

## 69. Über Steroide und Sexualhormone.

(84. Mitteilung<sup>1)</sup>).17 $\alpha$ -Oxy-20-keto-Verbindungen der Pregnen- und der Allo-pregnan-Reihe

von M. W. Goldberg, R. Aeschbacher und E. Hardegger.

(13. II. 43.)

Zur Bereitung von 17 $\alpha$ -Oxy-20-keto-Steroiden vom Typus des  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-pregnen-20-ons (III) sind bis heute keine geeigneten Methoden beschrieben worden. Die verschiedenen Versuche, an die Dreifachbindung des leicht zugänglichen 17-Äthinyl-androsten-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diols (I) Wasser anzulagern und auf diese Weise zum Dioxyketon (III) zu gelangen, verliefen meist unbefriedigend. Wurde die Hydratisierung des Äthinyl-carbinols (I) in saurer Lösung durchgeführt, z. B. in Gegenwart von Borfluorid-Äther und Quecksilber(II)-oxyd als Katalysatoren, so konnte als Hauptprodukt der Reaktion stets nur das zweifach acetylierte Dioxyketon (IV) isoliert werden<sup>2)5)</sup>. Auch die von *Ruzicka, Goldberg* und *Hunziker*<sup>3)</sup> beschriebene Hydratisierung des Acetylen-carbinols (I) mit Quecksilber(II)-acetat in neutralem Medium lieferte nur das 17-Mono-acetat des Dioxyketons (III), welches, wie das Diacetat (IV), bei der alkalischen Verseifung in das Poly-hydro-chrysen-Derivat (VI) umgelagert wurde.

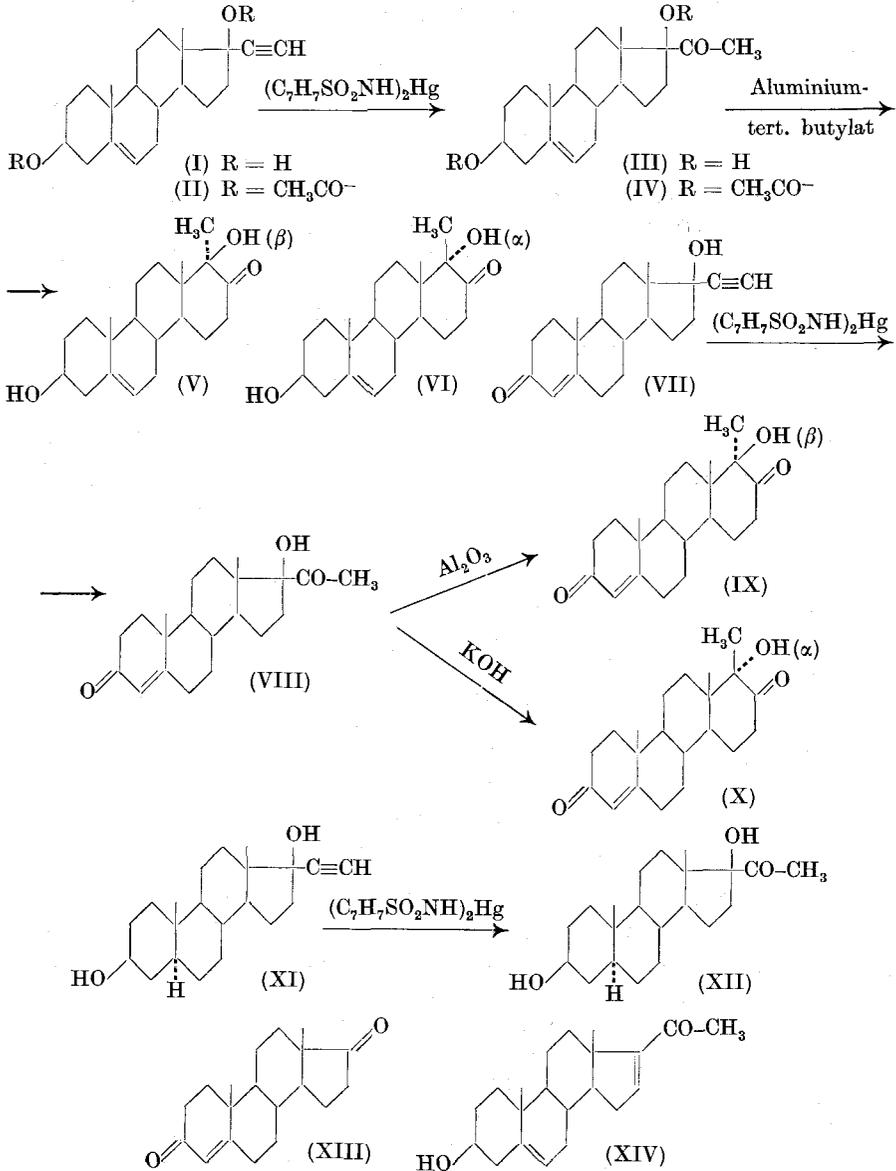
Das einzige Verfahren, nach dem es bisher möglich war,  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-pregnen-20-on (III) und 3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-allo-pregnan-20-on (XII) bzw. deren 3-Mono-acetate in mässiger Ausbeute herzustellen, hat *H. E. Stavely*<sup>4)</sup> ausgearbeitet. Darnach erfolgt die Anlagerung von Wasser an die beiden Äthinyl-carbinole (I) und (XI)<sup>5)</sup> im zweiphasigen System Benzol-Wasser in Gegenwart von Anilin und von Quecksilber(II)-chlorid.

