

## 215. Über Pyridyl-Steroide. II.<sup>1)</sup>

Über Steroide, 142. Mitteilung<sup>2)</sup>

von J. Heer und K. Hoffmann.

(25. VIII. 56.)

In der vorhergehenden Arbeit<sup>2)</sup> berichteten wir u. a. über neue Pyridyl-Steroide, welche wir durch Umsetzung von bekannten und leicht zugänglichen Steroid-ketonen mit Pyridyl-(2)-lithium erhalten haben. In der vorliegenden Mitteilung wird die Untersuchung ausgedehnt auf Lithium-Verbindungen von Alkylpyridinen, insbesondere auf [Pyridyl-(2)-methyl]-lithium (Picolyl-lithium) und 1-[Pyridyl-(2')]-äthyl-lithium (Pyridyläthyl-lithium). Über die Chemie dieser metallorganischen Verbindungen ist schon so viel bekannt, dass wir nur auf einige typische Arbeiten verweisen<sup>3)4)</sup>. Allgemein kann vorausgeschickt werden, dass das Arbeiten mit diesen beiden Reagentien weniger heikel ist und zu bessern Ausbeuten führt als mit dem relativ wenig beständigen Pyridyl-(2)-lithium.

Ausgehend von O-Acetyl-oestron (I) gewannen wir mittels Picolyl-lithium ausschliesslich das 17 $\alpha$ -(Pyridyl-(2')-methyl)-oestradiol (17 $\alpha$ -Picolyl-oestradiol, IIa) und daraus sein 3-O-Acetylderivat IIb. Dabei nehmen wir auch hier an, dass der Picolylrest in  $\alpha$ -Stellung mit dem Kohlenstoff 17 verknüpft ist. In analoger Weise wurde Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron III in das  $\Delta^5$ -17 $\alpha$ -Picolyl-androsten-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol (IVa) bzw. sein Acetylderivat IVb übergeführt.

Die Umsetzung von Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron mit Pyridyläthyl-lithium führte dagegen zu einem Isomerengemisch, welches sich durch fraktionierte Kristallisation schlecht trennen liess. Auf Grund der Beobachtung, dass das eine Isomere ein in Methanol schwer lösliches Pikrat, das andere aber kein isolierbares Pikrat bildete, gelang die Auftrennung in die beiden isomeren  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\beta$ -Dihydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnene V und VI bzw. deren 3-O-Acetylderivate Vb und VIb im Verhältnis von ungefähr 3 : 2.

Die Tatsache, dass sich der Picolylrest (s. oben) nur in der  $\alpha$ -Stellung an C-17 anlagert, erlaubt wohl den Schluss, dass sich der Pyridyläthyl-Rest gleich verhält. Dann kann für die Entstehung der beiden

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Dr. A. Wettstein für seine wertvollen Ratschläge.

