

wirksam ist. Wie unserer Zusammenstellung entnommen werden kann, vermögen nur drei α -acylierte Diäthylacetamide, die Propionyl-, Isobutyryl- und Hexahydrobenzoyl-Verbindung, eine analgetische Wirkung auszuüben. Das wirksamste dieser drei Produkte, die Hexahydrobenzoyl-Verbindung, ist ungefähr gleich stark analgetisch wirksam wie Pyramidon, aber viermal weniger toxisch. Keines der Derivate zeigt dagegen eine sedative noch spasmolytische Wirkung.

Zusammenfassung.

Es wurden einige α -acylierte Diäthylacetamide dargestellt und der pharmakologischen Vorprüfung zugeführt. Diese ergab, dass von den acht neuen Präparaten drei, die Propionyl-, Isobutyryl- und Hexahydrobenzoyl-Verbindung, eine analgetische Wirkung auszuüben vermögen. Das wirksamste dieser drei Produkte, die Hexahydrobenzoyl-Verbindung, ist ungefähr gleich stark analgetisch wirksam wie Pyramidon, aber viermal weniger toxisch.

Pharmazeutisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

177. Über Steroide und Sexualhormone.

192. Mitteilung¹⁾.

Überführung von 11,12 α -Oxido-Steroiden in 11-Keto-Verbindungen

von A. Fürst²⁾ und R. Scotoni jr.

(27. VII. 53.)

Bekanntlich werden Steroide, die zwischen den Kohlenstoffatomen 11 und 12 eine Doppelbindung besitzen, durch Persäuren einheitlich zu den entsprechenden 11,12 α -Oxido-Verbindungen oxydiert³⁾4). Die stereoisomeren 11,12 β -Oxyde dagegen können nur auf Umwegen bereitet werden⁵⁾. In Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen über den sterischen Verlauf der hydrierenden Aufspaltung von Epoxyden der Steroid-Reihe⁶⁾ besitzen die durch

¹⁾ 191. Mitt. Helv. **36**, 1332 (1953).

²⁾ Gegenwärtige Adresse: *F. Hoffmann-La Roche & Co.* Aktiengesellschaft, Basel.

³⁾ Vgl. z. B. *J. Press & T. Reichstein*, Helv. **25**, 878 (1942).

⁴⁾ *L. F. Fieser*, Exper. **6**, 312 (1950).

⁵⁾ Vgl. z. B. *G. H. Ott & T. Reichstein*, Helv. **26**, 1799 (1943).

⁶⁾ *A. Fürst & Pl. A. Plattner*, 12th Internat. Congress of Pure and Applied Chem. New York 1951, Abstr. Papers S. 409. — *A. Fürst & R. Scotoni jr.*, Helv. **36**, 1332 (1953).

Reduktion von 11,12-Oxyden entstehenden Alkohole *polare*¹⁾ Konfiguration. Demnach werden 11,12 α -Oxido-Verbindungen zu den 12 α -Alkoholen reduziert²⁾³⁾, während aus den 11,12 β -Oxyden 11 β -OH-Verbindungen²⁾⁴⁾ gebildet werden.

Weder die Herstellung von 11,12 β -Oxido-Verbindungen, noch ihre Überführung in die 11 β -Oxy-Derivate konnte bisher präparativ lohnend gestaltet werden. Einerseits ist dies durch den uneinheitlichen Verlauf der Addition von unterbromiger Säure an die 11,12-Doppelbindung bedingt, wobei die zur Gewinnung der 11,12- β -Oxyde benötigten 11 β -Oxy-12 α -bromhydrine nur in mässiger Ausbeute gebildet werden⁴⁾⁵⁾. Andererseits ist aus der Literatur ersichtliche, dass die katalytische Hydrierung von 11,12 β -Oxido-Verbindungen nur schleppend erfolgt, wobei die gewünschten 11 β -Alkohole nur in schlechter Ausbeute entstehen, da unter den energischen Bedingungen, die zur Durchführung der Hydrierung angewendet werden müssen, der Sauerstoff zum grössten Teil vollständig eliminiert wird⁶⁾.