Unsere früheren Beobachtungen bei der Bildung von  $\Delta^{5,16}$ -3 $\beta$ -Oxy-pregnadien-20-on<sup>6)</sup> (XIV) aus (I) und Quecksilber(II)-acetamid führten schliesslich zur Auffindung geeigneter Bedingungen für die Hydratisierung beliebiger 17 $\alpha$ -Oxy-17-äthinyl-Steroide. Das neue Verfahren, bei welchem wir anstelle von Quecksilber(II)-acetamid das p-Toluolsulfamid-quecksilber(II) verwenden und als Lösungsmittel statt absoluten Äthanols nur 96-proz. Äthylalkohol, wurde zunächst am  $\Delta^5$ -17-Äthinyl-androsten-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol (I) erprobt. Wir erhielten dabei in vorzüglicher Ausbeute reines  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-pregnen-

<sup>1)</sup> 83. Mitt. Helv. **26**, 288 (1943).<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, K. Gützi* und *T. Reichstein*, Helv. **22**, 626 (1939).<sup>3)</sup> Helv. **22**, 707 (1939).<sup>4)</sup> Am. Soc. **63**, 3127 (1941).<sup>5)</sup> Vgl. *C. W. Shoppee* und *D. A. Prins*, Helv. **26**, 185, 201 (1943).<sup>6)</sup> *M. W. Goldberg* und *R. Aeschbacher*, Helv. **22**, 1185 (1939).

20-on (III), welches bei der Behandlung mit Aluminium-tert. butylat, wie zu erwarten war, unter Ringerweiterung hauptsächlich  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha\beta$ -Dioxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-17-on (V) lieferte.

Im Gegensatz zur Methode von *H. E. Stavelly* (l. c.) ist unser Verfahren besonders auch zur Hydratisierung von 17-Äthynyl-testosteron (VII) geeignet. Man erhält dabei eine recht beständige, schön kristallisierte Verbindung der Bruttozusammensetzung  $C_{21}H_{30}O_3$ , welche bei



192—193° schmilzt und in Dioxan eine spez. Drehung von + 64,4° besitzt, und deren U.V.-Absorptionsspektrum die für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone charakteristische Bande bei 240 m  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,25$ ) aufweist. Die Substanz unterscheidet sich in den physikalischen Daten kaum vom  $\Delta^4$ -17 $\alpha$ -Oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-3,17-dion (IX)<sup>1</sup>), in welch' letzteres sie sich durch Umlagerung unter der Einwirkung von aktiviertem Aluminiumoxyd fast quantitativ überführen lässt. Die Verschiedenheit der neuen Verbindung von (IX) ergibt sich aus der grossen gegenseitigen Erniedrigung der Schmelzpunkte beider Substanzen bei der Mischprobe.