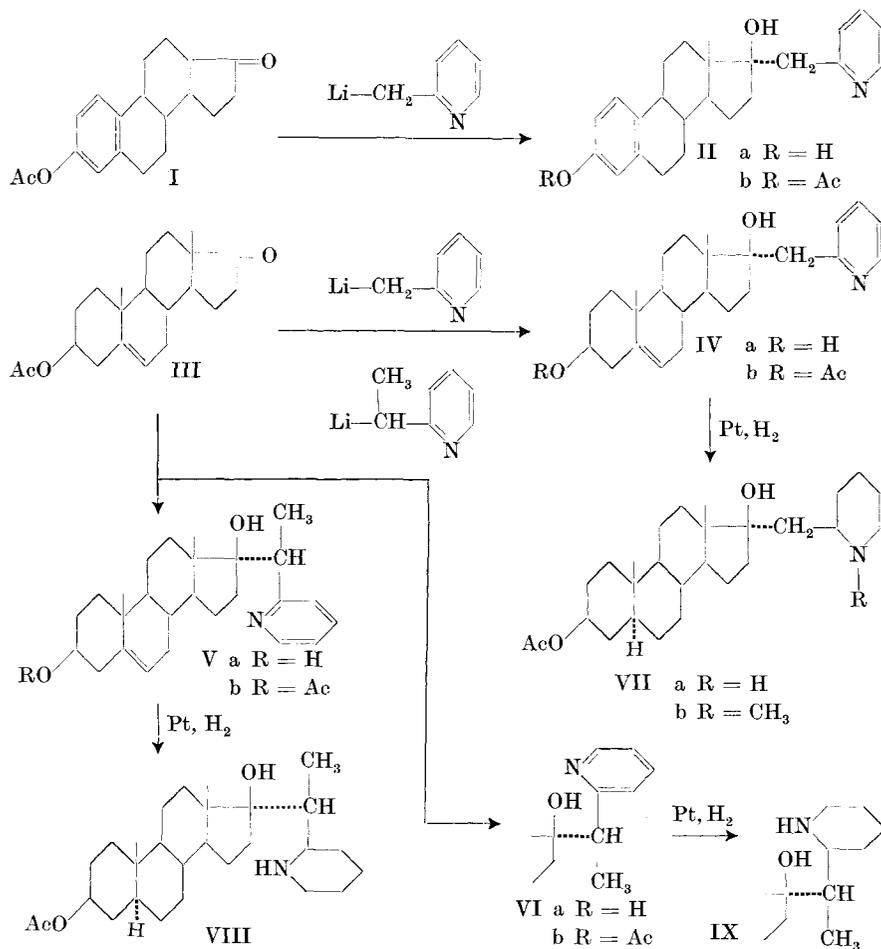
<sup>2)</sup> 141. Mitt. siehe J. Heer & K. Hoffmann, Helv. **39**, 1804 (1956).

<sup>3)</sup> K. Ziegler & H. Zeiser, Liebigs Ann. Chem. **485**, 174 (1931); E. Bermann & W. Rosenthal, J. prakt. Chem. **135**, 267 (1932); A. J. Nuna & K. Shofield, J. chem. Soc. **1952**, 589.

<sup>4)</sup> H. C. Beyermann, W. Evaleens & Yvonne Miller, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 63 (1956); L. Frank & R. Philipps, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2804 (1949).

Isomeren Va und VIa nur das eine der beiden neu entstandenen Asymmetriezentren, nämlich dasjenige an C-20, verantwortlich sein, welches bereits im Pyridyläthyl-lithium vorgebildet ist. Es ist bemerkenswert, dass trotz der im Dehydro-epi-androsteron vorliegenden Asymmetrie und der asymmetrisch erfolgenden Anlagerung an C-17 die Verbindungen Va und VIa zu annähernd gleichen Teilen entstehen.

Tabelle 1.



Behandelte man Vb und VIb mit Phosphortribromid, so entstand unter Abspaltung von Wasser je ein neues Derivat. Nach den UV.-Spektren steht die neue Doppelbindung nicht in Konjugation zum Pyridinkern (Fehlen einer Bande zwischen 230–245 m $\mu$ !) und liegt deshalb im Ring D. Auch für die Verschiedenheit der Diene X und XI dürfte allein die Isomerie am C-20 verantwortlich sein. Dies

stellt einen weiteren Hinweis dafür dar, dass sich die beiden  $\Delta^{5,3,17}$ -Dihydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnene V und VI nur durch Isomerie an C-20 unterscheiden. Würden sie lediglich C-17-Isomere darstellen, so wäre aus ihnen bei der Abspaltung von Wasser unter Ausschluss von Ringerweiterung ein und dasselbe  $\Delta^{5,16}$ -Dien zu erwarten gewesen. Spaltete man hingegen aus dem  $\Delta^{5,3}$   $\beta$ -Acetoxy-20-hydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnen (XII)<sup>5</sup>) mittels Phosphortribromid Wasser ab, so gewann man ein Dien, welches der Teilformel XIII oder XIV entspricht. Die Verbindung zeigte nämlich im UV. eine Bande bei  $230 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 7350$ ), was auf eine zum Pyridinkern konjugierte Doppelbindung hinweist. Bei der Spaltung mit Ozon entstand Formaldehyd, welches wir in Form der Dimedon-Verbindung identifizierten – damit ist Formel XIII mit der endständigen Methylengruppe wohl sichergestellt. Sie steht durchaus im Einklang mit früheren Befunden<sup>6</sup>), wonach z. B. 20-Methyl-*allo*-pregnan-3  $\beta$ ,20-diol nicht nach C-17, sondern nach einer der beiden endständigen Methylgruppen Wasser abspaltet.