Wir konnten in früheren Untersuchungen die gegenseitige Umwandlung stereoisomerer Oxyd-Paare der Steroid-Reihe relativ einfach und mit guten Ausbeuten durchführen⁷⁾. Im wesentlichen bestand die Methode in der Aufspaltung der Oxido-Verbindung mit organischen Säuren (z. B. Essigsäure), wobei die entsprechenden Monoester der *trans*-Glykole mit *bis*-*polarer* Anordnung der Substituenten (Typus II) gebildet wurden. Wird anschliessend die freie Hydroxyl-Gruppe des Glykols mit einer Säure verestert, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkali als Anion abgespalten wird (z. B. CH₃SO₃H), so findet unter erneuter *Walden*'scher Umkehrung die Bildung des Epoxydes statt, dessen Konfiguration derjenigen der Ausgangsverbindung entgegengesetzt ist.

Wir haben nun versucht, die Umwandlung von 11,12 α -Oxyden in ihre β -Isomere auf ähnliche Weise durchzuführen. Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung wählten wir den relativ leicht zugänglichen 3 α -Acetoxy-11,12 α -oxido-cholansäure-methylester (I)⁸⁾.

Die Einwirkung von Essigsäure auf das α -Oxyd I wurde bereits von *Long & Gallagher* eingehend untersucht⁹⁾. Bei der Nacharbeitung

¹⁾ *D. H. R. Barton*, Exper. **6**, 316 (1950).

²⁾ *L. F. Fieser*, Exper. **6**, 312 (1950).

³⁾ *H. B. Alther & T. Reichstein*, Helv. **25**, 805 (1942).

⁴⁾ *H. Reich & T. Reichstein*, Helv. **26**, 562 (1943).

⁵⁾ Zur Herstellung von 11-Keto-Verbindungen ist allerdings die Überführung der 11 β -Oxy-12 α -halogenhydrine in 11,12 β -Oxyde nicht nötig, da der Weg über die 11-Keto-12 α -halogen-Derivate viel günstiger ist.

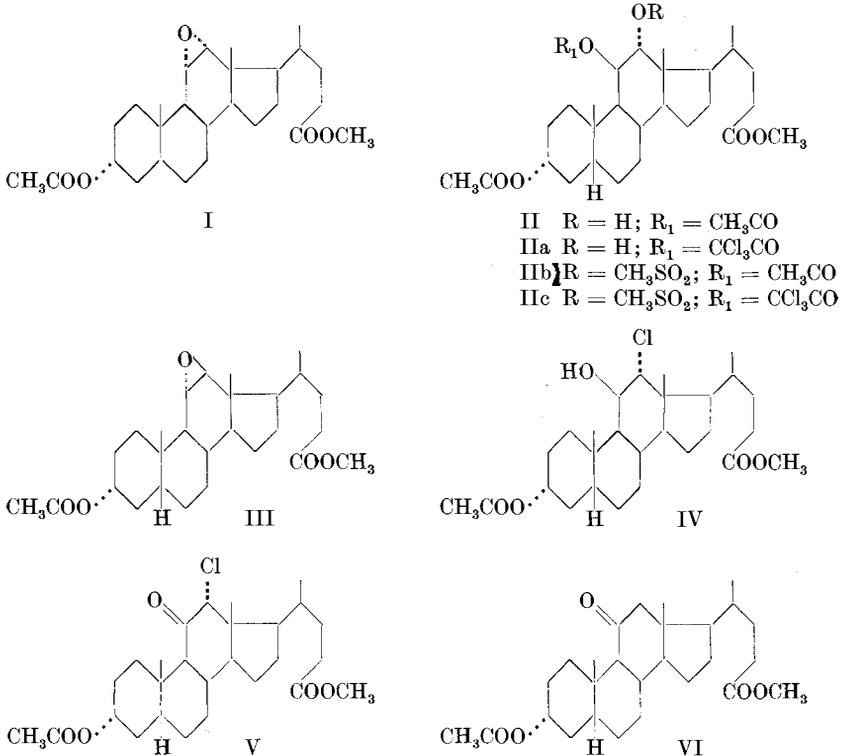
⁶⁾ Vgl. z. B. *G. H. Ott & T. Reichstein*, Helv. **26**, 1799 (1943).

⁷⁾ *A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **32**, 275 (1949); 12th Internat. Congress of Pure and Applied Chem., New York 1951, Abstr. Papers S. 409; *A. Fürst & R. Scotoni jr.*, Helv. **36**, 1332 (1953).

⁸⁾ *J. Press & T. Reichstein*, Helv. **25**, 878 (1942).