Bei der Behandlung mit methanolischer Kalilauge wird das aus 17-Äthynyl-testosteron (VII) bereitete neue Oxy-diketon in schlechter Ausbeute in das schon lange bekannte  $\Delta^4$ -17 $\alpha$ -Oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-3,17-dion<sup>2</sup>) (X) umgewandelt, dessen Identität wir durch Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft sicherstellten. Die bei der alkalischen Umlagerung von (VIII) in (X) in überwiegender Menge entstehenden sauren Anteile untersuchten wir nicht näher.

Im Oxy-diketon vom Smp. 192° liegt mit Sicherheit das 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron (VIII) vor, obzwar es uns bisher nicht gelungen ist, daraus durch oxydativen Abbau das  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion (XIII) herzustellen.

Aus 17-Äthynyl-androstan-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol (XI) gelangten wir schliesslich nach unserer neuen Hydratisierungsmethode noch zum 3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-allo-pregnan-20-on (XII), welches von *Shoppee* und *Prins* (l. c.) kürzlich nach den Angaben von *Stavelly* ebenfalls aus (XI) dargestellt wurde.

Nach den eingehenden theoretischen Überlegungen und dem umfangreichen experimentellen Material, welches *Shoppee* und *Prins* in ihren letzten Abhandlungen<sup>3</sup>) mitteilten, erübrigt sich eine weitere Diskussion über die Konstitution der hier beschriebenen Verbindungen.

Über die Ergebnisse der biologischen Prüfungen von 17 $\alpha$ -Oxyprogesteron berichten wir später.

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

#### Experimenteller Teil<sup>4</sup>).

$\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-20-on (III) aus (I).

1 g  $\Delta^5$ -17-Äthynyl-androsten-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol (I) wurden nach Zugabe von 1,86 g p-Toluolsulfamid-quecksilber<sup>5</sup>) und 50 cm<sup>3</sup> 96-proz.

<sup>1</sup>) *C. W. Shoppee* und *D. A. Prins*, *Helv.* **26**, 201 (1943).

<sup>2</sup>) *L. Ruzicka* und *H. F. Meldahl*, *Helv.* **21**, 1760 (1938).

<sup>3</sup>) *Helv.* **26**, 185, 201 (1943). Die Konfiguration am Kohlenstoffatom 17 $\alpha$  der Verbindungen (V), (VI), (IX) und (X) wurde in Übereinstimmung mit dieser Arbeit formuliert. *Stavelly* (l. c.) hat die entgegengesetzte Schreibweise gewählt.

<sup>4</sup>) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>5</sup>) Zur Bereitung von p-Toluolsulfamid-quecksilber(II) wurden 2,1 Mol p-Toluolsulfamid mit 1 Mol Quecksilber(II)-oxyd 2½ Stunden auf 195—200° erhitzt. Nach dem

Alkohol 72 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. In die klare, grüne Lösung leitete man bei Zimmertemperatur so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alles Quecksilber als Sulfid gefällt war. Nun entfernte man den Alkohol im Vakuum und extrahierte den schwarzen Rückstand im Soxhlet mit Äther. Das weisse Reaktionsprodukt wurde nach dem Verdampfen des Äthers in Essigester gelöst. Man wusch die Essigester-Lösung sodann mit Wasser, entfernte das p-Toluolsulfamid mit wenig eiskalter 2-n. Kalilauge und schüttelte erneut mit Wasser bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampfte man den Essigester im Vakuum. Der Rückstand wog 1 g. Er wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Bei langsamem Abkühlen erhält man das Dioxyketon (III) in grossen hexagonalen Blättchen; bei raschem Abkühlen oder nach Zusatz von Hexan krystallisierte es in langen Nadeln. Beide Formen schmolzen bei 190—191<sup>o</sup>). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80<sup>o</sup> während 12 Stunden getrocknet.

Blättchen: Smp. 190—191<sup>o</sup>.

3,761 mg Subst. gaben 10,456 mg CO<sub>2</sub> und 3,262 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 75,86 H 9,70%

Gef. „ 75,87 „ 9,71%

[α]<sub>D</sub> = -83,6<sup>o</sup> (± 3<sup>o</sup>) (c = 1,24 in Dioxan)

Nadeln: Smp. 190—191<sup>o</sup>.