Die 17  $\alpha$ -Picoyl-Verbindung IV b ging bei Behandlung mit Phosphortribromid in ein Dien über, welchem wir auf Grund seiner hohen Absorption ( $\epsilon = 19100$ ) bei  $250 \text{ m}\mu$  die Konstitution XV mit der zum Pyridylkern konjugierten semicyclischen Doppelbindung zuteilen.

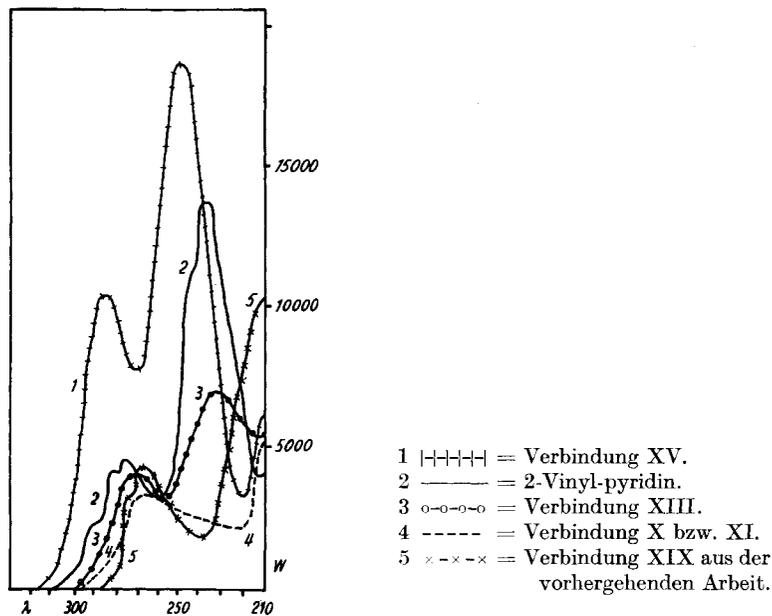


Fig. 1.

<sup>5</sup>) S. 141. Mitt., Helv. **39**, S. 1811 (1956).

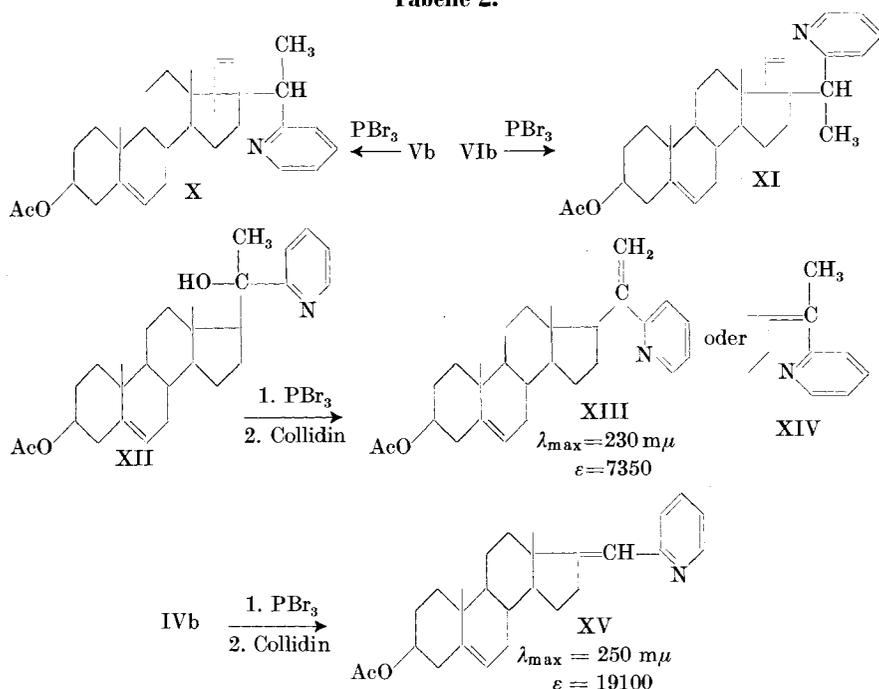
<sup>6</sup>) B. Koechlin & T. Reichstein, Helv. **27**, 549 (1944).

