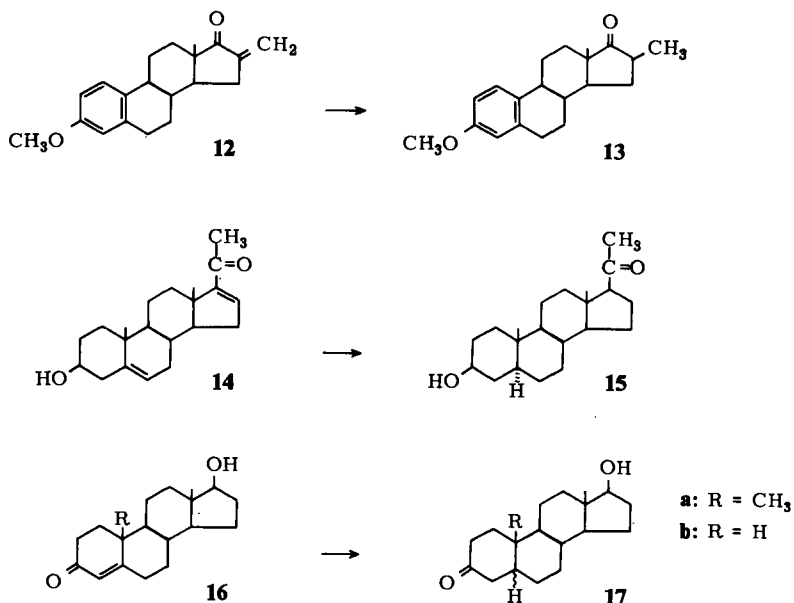
### 2.2. Nichtaktivierte Doppelbindungen

Die elektrokatalytische Hydrierung ist nicht auf die Sättigung aktivierter Doppelbindungen beschränkt. So wird die nichtaktivierte 5,6-Doppelbindung in dem Androstendiol **10** sowie in **14** ebenfalls stereoselektiv hydriert.



### 2.3. $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Ketone

Das exocyclisch ungesättigte Keton **12** sowie **14** werden zu den stereochemisch einheitlichen Ketonen **13** bzw. **15** hydriert.



Stereochemisch nicht einheitlich verläuft dagegen die elektrokatalytische Hydrierung der 3-Keto- $\Delta^4$ -Steroide **16**, die, in Analogie zu den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung<sup>9)</sup>, zu einem Gemisch der entsprechenden 5 $\alpha$ - und 5 $\beta$ -Steroide **17** in wechselnder Zusammensetzung führt.

## Diskussion

Der Mechanismus der Wasserstoffübertragung bei der elektrokatalytischen Hydrierung ist an einfachen ungesättigten Verbindungen untersucht worden und identisch mit dem der normalen katalytischen Hydrierung<sup>6,10)</sup>, so daß hier mechanistische Fragen nicht untersucht wurden. Mit einem gemeinsamen Reduktionsmechanismus steht auch die Beobachtung im Einklang, daß in den untersuchten Beispielen jeweils dieselben Produkte wie bei der katalytischen Hydrierung erhalten wurden.

Während bei der katalytischen Hydrierung die Diffusion des Wasserstoffes an die Katalysatoroberfläche meist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und in der Praxis daher unter intensivem Schütteln bzw. Rühren und erhöhtem Druck im Autoklaven gearbeitet werden muß, gelingt die elektrokatalytische Hydrierung selbst schwer reduzierbarer Verbindungen bei 20°C unter Normaldruck, so daß in Glas- oder Kunststoffgefäßen gearbeitet werden kann. Neben der teilweise größeren Stereoselektivität (vgl. **2**  $\rightarrow$  **3**) zeichnet sich dadurch für die elektrokatalytische Hydrierung allgemein ein nicht zu unterschätzender praktischer Vorteil ab.

<sup>9)</sup> I. Jardine, R. W. Howsam und F. J. McQuillin, J. Chem. Soc. C **1969**, 260.