4,126 mg Subst. gaben 11,46 mg CO<sub>2</sub> und 3,60 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 75,86 H 9,70%

Gef. „ 75,80 „ 9,76%

[α]<sub>D</sub> = -87,9<sup>o</sup> (± 3<sup>o</sup>) (c = 1,24 in Dioxan)

Oxim. 100 mg Δ<sup>5</sup>-Pregnen-3β,17α-diol-20-on wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol mit 70 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 140 mg Natriumacetat während 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann bis zur Trübung mit Wasser versetzt und abgekühlt, wobei das Oxim in feinen Nadeln auskrystallisierte. Die Substanz schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol unscharf bei 255—260<sup>o</sup>. Zur Analyse wurde das Oxim 6 Stunden im Hochvakuum bei 80<sup>o</sup> getrocknet.

3,676 mg Subst. gaben 9,770 mg CO<sub>2</sub> und 3,168 mg H<sub>2</sub>O

4,720 mg Subst. gaben 0,168 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 724 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 72,58 H 9,57 N 4,03%

Gef. „ 72,53 „ 9,64 „ 3,94%

3-Mono-acetat<sup>2)</sup>: 100 mg Δ<sup>5</sup>-Pregnen-3β,17α-diol-20-on wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Um die Abscheidung des Acetats zu vervollständigen, kühl-

Erkalten wurde der pulverisierte Rückstand zweimal je mit der vierfachen Menge Alkohol ausgekocht, um den geringen Überschuss an p-Toluolsulfamid zu entfernen. Das früher [(Helv. 22, 1185 (1939))] verwendete Quecksilber(II)-acetamid war auf gleiche Weise dargestellt worden.

<sup>1)</sup> Nach 2 Jahren zeigten die Nadeln einen Schmelzpunkt von 262—276<sup>o</sup>. Nach dem Umlösen aus Essigester schmolz das Dioxyketon erneut bei 186—190<sup>o</sup>. Aus den Mutterlaugen konnte kein Δ<sup>5</sup>-3β,17α-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androsten-17-on isoliert werden.

<sup>2)</sup> Vgl. H. E. Stavelly, Am. Soc. 62, 489 (1940); C. W. Shoppee und D. A. Prins, Helv. 26, 201 (1943).

ten wir die mit Krystallen durchsetzte Lösung auf  $-10^{\circ}$ . Die abfiltrierten Krystalle konnten durch Erwärmen auf  $100^{\circ}$  bei 12 mm Hg weitgehend von Pyridin-acetat und Acetanhydrid befreit werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester schmolz das Monoacetat bei  $186-188^{\circ}$ .

3,658 mg Subst. gaben 9,882 mg  $\text{CO}_2$  und 2,984 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$	Ber. C 73,76	H 9,15%
Gef. „	73,72	„ 9,13%

$[\alpha]_{\text{D}} = -80,5^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 1,08$  in Dioxan)

Oxim des 3-Mono-acetats<sup>1)</sup>: 50 mg  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-20-on-3-acetat wurden mit 70 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 140 mg Natriumacetat in 5 cm<sup>3</sup> Methanol während 4 Stunden gekocht. Beim Abkühlen der Lösung krystallisierte das Oxim aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und dreimal aus Methanol umkrystallisiert. Das Oxim, das bei  $235-240^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz, wurde zur Analyse 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

4,010 mg Subst. gaben 10,44 mg  $\text{CO}_2$  und 3,24 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}$	Ber. C 70,92	H 9,06%
Gef. „	71,05	„ 9,04%

$\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Diacetoxy-pregnen-20-on (IV) aus (II).

1 g  $\Delta^5$ -17-Äthynyl-androsten-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-diacetat (II) wurde mit 1,75 g p-Toluolsulfamid-quecksilber während 72 Stunden in 50 cm<sup>3</sup> 96-proz. Äthylalkohol auf dem Wasserbad gekocht. Die grünlich gefärbte Lösung verarbeitete man wie oben beschrieben. Der aus dem Trockenrückstand erhaltene Ätherextrakt wurde vorsichtig mit Wasser, mit eiskalter 1-n. Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Der weisse Rückstand wog 1,05 g. Er wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Das zur Analyse im Hochvakuum bei  $80^{\circ}$  während 16 Stunden getrocknete Präparat schmolz bei  $194-195^{\circ}$ .

