

## 105. Zur Kenntnis der Triterpene.

172. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Versuche zur Überführung von tetracyclischen Triterpenen in steroidähnliche Verbindungen I. Über die Entfernung der geminalen Methyl-Gruppen im Ring A des Lanostan-Gerüsts

von W. Voser, D. E. White, H. Heusser, O. Jeger und L. Ruzicka.

(12. III. 52.)

Im Verlaufe der letzten beiden Jahre ist es uns gelungen, die Konstitution des tetracyclischen, zweifach ungesättigten, sekundären Alkohols Lanostadienol  $C_{30}H_{50}O$  (I) bis auf die Haftstelle der Isooctyliden-Seitenkette im Ring D aufzuklären<sup>2)</sup>. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Lanostadienol (I) eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu den pentacyclischen Triterpenen einerseits (vgl. die Formel III des  $\beta$ -Amyrins) und zu den Steroiden andererseits (vgl. die Formel II des Zymosterins) besitzt. Eine ähnliche Stellung zwischen diesen beiden grossen Gruppen alicyclischer Naturstoffe dürften auch weitere tetracyclische, 30 C-Atome enthaltende Verbindungen wie z. B. Euphadienol<sup>3)</sup>, Euphorbadienol<sup>4)</sup>, Elemadienolsäure<sup>5)</sup> u. a. m. einnehmen. In der Systematik der tetracyclischen Naturstoffe wurden diese Verbindungen bisher in die Klasse der Triterpene eingereiht, da sie wie die letzteren 30 Kohlenstoffatome im Gerüst aufweisen.

Gegenüber dem Steroid Zymosterin (II) besitzt das Lanostadienol (I) 3 Kohlenstoffatome mehr, von denen wir eines als eine zusätzliche anguläre Methyl-Gruppe an der Verknüpfungsstelle der Ringe C und D annehmen<sup>6)</sup>, während die beiden letzteren als geminale Methyl-Gruppen im Ringe A nachgewiesen wurden<sup>7)</sup>. Diese beiden für cyclische Terpenverbindungen charakteristischen Methyl-Gruppen im Ring A stellen nun den augenfälligsten Unterschied zwischen den Steroiden und den Verbindungen vom Typus des Lanostadienols dar. Es erschien uns daher als reizvoll, Versuche zur Entfernung dieser geminalen Methyl-Gruppen durchzuführen, um auf diese Weise zu Verbindungen zu gelangen, welche im Ring A eine vollständige Über-

<sup>1)</sup> 171. Mitt., Helv. **35**, 510 (1952).

<sup>2)</sup> W. Voser, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 66 (1952).

<sup>3)</sup> K. Christen, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **34**, 1675 (1951).

<sup>4)</sup> Christian Vogel, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 510 (1952).