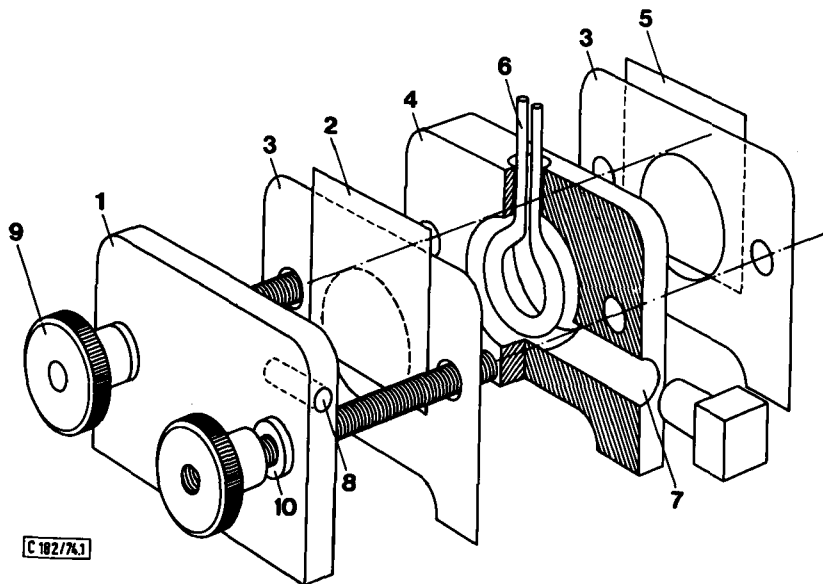
<sup>10)</sup> M. v. Stackelberg und P. Weber, Z. Elektrochem. **56**, 806 (1952); X. de Hemptinne und J. C. Jungers, Z. Physik. Chem. **15**, 137 (1958); I. Telcs und F. Nagy, Magyar Kem. Folyiorat **66**, 150 (1960); I. V. Kudrjasov und V. L. Kocetkov, Kinetika i Kataliz **11**, 692 (1970).

Für die Aufnahme und Diskussion der spektroskopischen Daten danken wir Herrn Dr. G. A. Hoyer (Schering AG), Herrn Prof. Dr. R. Wiechert (Schering AG) für die Überlassung von Vergleichssubstanzen.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden in ca. 0.2 M Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  mit dem Varian HA 100 aufgenommen (Tetramethylsilan als innerer Standard).

**Allgemeine Elektrolysebeschreibung:** Für kleine Ansätze (bis 0.20 g) wurde eine durch eine Ionenaustauschermembran geteilte Elektrolysezelle aus Teflon verwendet, deren Anoden- und Kathodenraum ca. 10 ml Lösung faßte (vgl. Abb.). Elektrolysen mit größeren Steroidmengen wurden in einer konventionellen H-Zelle aus Glas mit einem Katholytvolumen von ca. 150 ml durchgeführt. Als Membran wurde in beiden Fällen ein Kationenaustauscher (Nafion XR 170, DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA) verwendet. In den beschriebenen Versuchen war die Arbeitselektrode jeweils ein palladiertes Platinblech ( $3.2 \times 3.2$  cm), die Anode bestand aus einem gleich großen Platinblech. Als Anolyt diente eine 10proz. wäßr. Lösung der im Katholyten verwendeten Säure. Als Stromquelle diente ein Power Supply der Fa. Trygon Electronics HR 160-1.5.