4,050 mg Subst. gaben 10,67 mg  $\text{CO}_2$  und 3,17 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$	Ber. C 72,08	H 8,71%
Gef. „	71,90	„ 8,76%

$[\alpha]_{\text{D}} = -54,4^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 1,23$  in Dioxan)

Das gleiche Diacetat erhielten wir auch aus  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-20-on (III), welches zur Acetylierung in Pyridin und Acetanhydrid während 48 Stunden auf  $105^{\circ}$  erwärmt wurde.

Versuch zur Oxydation des Dioxyketons (III) mit Aluminium-tert. butylat. 450 mg  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -diol-20-on (III) und 1 g Aluminium-tert. butylat wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol gelöst, mit 5 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Aceton versetzt und während 16 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wurde das Aceton im Vakuum verdampft, die benzolische Lösung mit Wasser, 2-n. Schwefelsäure und wieder mit Wasser gründlich gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Benzols wog der weisse Rückstand 360 mg. Das Produkt wurde zweimal aus Essigester und zweimal aus Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei  $176-178^{\circ}$ . Die Mischproben mit dem Dioxy-keton (III), sowie mit 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron (VIII) zeigten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf  $155-170^{\circ}$ . Zur Analyse wurde während 24 Stunden bei  $80^{\circ}$  im Hochvakuum getrocknet.

3,680 mg Subst. gaben 10,290 mg  $\text{CO}_2$  und 3,040 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$	Ber. C 76,32	H 9,15%
Gef. „	76,31	„ 9,24%

<sup>1)</sup> Am. Soc. 62, 489 (1940).

Es liegt wahrscheinlich zur Hauptsache das  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\alpha$  $\beta$ -Dioxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-17-on (V) vor, welches nach *Shoppee* und *Prins*<sup>1)</sup> bei 176—178° schmilzt und in Chloroform eine spez. Drehung von  $-105,6^\circ (\pm 3^\circ)$  besitzt. Da unsere Substanz im U.V.-Absorptionsspektrum eine Bande bei 240 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,2$ ) aufweist, so ist anzunehmen, dass sie als Verunreinigung noch ca. 10%  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigtes Keton (VIII) und/oder (IX) enthält.

17 $\alpha$ -Oxy-progesteron ( $\Delta^4$ -Pregnen-17 $\alpha$ -ol-3,20-dion)  
(VIII) aus (VII).

1 g 17-Äthinyl-testosteron ( $\Delta^4$ -17-Äthinyl-androsten-17 $\alpha$ -ol-3-on (VII) wurde mit 1,86 g p-Toluolsulfamid-quecksilber in 100 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol während 100 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Substanz löste sich dabei nicht vollständig. Die grünliche Suspension wurde wie oben mit Schwefelwasserstoff behandelt und darauf der Alkohol abgedampft. Die Extraktion des Trockenrückstandes mit Äther lieferte 980 mg weisse Substanz, von welcher sich in 10 cm<sup>3</sup> kaltem Essigester jedoch nur 510 mg lösten. Der unlösliche Rest war unverändertes Äthinyl-testosteron. Der lösliche Anteil wurde zweimal aus Essigester und zweimal aus Essigester-Hexan umkrystallisiert. Das 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron erhält man in groben Körnern vom Smp. 192—193°<sup>2)</sup>. Das Analysenpräparat wurde 18 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,703 mg Subst. gaben 10,350 mg CO<sub>2</sub> und 3,048 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 76,32 H 9,15%  
Gef. „ 76,28 „ 9,24%

$[\alpha]_D^{20} = +64,4^\circ (\pm 3^\circ)$  ( $c = 1,04$  in Dioxan)

Bei der Mischprobe mit dem Dioxy-keton (III), sowie mit  $\Delta^4$ -17 $\alpha$  $\beta$ -Oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-3,17-dion<sup>3)</sup> wurde der Schmelzpunkt um 20—30° erniedrigt.

$\Delta^4$ -17 $\alpha$  $\beta$ -Oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-3,17-dion  
(IX) aus (VIII).