⁹⁾ *J. Biol. Chem.* **162**, 495, 511 (1946).

der Versuche konnten wir die Resultate dieser Autoren im wesentlichen bestätigen: Bei der Umsetzung von I mit Essigsäure- H_2SO_4 in Toluol¹⁾ entsteht ein schwer auftrennbares Gemisch von mindestens 4 Verbindungen; die Ausbeute an dem gewünschten $3\alpha, 11\beta$ -Diacetoxy- 12α -oxy-*cholansäure*-methylester (II) betrug unter den günstigsten Bedingungen nur etwa 45%²⁾. Demgegenüber gelang es uns, ausgehend vom α -Oxyd I, ein für die Herstellung des β -Isomeren III ebenfalls geeignetes Ausgangsmaterial, den 3α -Acetoxy- 11β -trichloracetoxy- 12α -oxy-*cholansäure*-methylester (IIa) in einer Ausbeute von 85–95% zu bereiten³⁾.



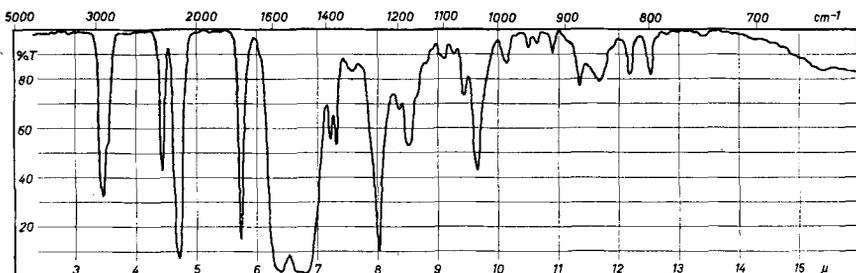
¹⁾ Im Vergleich zu anderen disekundären Oxido-Verbindungen der Steroid-Reihe (z. B. 2,3- und 3,4-Oxido-*cholestanc*) zeigt das α -Oxyd I Essigsäure gegenüber eine erhöhte Stabilität. Während zur Acetolyse der genannten Oxyde Erwärmen mit Essigsäure allein ausreicht, ist für die Aufspaltung von I der Zusatz einer Spur Mineralsäure nötig.

²⁾ Die im Vergleich zu den Untersuchungen von *Long & Gallagher* (l. c.) leicht erhöhte Ausbeute an II dürfte wohl auf die etwas modifizierten experimentellen Bedingungen zurückzuführen sein; vgl. den experimentellen Teil. — Versuche, die Aufspaltung von Oxyd I mit Ameisensäure an Stelle von Essigsäure durchzuführen, gaben keine besseren Resultate.

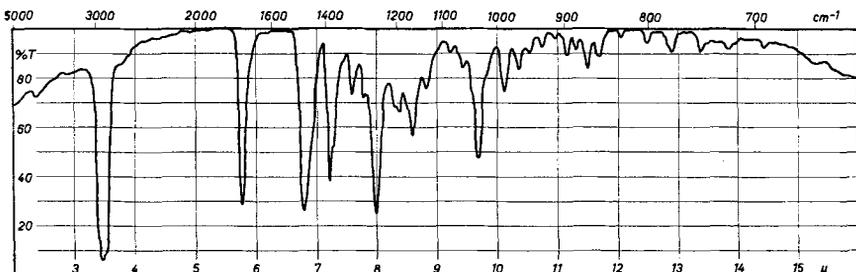
³⁾ Die Konfiguration von IIa ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen sterischen Verlauf der hydrolytischen Aufspaltung der Steroid-epoxyde formuliert; die weiteren Umsetzungen stehen im besten Einklang mit der angegebenen Konfiguration.

Die Verbindung IIa konnte allerdings nicht in kristallisierter Form gefasst werden. Obwohl die Analyse des öligen Produktes nicht ganz befriedigend war, erwies es sich für die weiteren Umsetzungen als genügend rein.

Sowohl der $3\alpha,11\beta$ -Diacetoxy- 12α -oxy-cholansäure-methylester (II), als auch die 11β -Trichloracetoxy-Verbindung IIa liessen sich in Pyridin-Lösung mit Methan-sulfochlorid glatt umsetzen. Da jedoch die beiden Mesylate I Ib und I Ic keine Tendenz zur Kristallisation zeigten, wurden sie in rohem Zustande weiter verarbeitet. Ihre Überführung in das β -Oxyd III durch Behandlung mit Alkali, Veresterung mit Diazomethan und Nachacetylierung bot keine Schwierigkeiten. In der Reaktionsfolge, die vom α -Oxyd I zum β -Oxyd III führte, erwies sich der Weg über die Verbindungen IIa und I Ic präparativ als günstiger. In diesem Fall betrug die Ausbeute an reinem β -Oxyd III 45–55% (bezogen auf I), während auf dem Weg über II und I Ib nur 20–25% des β -Oxydes III erhalten werden konnten.