In Fig. 1 sind die UV.-Spektren<sup>7)</sup> von V, X, XIII und XV sowie von XIX aus der vorhergehenden Arbeit im Vergleich mit derjenigen des 2-Vinyl-pyridins zusammengestellt. Es ergibt sich, dass nur bei XIII, XV und Vinylpyridin, welche eine Doppelbindung in Konjugation zum Pyridinkern aufweisen, eine hohe Bande im Bereich zwischen 230–250  $m\mu$  auftritt.

Totale Hydrierung führte die Pyridyl-Steroide IV b, Vb und VIb in die gesättigten Piperidyl-Steroide VIIa, VIII und IX über (s. Tab. 1); aus VIIa konnte durch die übliche Behandlung mit Ameisensäure-Formaldehyd die N-Methyl-Verbindung VIIb erhalten werden.

Über die pharmakologische Wirkung der beschriebenen Piperidyl-Steroide soll andernorts berichtet werden.

Tabelle 2.



### Experimenteller Teil<sup>8)</sup>.

**1. Reaktionen mit Picolyl-lithium.** 17 $\alpha$ -Picolyl-oestradiol (II): zu einer aus 1,2 g Lithium, 13 g Brombenzol, 200  $\text{cm}^3$  Äther und 7,5 g  $\alpha$ -Picolin in 100  $\text{cm}^3$  Benzol hergestellten  $\alpha$ -Picolyl-lithium-Lösung tropfte man bei 37° eine Lösung von 5 g O-Acetyl-oestron in 150  $\text{cm}^3$  Benzol. Man liess dann 14 Std. bei Zimmertemperatur stehen und

<sup>7)</sup> Herrn Dr. R. Rometsch danken wir für die Aufnahme der UV.-Spektren.

<sup>8)</sup> Sämtliche Smp. sind korrigiert. Die Ausführung der Analysen erfolgte in unserem mikroanalytischen Laboratorium, wofür wir Herrn Dr. H. Gysel unsern besten Dank aussprechen.

arbeitete gemäss obigem Beispiel auf, wobei 4,1 g kristallisierte Rohbase IIa isoliert wurden, welche nach Acetylierung in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin und 15 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 3,43 g reines 17 $\alpha$ -Picolyloestradiol-3-O-acetyl-Derivat (IIb) vom Smp. 140—141° lieferten.  $[\alpha]_D^{24} = -7^{\circ} \pm 4^{\circ}$  (c = 1,135 in Chloroform).

C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 77,00	H 7,71	N 3,45%
	Gef. ,, 77,16	,, 7,77	,, 3,11%

*A*<sup>5</sup>-3 $\beta$ , 17 $\beta$ -Dihydroxy-17 $\alpha$ -picolyl-androsten (IV): Es wurde zuerst unter Stickstoff eine Phenyl-lithium-Lösung aus 3,2 g Lithium in 250 cm<sup>3</sup> Äther und 37 g Brombenzol bereitet. Nachdem sich das Lithium gelöst hatte, kühlte man die Reaktionslösung auf 10° ab und versetzte sie langsam mit 23 g  $\alpha$ -Picolin in 150 cm<sup>3</sup> Benzol. Nach 30 Min. Stehen wurde eine Lösung von 16,5 g Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron (III) in 190 cm<sup>3</sup> Benzol zugetropft, wobei sich ein Niederschlag ausschied. Man rührte 14 Std. bei Zimmertemperatur und goss dann die Reaktionsmischung auf 500 cm<sup>3</sup> eiskalte 2-n. Salzsäure. Nach Abtrennung der Äther-Benzolschicht versetzte man den wässrigen Teil mit verd. Ammoniak und kristallisierte die anfallende Rohbase aus Aceton-Isopropyläther um, wobei 13,37 g Nadeln IVa vom Smp. 178—185° gewonnen wurden. Letztere acetylierte man in Pyridin-Acetanhydrid zum *A*<sup>5</sup>-3 $\beta$ -Acetoxy-17 $\beta$ -hydroxy-17 $\alpha$ -picolyl-androsten (IVb); Blättchen vom Smp. 206—208°;  $[\alpha]_D^{30} = -113^{\circ} \pm 4^{\circ}$  (c = 0,997 in Chloroform).