10 mg 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron (VIII) wurden in 2 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und unter Schütteln 1 Tropfen Wasser zugesetzt. Die benzolische Lösung filtrierte man durch eine Säule von 1 g aktiviertem Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse I nach *Brockmann*<sup>4)</sup>), während das zugesetzte Wasser durch vorsichtiges Abgiessen zurückgehalten wurde. Nach 2 Stunden wurde mit je 20 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol, Äther, Chloroform und Chloroform-Methanol (1 : 1) eluiert. Die Chloroformfraktion lieferte nach dem Eindampfen 9 mg farbloses Öl, das nach Zugabe von einigen Tropfen Essigester sofort durchkrystallisierte. Die Krystalle schmolzen bei 181—184° und gaben bei der Mischprobe mit 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von etwa 25°. Mit Oxy-diketon (IX) anderer Herkunft<sup>3)</sup> wurde der

<sup>1)</sup> *Helv.* **26**, 210 (1943).

<sup>2)</sup> Nach 2 Jahren hatte sich der Schmelzpunkt kaum geändert.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. *C. W. Shoppee* für das Vergleichsmaterial.

<sup>4)</sup> *B.* **74**, 73 (1941).

Schmelzpunkt unseres Oxy-diketons bei der Mischprobe nicht erniedrigt.

4<sup>1</sup>-17 $\alpha$ -Oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androsten-3,17-dion  
(X) aus (VIII).

10 mg 17 $\alpha$ -Oxy-progesteron (VIII) wurden in 10 cm<sup>3</sup> 0,15-n. Kalilauge in 90-proz. Methanol gelöst und die Lösung im Verlaufe von 2 Stunden auf 2 cm<sup>3</sup> eingedampft. Die schwach gelb gefärbte Lösung versetzte man mit 10 cm<sup>3</sup> Äther und wusch dreimal mit wenig Wasser, wobei sich etwa 1 mg feste Substanz als Zwischenschicht abschied. Die klar filtrierte Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach Zusatz von wenig Benzol vollständig eingedampft. Es verblieb etwa 1 mg weisser Rückstand, welcher aus Essigester umkrystallisiert, bei 275—280° unter Bräunung schmolz. Mit authentischem Oxy-diketon (X) zeigte die Substanz keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die in überwiegender Menge entstandenen sauren Anteile wurden nicht untersucht.

3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dioxy-allo-pregnan-20-on<sup>1</sup>) (XII) aus (XI).

500 mg 17-Äthynyl-androstan-diol-(3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ) (XI) wurden mit 930 mg p-Toluolsulfamid-quecksilber in 50 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol bis zur vollständigen Lösung während 60 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das wie üblich aufgearbeitete Reaktionsgemisch gab 450 mg Rückstand, den wir viermal aus Essigester krystallisierten. Das zur Analyse 12 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknete Präparat schmolz bei 208—210° korr.

3,600 mg Subst. gaben 9,930 mg CO<sub>2</sub> und 3,311 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	75,40	H	10,25%
	Gef. „	75,27	„	10,29%

$[\alpha]_D = -22,9^0 (\pm 2^0)$  (c = 1,11 in Dioxan)

3-Mono-acetat<sup>1</sup>). 300 mg der Verbindung (XII) wurden in 3 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 1,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde in viel Wasser gegossen, das Acetat in Äther aufgenommen, mit eiskalter 1-n. Kaliumhydrogencarbonatlösung und dann mit eiskalter 1-n. Salzsäure und Wasser gründlich gewaschen und die Ätherlösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen der getrockneten Lösung verblieben 290 mg Rückstand, der zur Analyse aus Essigester umkrystallisiert und bei 80° im Hochvakuum 24 Stunden getrocknet wurde. Smp. 139—142°<sup>2</sup>).

3,783 mg Subst. gaben 10,15 mg CO<sub>2</sub> und 3,25 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C	73,36	H	9,64%
	Gef. „	73,22	„	9,61%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. *Hs. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

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

<sup>1</sup>) *C. W. Shoppee* und *D. A. Prins*, *Helv.* **26**, 185 (1943).

<sup>2</sup>) Schmelzpunkt nach *Shoppee* und *Prins* (l. c.) 190—192°. Unser Präparat ist möglicherweise beim Aufarbeiten teilweise in 3 $\beta$ -Acetoxy-17 $\alpha$ -oxy-17 $\alpha$ -methyl-D-homo-androstan-17-on übergeführt worden.