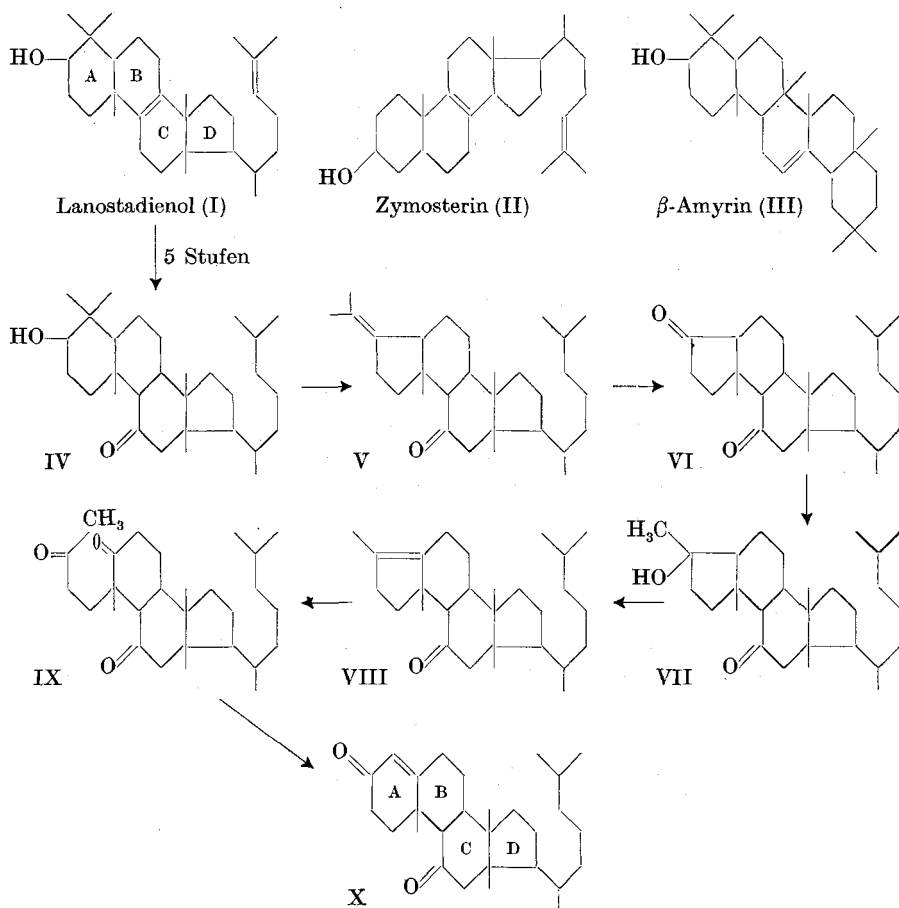
<sup>5)</sup> Y. Mazur, E. Koller, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **35**, 181 (1952).

<sup>6)</sup> Die Bindungsstelle dieser Methyl-Gruppe wird aus der Bildung von 1,2,8-Tri-methyl-phenanthren bei der Dehydrierung des Lanostens gefolgert; vgl. dazu Helv. **34**, 1585 (1951).

<sup>7)</sup> L. Ruzicka, M. Montavon & O. Jeger, Helv. **31**, 818 (1948).

einstimmung mit der Struktur der Steroide zeigen. Auch in anderer Beziehung sind solche Abbauprodukte der tetracyclischen Triterpene von Interesse, da sie mit den Steroiden direkt verglichen werden könnten.

Im folgenden geben wir Versuche bekannt, die mit solchen Derivaten des Lanostadienols durchgeführt wurden, welche im Ring C des Gerüsts an jener Stelle, die dem Kohlenstoffatom 11 der Steroide entspricht, ein Carbonyl aufweisen. Die vorgenommenen Umwandlungen führten zu einer tetracyclischen, 28 Kohlenstoffatome zählenden Verbindung X, welche in bezug auf die Ringe A, B und C, die beiden Sauerstofffunktionen und die Doppelbindung im Ring A den biologisch wichtigen 11-Keto-corticosteroiden entspricht.



Das Oxy-keton IV, welches wir in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten, lässt sich in einer fünfstufigen Reaktionsfolge

glatt aus dem Lanostadienol (I) bereiten<sup>1)</sup>. Wie das Lanostenol selbst<sup>2)</sup> reagiert auch das Oxy-keton IV mit Phosphorpentachlorid unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Retropinakolinumlagerung, wobei die Isopropyliden-Verbindung V entsteht. Als besonders vorteilhaft erwies es sich, diese Reaktion bei Zimmertemperatur unter Stickstoff in Petroläther-Lösung durchzuführen, wodurch Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet werden konnten.

Der oxydative Abbau des Isopropyliden-Restes in der Verbindung V gelingt leicht auf zwei verschiedenen Wegen: a) Durch Behandlung von V mit Osmiumtetroxyd und Spaltung des kristallisierten, jedoch nicht näher untersuchten Glykols mit Blei(IV)-acetat, oder b) durch direkte Ozonisation des ungesättigten Ketons V und anschliessende reduktive Spaltung des Ozonides mit Lithiumaluminiumhydrid, gefolgt von einer Nachoxydation mit Chrom(VI)-oxyd. Das so erhaltene Trisnor-diketon VI weist im IR.-Absorptionsspektrum 2 charakteristische Carbonyl-Banden bei 1700 und 1740  $\text{cm}^{-1}$  auf (Fig. A, Kurve 1)<sup>3)</sup>. Von diesen muss die erstere erfahrungsgemäss der Keto-Gruppe im sechsgliedrigen Ring C zugeschrieben werden, während die zweite, in Übereinstimmung mit der dem Abbauprodukt VI zugeteilten Konstitution, einem Fünfring-Keton entspricht.