Miniaturelektrolysezelle (Darstellung einer Hälfte)

- 1 Messingplatte 2 Platinblech 3 Dichtung  
 4 Teflonblock (Anoden- bzw. Kathodenraum, ca. 10 ml Fassungsvermögen)  
 5 Ionenaustauscher 6 Glaswendel als Kühler 7 Ablassöffnung mit Stopfen  
 8 Bohrung für Bananenstecker 9 Rändelschraube 10 Isolierung

Nach beendeter Elektrolyse wurde der Katholyt i. Vak. eingengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das kristalline Reduktionsprodukt nach 1–2 h filtriert. Im Falle eines öligen Niederschlages wurde mit Chloroform extrahiert, dieses mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. verdampft. Der

Gehalt der Produkte wurde durch gaschromatographischen Vergleich (F & M 400) der Retentionszeiten mit authent. Substanzen und Ausmessen der einzelnen Peakflächen bestimmt. Die Identität aller Substanzen wurde zudem durch Vergleich der spektroskopischen Daten gesichert.

**Palladierung der Arbeitselektrode:** Das gut gereinigte Trägerblech (Palladium, Platin, Gold, Kupfer) wurde in einer 2proz. Palladiumchloridlösung in 1 N HCl als Kathode gegen eine gleichgroße Platinanode 30 min bei 0.4 A elektrolysiert.

**3-Methoxy-8 $\alpha$ -östra-1,3,5(10)-trien-17 $\beta$ -ol (3):** 100 mg 3-Methoxy-1,3,5(10),8-östratetraen-17 $\beta$ -ol (2) wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure bei 20°C 2 h bei 0.4 A elektrolysiert. Das kristalline Reaktionsprodukt (96 mg, 96%) vom Schmp. 98°C bestand nach Auswertung des Gaschromatogramms und NMR-Spektrums<sup>7)</sup> aus 96% 3 und 4% 9a (Stromausb. 2%) (Lit.-Schmp. von 3 101.5–102°C<sup>11)</sup>).

**3-Methoxy-8 $\beta$ -östra-1,3,5(10)-trien-17 $\beta$ -ol (1):** 1.00 g 2 wurden in 80 ml Äthanol und 10 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß 2 h bei 0.3 A elektrolysiert. Nach der kombinierten Auswertung des Gaschromatogramms und NMR-Spektrums des Reaktionsproduktes<sup>7)</sup> (0.99 g, 99%, Stromausb. 30%) bestand dieses aus 70% 1 und 20% 3 neben ca. 5% 9a. Umkristallisation von 0.7 g Reaktionsprodukt aus Methanol ergab 0.42 g 1 vom Schmp. 96°C (Lit.<sup>12)</sup> 97–98.5°C), keine Depression mit reinem 1.

***d,l*-3-Methoxy-18-methyl-8 $\alpha$ -östra-1,3,5(10)-trien-17-on (6)**

a) 100 mg *d,l*-3-Methoxy-18-methyl-1,3,5(10),8-östratetraen-17-on (5) wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure 1 h bei 0.4 A elektrolysiert. Nach Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand (98 mg, 98%) aus Methanol-Wasser kristallisiert und ergab 45 mg 6 vom Schmp. 96–100°C (Lit.<sup>13)</sup> 93–96°C), keine Depression mit authent. Material.

b) 100 mg *d,l*-3-Methoxy-18-methyl-1,3,5(10),8,14-östrapentaen-17-on (7) wurden wie unter a) elektrolysiert. Umkristallisation des öligen Rückstandes (89 mg, 89%) aus Methanol-Wasser ergab 51 mg 6 vom Schmp. 98–99°C, keine Depression mit der nach a) hergestellten Substanz und authent. Material.

***3-Methoxy-1,3,5(10),6,8-östrapentaen-17 $\beta$ -ol (9a)***

a) 50 mg 3-Methoxy-1,3,5(10),6,8,14-östrahexaen-17 $\beta$ -ol (8a) wurden in 7.5 ml Äthanol und 2.5 ml 10proz. Schwefelsäure 1 h bei 0.4 A elektrolysiert. Das kristalline Reaktionsprodukt (39 mg, 78%) vom Schmp. 143–144.5°C war reines 9a (Lit.<sup>14)</sup> Schmp. 149.5 bis 150.5°C), Misch-Schmp. mit authent. Material 145°C.

b) 50 mg 8a wurden in 9 ml Tetradeuteriomethanol und 0.4 ml 20proz. Deuteriosalzsäure 0.5 h bei 0.4 A elektrolysiert. Als Membran wurde hierbei ein Anionenaustauscher (Fa. Ionics, Nepton AIII BZL 183) verwendet, Anolyt war 10 ml 10proz. Salzsäure. Das kristalline Rohprodukt (33 mg, 66%) vom Schmp. 145°C enthielt nach Auswertung der NMR- und MS-Daten 45% 9b, 35% 9c neben 10% 8b.