Kurve 1: 3α -Acetoxy-11,12 α -oxido-cholansäuremethylester in CS_2 .



Kurve 2: 3α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäuremethylester in Nujol.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass die katalytische Hydrierung von $11,12\beta$ -Oxyden zu den entsprechenden 11β -Oxy-Verbindungen unbefriedigend verläuft¹⁾. Eigene Versuche haben gezeigt, dass die Reduktion von $11,12$ -Oxyden mit LiAlH_4 kaum viel bessere Resultate liefert²⁾. Deshalb war es nötig, zur Überführung des β -Oxydes III in die 11 -Keto-Verbindung VI einen anderen Weg zu suchen.

¹⁾ Vgl. z. B. G. H. Ott & T. Reichstein, *Helv.* **26**, 1799 (1943).

²⁾ Vgl. eine spätere Veröffentlichung dieser Reihe.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das α -Oxyd I führt rasch und in guter Ausbeute zur 11 β -Brom-12- α -oxy-Verbindung¹). Es hat sich nun gezeigt, dass das β -Oxyd III durch milde Behandlung mit verdünnter Salzsäure bereits nach kurzer Zeit praktisch quantitativ ein Chlorhydrin $C_{27}H_{43}O_5Cl$ liefert, dem die Konstitution IV mit polarer Anordnung der Substituenten an den C-Atomen 11 und 12 zukommen muss. Mit dieser letzten Überführung mündet unser Weg in den früher von *Reichstein* und Mitarbeitern beschrifteten ein²)³). In Anlehnung an die Angaben dieses Forscherkreises liess sich das Chlorhydrin IV über das Chlorketon V in sehr guter Ausbeute in das gewünschte Endprodukt, den 3 α -Acetoxy-11-ketocholansäure-methylester (VI) überführen.

Die hier angewendete Reaktionsfolge lässt sich voraussichtlich sowohl zur Gewinnung von 11,12 β -Oxido-Verbindungen der Steroid-Reihe, als auch zur Überführung solcher Oxyde in die 11-Keto-Derivate allgemein heranziehen.

Wir danken Herrn Prof. *Pl. A. Plattner* für sein Interesse und seine Ratschläge. Ferner danken wir der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁴).

3 α -Acetoxy-11,12 α -oxido-cholansäure-methylester (I)⁵). 2,2 g Δ^{11} -3 α -Acetoxy-cholansäure-methylester wurden mit einem 10-proz. Überschuss an Phtalmonopersäure in Äther einige Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehengelassen und dann aufgearbeitet. Das Rohprodukt (2,32 g) wurde aus Äther-Methanol umkristallisiert; Smp. 143° (2,1 g). Zur Analyse wurde bei 70° 48 Std. am Hochvakuum getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 9,651 mg CO₂ und 3,090 mg H₂O
 $C_{27}H_{42}O_5$ Ber. C 72,61 H 9,48% Gef. C 72,52 H 9,52%

IR.-Spektrum: Kurve 1.

3 α ,11 β -Diacetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylester (II)⁶). 1,925 g 3 α -Acetoxy-11,12 α -oxido-cholansäure-methylester wurden, entsprechend den Angaben von *Long & Gallagher*⁶) in 40 cm³ absolutem Toluol und 50 cm³ Eisessig gelöst und dann auf 0° abgekühlt. Nun wurden 1,1 cm³ einer 2-n. Schwefelsäurelösung in wasserfreiem Eisessig zugegeben und die Lösung 16 Std. bei 0° belassen. Nach dem Giessen des Ansatzes auf eisgekühlte 1-n. Natriumcarbonat-Lösung wurde mit Äther extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nun wurde der getrocknete Äther (1,5 l) bei 20° am Vakuum verdampft und das ölige Rohprodukt (1937 mg; schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan) in 200 cm³ Petroläther-Benzol (7:3) gelöst und über 60 g Aluminiumoxyd (neutral, Akt. III) chromatographiert. 800 cm³ Petroläther-Benzol-Gemische eluierten 728 mg Substanz, die zum grössten Teil aus dem Ausgangsmaterial bestanden. Mit 400 cm³ Benzol wurden 138 mg eines nicht weiter untersuchten Öles eluiert. Mit Benzol-Äther-Gemischen sowie

¹) *T. F. Gallagher & W. P. Long*, J. Biol. Chem. **162**, 495 (1946).