Im Trisnor-diketon VI sind beide Carbonyl-Gruppen relativ reaktionsträge. Doch gelingt es unter Einhaltung der im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen, das Carbonyl im fünfgliedrigen Ring A selektiv mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion zu bringen. Es entsteht dabei das Keto-carbinol VII, aus welchem durch Behandlung mit Fullererde in Xylol Wasser abgespaltet werden kann<sup>4)</sup>. Wie aus den weiteren Reaktionen und dem IR.-Absorptionsspektrum des Wasserabspaltungsproduktes VIII (Fig. A, Kurve 2) hervorgeht, ist die neu eingeführte Doppelbindung vierfach substituiert und liegt somit an der Verknüpfungsstelle der Ringe A/B.

Bei der stufenweisen Oxydation des ungesättigten Ketons VIII mit Osmiumtetroxyd und Blei(IV)-acetat wurde das tricyclische Triketon IX erhalten, welches im UV. eine für isolierte Carbonyl-Gruppen charakteristische breite Absorptionsbande bei 280–300  $\text{m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,9$  aufweist (Fig. B, Kurve 1)<sup>5)</sup>. Auch im IR.-Absorptionsspektrum

<sup>1)</sup> W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **33**, 1893 (1950).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, M. Montavon & O. Jeger, Helv. **31**, 818 (1948); C. Dorée, J. F. Mc Chie & F. Kurzer, Soc, **1947**, 1467.

<sup>3)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher in Nujol-Paste mit einem Baird-, „double-beam“-Spektrographen aufgenommen. Hrn. P. D. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Diskussion dieser Spektren.

<sup>4)</sup> Über analoge Wasserabspaltungen durch Erhitzen mit Fullererde in Xylol vgl. z. B. L. Ruzicka, E. Volli & O. Jeger, Helv. **28**, 1628 (1945).