**5 $\alpha$ -Androstan-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol (11):** 100 mg 5-Androsten-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol (10) wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure 1 h bei 0.4 A elektrolysiert. Das kristalline Reaktionsprodukt (81 mg, 81%) vom Schmp. 152°C ergab nach Umkristallisation von 42 mg aus Essigester 28 mg 11, farblose Kristalle vom Schmp. 163°C (Lit.<sup>15)</sup> 161–163°C), keine Depression mit authent. Material.

<sup>11)</sup> D. K. Banerjee, B. Sugavanam und G. Nadamuni, Tetrahedron Lett. 1968, 2771.

<sup>12)</sup> A. L. Wilds und N. A. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5366 (1953).

<sup>13)</sup> G. A. Hughes und H. Smith, US-Pat. 3407217 (1968) [C. A. 70, 88089 q (1969)].

<sup>14)</sup> W. E. Bachmann und A. S. Dreiding, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1323 (1950).

<sup>15)</sup> A. Bowers, J. Org. Chem. 26, 2043 (1961).

*3-Methoxy-16 $\beta$ -methyl-1,3,5(10)-östratrien-17-on (13)*: 100 mg 3-Methoxy-16-methylen-1,3,5(10)-östratrien-17-on (**12**) wurden in 9 ml Äthanol und 1 ml 10proz. Schwefelsäure 0.5 h bei 0.4 A elektrolysiert. Das kristalline Reaktionsprodukt (78 mg, 78%) vom Schmp. 83°C ergab nach Umkristallisation aus Methanol-Wasser 61 mg **13**, farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°C (Lit.<sup>16</sup>) 90–92°C), keine Depression mit authent. Material.

*3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ -pregnan-20-on (15)*: 100 mg 3 $\beta$ -Hydroxy-5,16-pregnadien-20-on (**14**) wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure 1 h bei 0.4 A elektrolysiert. Das kristalline Reaktionsprodukt (90 mg, 90%) vom Schmp. 175°C ergab nach Umkristallisation von 43 mg aus Aceton-Hexan 33 mg **15** vom Schmp. 190°C (Lit.<sup>17</sup>) 193–195.5°C), keine Depression mit authent. Material.

*Elektrolyse von Testosteron (16a)*: 200 mg **16a** wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure 7 min bei 0.4 A elektrolysiert. Der kristalline Rückstand (185 mg, 92%) vom Schmp. 138°C enthielt nach Auswertung des Gaschromatogramms (2 m 0.5% OV 210/BDSU auf Chromosorb G, 60–80 Mesh) 44% 5 $\beta$ -**17a** und 13% 5 $\alpha$ -**17a** neben 26% Ausgangsmaterial (Stromausb. 45.8%).

*Elektrolyse von Nortestosteron (16b)*: 100 mg **16b** wurden in 8 ml Äthanol und 2 ml 10proz. Schwefelsäure 1 h bei 0.4 A elektrolysiert. Der ölige Rückstand (88 mg, 88%) enthielt nach Auswertung des Gaschromatogramms (2 m 0.5% OV 225 auf Chromosorb G, 60–80 mesh) 72% 5 $\alpha$ -**17b** neben 17% 5 $\beta$ -**17b** und 6% Ausgangsmaterial.

<sup>16</sup>) F. A. Kincl und M. Garcia, Chem. Ber. **92**, 595 (1959).

<sup>17</sup>) N. L. Allinger und M. A. DaRooge, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4256 (1961).