²) Vgl. z. B. *A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **26**, 707 (1943); *H. Reich & T. Reichstein*, Helv. **26**, 562 (1943). — *T. Reichstein* und Mitarb. haben die 11 β -Oxy-12 α -bromhydrine durch Addition von HOBr an die 11,12-Doppelbindung erhalten.

³) Vgl. *L. F. & M. Fieser*, Natural Products Related to Phenanthrene, New York 1949, S. 454. ⁴) Die Smp. sind korrigiert.

⁵) *J. Press & T. Reichstein*, Helv. **25**, 878 (1942).

⁶) *T. F. Gallagher & W. P. Long*, J. Biol. Chem. **162**, 495 (1946); *W. P. Long & T. F. Gallagher*, *ibid.* **162**, 511 (1946).

mit Äther wurden 652 mg des öligen 3 α ,11 β -Diacetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylesters (II)¹) eluiert; bei Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials betrug die Ausbeute an II 45%. Schliesslich eluierten 200 cm³ 263 mg Material, das mit Tetranitromethan intensive Gelbfärbung zeigte.

3 α -Acetoxy-11 β -trichloracetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylester (IIa). a) 100 mg 3 α -Acetoxy-11,12 α -oxido-cholansäure-methylester (I) wurden in 2,5 cm³ einer 0,56-n. Trichloressigsäure-Lösung in Toluol gelöst und 19 Std. bei Zimmertemperatur belassen. Die optische Drehung einer 1-proz.-Lösung in Toluol betrug nach dieser Zeit +100° (berechnet auf Ausgangsmaterial). Nun wurde der Ansatz in eisgekühlte 1-n. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, in Äther aufgenommen, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen am Vakuum verblieben 140 mg chlorhaltiges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Zur Analyse wurde das Rohprodukt bei Zimmertemperatur 48 Std. am Hochvakuum getrocknet.

4,436 mg Subst. gaben 9,677 mg CO₂ und 2,971 mg H₂O

2,361 mg Subst. gaben 0,381 mg Cl

C₂₉H₄₃O₇Cl₃ Ber. C 57,10 H 7,11 Cl 17,44%
Gef. „ 59,53 „ 7,49 „ 16,14%

Bei der Annahme, dass in dem Präparat ein Gemisch des Ausgangsmaterials I mit dem Aufspaltungsprodukt IIa vorliege, lässt sich der Anteil des letzteren aus den Analysenwerten zu 85–90% errechnen.

b) In einem weiteren Versuch wurde 1 g α -Oxyd (I) in 12 cm³ Toluol, das 10% wasserfreie Trichloressigsäure enthielt, 119 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen und nachher in eisgekühlte verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Nach der weiteren, analogen Aufarbeitung wurden 1324 mg des rohen Trichloracetates IIa erhalten.

3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (III). a) Aus 3 α ,11 β -Diacetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylester (II). 339 mg II wurden in 1,5 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 0,3 cm³ Methan-sulfochlorid versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nun wurde auf Eiswasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Zimmertemperatur am Vakuum verjagt. Der ölige Rückstand wurde in 3 cm³ Äther gelöst und in die siedende Lösung von 1 g KOH in 50 cm³ Methanol eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1½ Std. am Rückfluss gekocht; dann wurden 35 cm³ des Methanols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Hauptmenge der Kalilauge durch Zusatz von verd. Salzsäure unter Eiskühlung neutralisiert. Anschliessend wurde Äther zugesetzt, mit Eisessig vorsichtig angesäuert, gründlich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung wurde nun bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Diazomethan versetzt und dann eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, durch Watte filtriert und, nach erneutem Eindampfen, in 4 cm³ abs. Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid acetyliert. Nach der Aufarbeitung wurden 280 mg Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton 230 mg 3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (III) lieferten; Smp. 150–152°. Misch-Smp. mit dem α -Oxyd I 127–147°; Misch-Smp. mit authentischem Material²) 150–152°; die IR.-Spektren beider Präparate waren ebenfalls identisch. Ausbeute an reinem 3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (III) 77% (bezogen auf 3 α ,11 β -Diacetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylester (II)). Zur Analyse wurde 16 Std. bei 60° am Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{20} = +61,8^{\circ}$ (c = 1,10 in CHCl₃)

3,614 mg Subst. gaben 9,590 mg CO₂ und 3,015 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₅ Ber. C 72,61 H 9,48% Gef. C 72,42 H 9,34%

IR.-Spektrum: Kurve 2.