<sup>5)</sup> Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

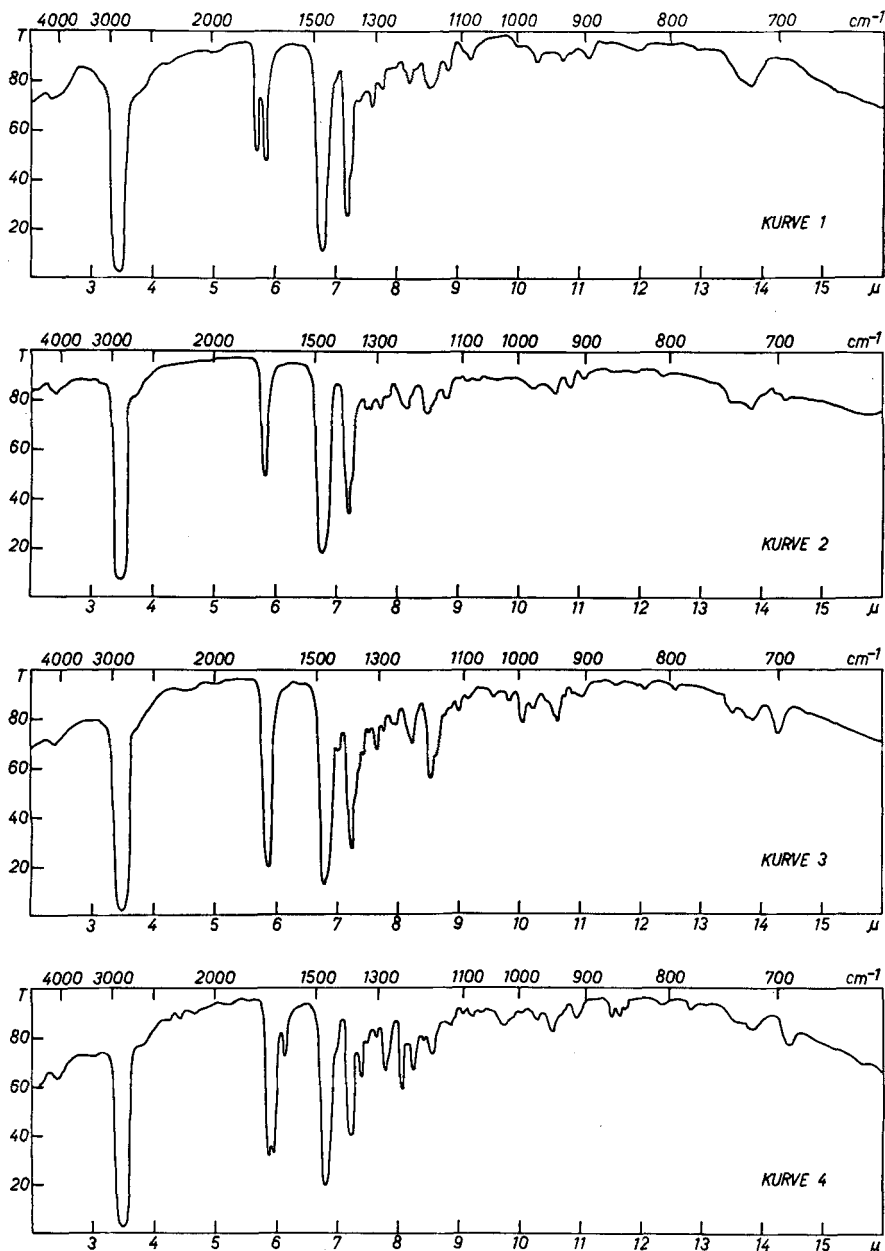


Fig. A.

Kurve 1: Trisnor-diketon  $C_{27}H_{44}O_2$  (VI).

Kurve 2: unges. Keton  $C_{28}H_{46}O$  (VIII).

Kurve 3: tricyclisches Triketon  $C_{28}H_{46}O_3$  (IX).

Kurve 4:  $\alpha,\beta$ -unges. Diketon  $C_{28}H_{44}O_2$  (X).

dieser Verbindung findet man in der  $1600\text{ cm}^{-1}$ -Region nur eine verbreiterte Bande bei ca.  $1698\text{--}1712\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Fig. A, Kurve 3).

Die Überführung des tricyclischen Triketons IX in das tetracyclische  $\alpha,\beta$ -unges. Diketon X gelang leicht durch Behandlung der Verbindung IX in einem Zweiphasensystem von 10-proz. wässriger Kalilauge und Dioxan bei Zimmertemperatur. Das gebildete  $\alpha,\beta$ -unges. Diketon X weist im UV. ein Absorptionsmaximum bei  $241\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,20$  (Fig. B, Kurve 2) auf, welches in jeder Beziehung mit denjenigen von im Ring A gleich gebauten Steroid-Derivaten identisch ist. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung X (Fig. A, Kurve 4) findet man neben der Bande des gesättigten Ring C-Ketons bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  das Dublett der  $\alpha,\beta$ -unges. Keto-Gruppierung bei  $1681$  und  $1623\text{ cm}^{-1}$ .

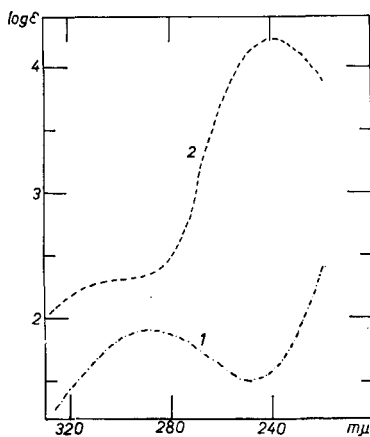


Fig. B.