C <sub>27</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 76,56	H 8,81	N 3,31%
	Gef. ,, 76,43	,, 8,84	,, 3,16%

**2. Reaktionen mit Pyridyläthyl-lithium.** *A*<sup>5</sup>-3 $\beta$ , 17 $\beta$ -Dihydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnene V und VI: Zu einer Phenyl-lithium-Lösung aus 1,4 g Lithium, 200 cm<sup>3</sup> Äther und 16,5 g Brombenzol tropfte man bei 30° eine Lösung von 11 g 2-Äthylpyridin in 50 cm<sup>3</sup> Äther. Dabei entstand eine dunkelrote Lösung. Anschliessend versetzte man diese innert  $\frac{5}{4}$  Std. mit einer Lösung von 8,25 g Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron in 200 cm<sup>3</sup> Äther. Die Reaktionsmischung wurde hierauf auf 5° abgekühlt und vorsichtig mit 200 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure und 120 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht versetzte man sie mit verd. Ammoniak und nahm die anfallende Base in Äther auf. Das Gemisch der Rohbasen Va und VIa (11,0 g Harz) wurde in 40 cm<sup>3</sup> Pyridin und 15 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid acetyliert. Die Aufarbeitung ergab 8,50 g Kristallisat, welches, in 300 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 4,25 g Pikrinsäure behandelt wurde. Nach zwei Tagen hatten sich 5,2 g gelbes Pikrat ausgeschieden. Aus letzterem isolierte man mittels verd. Ammoniak die Base Vb in einer Ausbeute von 3,35 g; Smp. 215—216°.  $[\alpha]_D^{23} = -124^{\circ} \pm 4^{\circ}$  (c = 1,019 in Chloroform).

C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 76,85	H 8,98	N 3,20%
	Gef. ,, 76,83	,, 9,01	,, 3,34%

Das Filtrat des Pikrates wurde eingeeengt und daraus wurden nach Versetzen mit verd. Ammoniak 4,45 g Rohbase gewonnen, welche aus Isopropyläther 2,60 g VIb vom Smp. 217—219° lieferte.  $[\alpha]_D^{23} = -2^{\circ} \pm 4^{\circ}$  (c = 0,995 in Chloroform).

C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 76,85	H 8,98	N 3,20%
	Gef. ,, 76,76	,, 8,95	,, 3,37%

**3. Hydrierungen.** Hydrierung von IVb zu 3 $\beta$ -Acetoxy-17 $\beta$ -hydroxy-17 $\alpha$ -(piperidyl-[2']-methyl)-androstan (VIIa): 4,3 g der Picolyl-Verbindung IVb in 80 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden in Gegenwart von 200 mg Platinkatalysator unter Wasserstoff geschüttelt. Innert  $5\frac{1}{2}$  Std. wurden 946 cm<sup>3</sup> (statt wie ber. 896 cm<sup>3</sup>) Wasserstoff, entsprechend 4 Mol., aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 4,40 g harzige Rohbase, von welcher durch Umlösen aus Aceton 2,8 g Kristalle vom Smp. 195—197° erhalten wurden.  $[\alpha]_D^{22} = -22^{\circ} \pm 4^{\circ}$  (c = 1,011 in Alkohol).

C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 75,13	H 10,51%	Gef. C 75,39	H 10,31%
--	--------------	----------	--------------	----------

Zur N-Methylierung wurde 1 g VIIa in je 5 cm<sup>3</sup> 40-proz. Formaldehyd und 95-proz. Ameisensäure 4 Std. gekocht. Beim Versetzen mit verd. Ammoniak fielen aus der Reaktionslösung 1,02 g Rohkristallisat aus. Aus Aceton-Methanol umgelöst kristallisierte das

N-Methyl-3 $\beta$ -acetoxy-17 $\beta$ -hydroxy-17 $\alpha$ -(piperidyl-[2']-methyl)-androstan in Blättchen vom Smp. 155—157° aus.