¹) T. F. Gallagher & W. P. Long, J. Biol. Chem. **162**, 495 (1946); W. P. Long & T. F. Gallagher, *ibid.* **162**, 511 (1946).

²) G. H. Ott & T. Reichstein, Helv. **26**, 1799 (1943). — Das Vergleichspräparat wurde uns von Herrn Prof. Reichstein zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.

b) Aus 3 α -Acetoxy-11 β -trichloracetoxy-12 α -oxy-cholansäure-methylester (IIa). 735 mg des rohen Trichloracetates IIa wurden, analog dem obigen Versuch, in Pyridin mesyliert und das rohe Mesylat IIc mit methanolischer Kalilauge gekocht. Die resultierende 3 α -Oxy-11,12 β -oxido-cholansäure (470 mg) wurde ohne weitere Reinigung in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert und in Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Der rohe, kristalline 3 α -Acetoxy-1112 β -oxido-cholansäure-methylester (III) wog 472 mg (88% bezogen auf das Trichloracetat IIa).

Reiner 3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (Smp. 151—152°) liess sich aus dem Rohprodukt sowohl durch direktes Kristallisieren aus Aceton, als auch durch Chromatographieren gewinnen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug in den verschiedenen Versuchen 55—65%.

3 α -Acetoxy-11 β -oxy-12 α -chlor-cholansäure-methylester (IV). 15 mg 3 α -Acetoxy-11,12 β -oxido-cholansäure-methylester (III) wurden in 1 cm³ Dioxan gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0,5 cm³ 2-n. Salzsäure versetzt. Die schwache Trübung, die bei Zugabe der Salzsäure auftrat, verschwand beim Umschwenken des Ansatzes. Nach zweistündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung auf 2-n. Salzsäure gegossen und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen des Lösungsmittels verblieben 15 mg Kristalle vom Smp. 188—190°. Aus Äther-Petroläther kristallisierte der 3 α -Acetoxy-11 β -oxy-12 α -chlor-cholansäure-methylester in Form von Nadeln; Smp. 193°. Zur Analyse wurde 48 Std. am Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,966 mg Subst. gaben 9,786 mg CO₂ und 3,174 mg H₂O

3,692 mg Subst. gaben 0,267 mg Cl

C₂₇H₄₃O₅Cl Ber. C 67,13 H 8,97 Cl 7,34%

Gef. „ 67,34 „ 8,96 „ 7,23%

3 α -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (VI). 24 mg des Chlorhydrins IV wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und bei 30° mit 0,4 cm³ einer Chromtrioxyd-Lösung in Eisessig (entspr. 2 mg O) versetzt. Nach einer halben Stunde wurde das nicht verbrauchte Oxydationsmittel durch Zusatz von Methanol zerstört und der Ansatz aufgearbeitet. Danach wurden 20 mg Kristalle von V vom Smp. 182° erhalten. Die 20 mg 3 α -Acetoxy-11-keto-12 α -chlor-cholansäure-methylester (V) wurden nun in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit 1 g Zinkstaub 30 Min. gekocht und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt (19 mg) wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert; Smp. 133°. Das Produkt wurde durch Vergleich (Mischprobe, IR.-Spektrum) mit authentischem 3 α -Acetoxy-11-ketocholansäure-methylester identifiziert¹⁾. Zur Analyse wurde 24 Std. bei 70° am Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +76,4^{\circ}$ (c = 0,748 in CHCl₃)

3,744 mg Subst. gaben 9,944 mg CO₂ und 3,197 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₅ Ber. C 72,61 H 9,48% Gef. C 72,48 H 9,56%

Die Aufnahme der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. *Hs. H. Günthard*. Die Analysen wurden in unserer Mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer einfachen Reaktionsfolge gelingt es, den 1¹¹-3 α -Acetoxy-cholansäure-methylester über die 11,12 α -Oxido-Verbindung I in recht guter Ausbeute in das entsprechende β -Oxyd III überzuführen. Das β -Oxyd III liefert auf einem neuen Wege ebenfalls in guter Ausbeute die 11-Keto-Verbindung VI.

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

¹⁾ Das Vergleichsmaterial erhielten wir von der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.