Kurve 1: tricyclisches Triketon  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$  (IX).

Kurve 2:  $\alpha,\beta$ -unges. Diketon  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (X).

Wir haben angenommen, dass die intramolekulare Aldolkondensation des tricyclischen Triketons IX ausschliesslich zwischen dem Acetyl-Rest und der Keto-Gruppe im Ring B erfolgt. Die Möglichkeit, dass diese Cyclisation in anderer Richtung verlaufen könnte, wobei das Carbonyl im Ring C in Reaktion treten würde, haben wir nicht in Betracht gezogen. Denn das Carbonyl im Ring C des Lanostan-Gerüsts ist bekanntlich ausserordentlich reaktionsträge<sup>1)</sup> und reagiert, wie aus der Stufe VI  $\rightarrow$  VII der vorliegenden Arbeit hervorgeht, sogar nicht einmal mit *Grignard*-Verbindungen. Ferner sind in der Literatur zahlreiche gleichartige Aldolkondensationen im Zusammenhang mit Partial- bzw. Totalsynthesen von Steroiden und

<sup>1)</sup> W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, *Helv.* **33**, 1893 (1950).

radioaktiven Steroid-Hormonen beschrieben worden<sup>1)</sup>. Diese gut untersuchten Cyclisationen entsprechen vollständig der Überführung der Verbindung IX in das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton X.

Die in dieser Arbeit beschriebene Reaktionsfolge soll auf weitere Derivate des Lanostadienols und verwandte tetracyclische Naturstoffe übertragen werden.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (*D.E.W.*) dankt der *University of Western Australia* für ein Stipendium, welches ihm die Beteiligung an dieser Untersuchung ermöglichte.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

*Isopropyliden-ke-ton*  $C_{30}H_{50}O$  (V). 8,5 g Oxy-ke-ton IV<sup>3)</sup> wurden bei Zimmertemperatur in 600 cm<sup>3</sup> abs. Petroläther suspendiert, die Suspension mit 7 g Phosphorpentachlorid versetzt und 2¼ Std. gut durchgerührt, wobei durch das Reaktionsgefäß stets trockener Stickstoff durchgeleitet wurde. Bereits nach ca. 45 Min. war die Substanz vollständig gelöst.

Zur Anfarbeitung wurde die schwach gelbe Petroläther-Lösung mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden schwach gelbe Kristalle erhalten, die in Petroläther gelöst und an einer Säule von 170 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Mit 900 cm<sup>3</sup> Petroläther liessen sich insgesamt 5 g Kristalle eluieren; nach einmaliger Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol wurden 3,7 g Nadeln vom Smp. 145–146° erhalten. Ausbeute 43,6% d. Th.

Zur Analyse gelangte ein zweimal umkristallisiertes und im Hochvakuum 48 Std. bei 100° getrocknetes Präparat vom Smp. 146–147°, welches mit Tetranitromethan eine gelb-orange Farbreaktion zeigte.

3,689 mg Subst. gaben 11,374 mg CO<sub>2</sub> und 3,936 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{30}H_{50}O$  Ber. C 84,44 H 11,81% Gef. C 84,14 H 11,94%  
 $[\alpha]_D = +59^{\circ}$  ( $c = 1,29$ )

Bei der weiteren Entwicklung des obigen Chromatogramms wurden z. T. kristalline, chlorhaltige Produkte erhalten, die noch nicht untersucht wurden.

*Trisnor-diketone*  $C_{27}H_{44}O_2$  (VI). a) *Durch Oxydation des ungesättigten Ketons V mit Osmiumtetroxyd und Blei(IV)-acetat.* 237 mg Substanz V wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur mit 177 mg Osmiumtetroxyd (1,25 Mol) stehengelassen. Danach wurde das Gemisch zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 5 cm<sup>3</sup> Benzol und 5 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 g Mannit und 1 g Kaliumhydroxyd in 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> Äthanol 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Das nach der üblichen Anfarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde in Petroläther-Benzol(1:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 8 g Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert.