$C_{28}H_{47}O_3N$  Ber. C 75,46 H 10,63% Gef. C 75,53 H 10,53%

Hydrierung von Vb und VIb zu den 3 $\beta$ -Acetoxy-17 $\beta$ -hydroxy-20-piperidyl-(2')-allopregnanen VIII bzw. IX: 900 mg V in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden in Gegenwart von 50 mg Platinkatalysator bei 40° hydriert. Nach Aufnahme von 189 cm<sup>3</sup> Wasserstoff, entsprechend 4 Mol., arbeitete man die Reaktionslösung gemäss obigen Beispielen auf. Die 910 mg Rohprodukt wurden aus 25 cm<sup>3</sup> Methanol umgelöst und gaben 400 mg eines einheitlichen Kristallisates VIII vom Smp. 211—212°.  $[\alpha]_D^{22} = -31^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 1,004$  in Chloroform).

$C_{28}H_{47}O_3N$  Ber. C 75,46 H 10,63 N 3,14%  
Gef. ,, 75,44 ,, 10,69 ,, 3,24%

Analog diesem Beispiel wurden 900 mg VIb in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 50 mg Platinkatalysator hydriert. Nach Aufnahme von 192 cm<sup>3</sup> Wasserstoff bei 40° nutschte man vom Katalysator ab und gewann in üblicher Weise das Hydrierungsprodukt. Ausbeute 900 mg IX; aus Aceton-Methanol platte Nadeln vom Smp. 154—156°.  $[\alpha]_D^{20} = 0^{\circ}$  ( $c = 1,0135$  in Chloroform).

$C_{28}H_{47}O_3N$  Ber. C 75,46 H 10,63 N 3,14%  
Gef. ,, 75,08 ,, 10,48 ,, 2,89%

**4. Umsetzungen mit Phosphortribromid.**  $\Delta^5;? - 3\beta$ -Acetoxy-20-pyridyl-(2')-pregnadien X aus Vb: Man liess eine Lösung von 1,0 g  $\Delta^5;3\beta$ -Acetoxy-17 $\beta$ -hydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnen Vb, 0,1 cm<sup>3</sup> Pyridin und 0,3 cm<sup>3</sup> Phosphortribromid in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid 14 Std. bei 24° stehen. Dann destillierte man das Lösungsmittel im Vakuum ab und zersetzte den Rückstand mit Eiswasser. Man gewann 1,05 g harziges, noch etwas bromhaltiges Rohprodukt. Letzteres wurde in einem Gemisch von 25 cm<sup>3</sup> Methanol, 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 500 mg Feinzinkpulver eine Stunde unter Rückfluss gekocht; das auf diese Weise erhaltene bromfreie Reaktionsprodukt (950 mg) wurde zur Nachacetylierung in 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid kurz aufgeköcht. Aus wässrigem Methanol kristallisierte X in kleinen Blättchen vom Smp. 172—174° aus.  $[\alpha]_D^{24} = -86^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 1,1075$  in Chloroform).

$C_{28}H_{37}O_2N$  Ber. C 80,15 H 8,89% Gef. C 80,24 H 8,96%

$\Delta^5;? - 3\beta$ -Acetoxy-20-pyridyl-(2')-pregnadien XI aus VIb: Man liess eine Lösung von 1 g VIb in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid nach Zusatz von 0,1 cm<sup>3</sup> Pyridin und 0,3 cm<sup>3</sup> Phosphortribromid 14 Std. stehen und arbeitete sie dann wie oben auf. Man erhielt 500 mg einheitliche Kristalle XI vom Smp. 194—196°.  $[\alpha]_D^{23} = -53^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 1,0165$  in Chloroform).