Die kristallinen Diol-Fractionen, insgesamt 185 mg, wurden vereinigt, in 1,2 cm<sup>3</sup> Chloroform und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und die Lösung nach Zugabe von 0,4 g

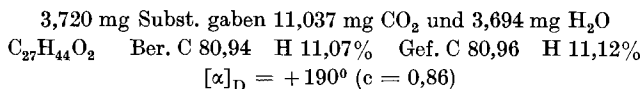
<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler & W. M. Mc Lamore*, *Am. Soc.* **73**, 2403 (1951); *C. A. Friedemann & R. Robinson*, *Chem. and Ind.* **1951**, 777; *K. Miescher & P. Wieland*, *Helv.* **33**, 1847, 2215 (1950); *R. B. Turner*, *Am. Soc.* **72**, 579 (1950); *R. D. H. Heard & P. Ziegler*, *Am. Soc.* **73**, 4036 (1951).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>3)</sup> *W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **33**, 1893 (1950).

Blei(IV)-acetat über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde in Petroläther gelöst und an einer Säule von 6 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (1:1)-Gemisch und Benzol konnten insgesamt 120 mg Kristalle vom Smp. 106—110° eluiert werden.

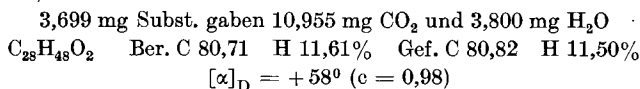
Zur Analyse gelangte ein zweimal aus wässrigem Methanol umkristallisiertes Präparat vom Smp. 113—114°, welches vor dem Verbrennen im Vakuum kurz geschmolzen wurde.



b) *Durch Ozonisation des unges. Ketons V.* 2 g Substanz, gelöst in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Hexan, wurden bei -10° mit überschüssigem Ozon (150% d. Th.) behandelt. Anschliessend wurde die Lösung im Vakuum wenig eingengt und vorsichtig einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm<sup>3</sup> Äther zugefügt. Das Gemisch wurde 5 Min. am Rückfluss erwärmt, dann bei 0° mit Wasser versetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde nun in 50 cm<sup>3</sup> Methylenechlorid gelöst und die Lösung bei 0° mit 1 g Chrom(VI)-oxyd in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach 15 Std. bei Zimmertemperatur wurde das überschüssige Oxydationsmittel durch Zugabe von Methanol zerstört und das Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet. Die neutralen Oxydationsprodukte (1,5 g) wurden in einem Petroläther-Benzol (9:1)-Gemisch gelöst und an einer Säule von 50 g Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Nach Kristallisation der Benzol- und Benzol-Äther-Eluate aus Methylenechlorid-Methanol wurden 550 mg Kristalle vom Smp. 113—114° erhalten, welche mit denjenigen unter a) gewonnenen identisch sind.

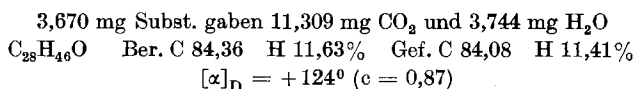
*Keto-carbinol C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (VII).* Zu einer aus 243 mg Magnesium-Spänen und 1,6 g Methyljodid in 15 cm<sup>3</sup> Äther bereiteten Grignard'schen Verbindung wurde in der Wärme eine Lösung von 400 mg des Trisnor-diketons VI, in 15 cm<sup>3</sup> Benzol zugegeben und das Gemisch 6 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 350 mg eines bei 123—127° schmelzenden Rohproduktes erhalten, welches in Petroläther gelöst und an einer Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert wurde. Neben 150 mg Ausgangsmaterial VI, welches mit Petroläther eluiert wurde, liessen sich mit Petroläther-Benzol (1:1)-Gemisch 180 mg des gesuchten, kristallinen tert. Carbinols VII vom Smp. 155—157° gewinnen.

Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methylenechlorid-Methanol umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Präparat vom Smp. 159—161° (leichtes Sintern ab 140°).



*Ungesättigtes Keton C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O (VIII).* 470 mg des Keto-carbinols VII wurden in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Xylol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 g Fullererde<sup>1)</sup> 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene z. T. kristalline Rohprodukt wurde in Petroläther gelöst und an einer Säule von 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol (1:1)-Gemisch liessen sich aus der Säule insgesamt 310 mg Kristalle vom Smp. 78—80° eluieren.

Zur Analyse gelangte ein aus Methylenechlorid-Methanol dreimal umkristallisiertes Präparat vom Smp. 81—82°, welches vor dem Verbrennen im Hochvakuum kurz geschmolzen wurde.



<sup>1)</sup> Aktiviert durch dreistündiges Erhitzen im Wasserstrahlvakuum auf 320—330°.

*Tricyclisches Triketon*  $C_{28}H_{46}O_3$  (IX). Eine Lösung von 440 mg des ungesättigten Ketons VIII in 20 cm<sup>3</sup> Pyridin wurde mit 300 mg Osmiumtetroxyd versetzt und 14 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darnach wurde die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit einer Mischung von 10 cm<sup>3</sup> Benzol, 20 cm<sup>3</sup> Äthanol, 5 cm<sup>3</sup> Wasser, 2 g Mannit und 2 g Kaliumhydroxyd versetzt und das Gemisch 7 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das kristalline Rohprodukt an einer Säule von 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II/III) chromatographiert. Mit Benzol-Äther (1:1)-Gemisch und Äther wurden 420 mg einer Glykol-Fraktion erhalten; diese wurde in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform und 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 8½ Std. bei Zimmertemperatur mit 1,3 g Blei(IV)-acetat oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 420 mg eines farblosen, öligen Rohproduktes erhalten, das aus kaltem Hexan in kurzen, flachen Nadeln vom Smp. 95–97° kristallisierte.

Zur Analyse gelangte ein zweimal umkristallisiertes und im Hochvakuum 20 Std. bei 70° getrocknetes Präparat vom Smp. 102–103°.

3,742 mg Subst. gaben 10,764 mg CO<sub>2</sub> und 3,490 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{28}H_{46}O_3$  Ber. C 78,09 H 10,77% Gef. C 78,50 H 10,43%  
 $[\alpha]_D = +89^\circ$  (c = 0,93)

$\alpha, \beta$ -ungesättigtes Diketon  $C_{28}H_{44}O_2$  (X). 350 mg des rohen Triketons IX wurden in 35 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst, diese Lösung mit 3,5 g Kaliumhydroxyd in 35 cm<sup>3</sup> Wasser unterschichtet und die beiden Schichten bei Zimmertemperatur innig durchmischt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei stark gelb. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 260 mg eines schwach gelben, amorphen, neutralen Rohproduktes erhalten, das in Petroläther gelöst und an einer Säule von 7 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Die Petroläther-Benzol (1:1)-, Benzol- und Benzol-Äther-Eluate ergaben insgesamt 193 mg eines farblosen, glasigen Produktes. Sämtliche Fraktionen kristallisierten aus Methanol-Wasser nach Zugabe eines durch Abkühlen auf ca. –30° gewonnenen Impfkristalles in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 74–76° und zeigten untereinander gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Analyse gelangte ein dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 60° getrocknetes Präparat vom Smp. 76–77°.

3,653 mg Subst. gaben 10,938 mg CO<sub>2</sub> und 3,435 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{28}H_{44}O_2$  Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,71 H 10,52%  
 $[\alpha]_D = +206^\circ$  (c = 1,09)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, die geminalen Methyl-Gruppen im Ring A des Lanostan-Gerüsts zu entfernen und durch eine Doppelbindung, welche vom Ring B ausgeht, zu ersetzen. Als Endprodukt der Versuche wurde ein  $\alpha, \beta$ -unges. Diketon  $C_{28}H_{44}O_2$  (X) erhalten, das in bezug auf die Ringe A, B und C konstitutionell den biologisch aktiven 11-Keto-corticosteroiden entspricht.

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