$C_{28}H_{37}O_2N$  Ber. C 80,15 H 8,89 N 3,34%  
Gef. ,, 79,68 ,, 8,96 ,, 3,39%

$\Delta^5;^{20} - 3\beta$ -Acetoxy-20-pyridyl-(2')-pregnadien (XIII) aus XII: Zu einer auf 5° abgekühlten Lösung von 420 mg  $\Delta^5;3\beta$ -Acetoxy-20-hydroxy-20-pyridyl-(2')-pregnen (XII) in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gab man vorsichtig 0,2 cm<sup>3</sup> frisch destilliertes Phosphortribromid. Man liess die Lösung 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen und entfernte dann im Vakuum das Lösungsmittel, zersetzte den Rückstand mit verd. Ammoniak und nahm die anfallende Base in Äther auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der bromhaltige Rückstand (500 mg) in 5 cm<sup>3</sup> Collidin 1 Std. im Bad von 120° erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte dann noch 400 mg Harz, welches in 3 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und nach Versetzen mit 17 cm<sup>3</sup> Petroläther durch eine Säule von 4 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Das farblose Filtrat dampfte man ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. Die kleinen Nadeln des  $\Delta^5;^{20} - 3\beta$ -Acetoxy-20-pyridyl-(2')-pregnadiens (XIII) schmolzen bei 128—130°.  $[\alpha]_D^{26} = +13^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 0,933$  in Alkohol).

$C_{28}H_{37}O_2N$  Ber. C 80,15 H 8,89 N 3,34%  
Gef. ,, 79,89 ,, 8,91 ,, 3,33%

Aufspaltung von XIII mittels Ozon: 200 mg der obigen Pregnadien-Verbindung XIII wurden in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform 5 Min. bei -15° mit einem Strom Ozon behandelt, der pro Minute ca. 30 mg Ozon lieferte. Dann dampfte man das Chloroform ab, löste den Rückstand nach Zugabe von 100 mg Zinkpulver in 30 cm<sup>3</sup> 50-proz. Essigsäure und kochte die Mischung 1 Std. unter Rückfluss. Schliesslich wurde das Lösungsmittel bei 30 mm Druck abdestilliert und das Destillat mit 50 mg Dimedon behandelt. Nach kurzem Erwärmen schieden sich schöne Nadeln der Formaldehyd-Dimedon-Verbindung vom Smp. 184—187° ab; Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression. Ausbeute 8,2 mg.

*Δ*<sup>5</sup>;17-3β-Acetoxy-20-pyridyl-(2′)-21-nor-pregnadien (XV) aus IVb: Eine Lösung von 1,0 g *Δ*<sup>5</sup>-3β-Acetoxy-17β-hydroxy-17α-picolylandrosten (IVb), 0,1 cm<sup>3</sup> Pyridin und 0,3 cm<sup>3</sup> Phosphortribromid in 10 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid liess man zuerst 2 Std. bei 0° und dann 2 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf arbeitete man sie gemäss den vorstehenden Beispielen auf. Das nach der Behandlung mit 5 cm<sup>3</sup> Collidin bromfreie Reaktionsprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Man gewann 500 mg Kristalle XV vom Smp. 195°.  $[\alpha]_D^{21} = -61^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 1,0684$  in Chloroform).

C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 79,96	H 8,70	O 7,89%
	Gef. „ 79,93	„ 8,59	„ 7,77%

### Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von [Pyridyl-(2)-methyl]-lithium mit Oestron und Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron konnten die entsprechenden 17β-Hydroxy-17α-picolyli-Steroide erhalten werden. Die Lithium-Verbindung von 2-Äthyl-pyridin, 1-[Pyridyl-(2′)]-äthyl-lithium, reagiert mit Dehydro-epi-O-acetyl-androsteron unter Bildung von zwei C-20-isomeren 17β-Hydroxy-20-pyridyl-pregnenen. Die Hydrierung dieser Verbindungen wird ebenfalls beschrieben.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung.

## 216. Über Pyridyl-Steroide. III.<sup>1)</sup>

### Darstellung eines neuartigen Pyrrocolin-Steroids.

Über Steroide, 143. Mitteilung<sup>2)</sup>

von **J. Heer** und **K. Hoffmann**.

(25. VIII. 56.)

In unserer vorhergehenden Mitteilung über Pyridyl-Steroide<sup>2)</sup> berichteten wir u. a. über die Einwirkung von Phosphortribromid auf *Δ*<sup>5</sup>-3β-Acetoxy-20-hydroxy-20-pyridyl-(2′)-pregnen I.

Wir konnten zeigen, dass dem entstehenden Dien die Formel II mit endständiger Methylengruppe zukommen muss. Uns interessierte

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Dr. *A. Wettstein* für seine wertvollen Ratschläge.

<sup>2)</sup> 142. Mitt. siehe *J. Heer & K. Hoffmann*, *Helv.* **39**, 1814 (1956).