

wurde in einem Gemisch von 10 ml abs. Benzol, 2 ml Oxalychlorid und 4 Tropfen Pyridin suspendiert. Nach 30-min. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das ausgeschiedene NaCl abgenußt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml Pyridin und 5 ml Benzol gelöst, 2 ml 2-Acetoxy-äthanol zugegeben und die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das bei der üblichen Aufarbeitung resultierende neutrale Rohprodukt wurde an neutralem Al_2O_3 (Akt. II) chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther-(1:1)-Gemisch erhielt man 49 mg kristallinen *3-Äthylendioxy- Δ^6 -androsen-17 β -carbonsäure-(2'-acetoxyäthyl)-ester* (**56**), der nach Umlösen aus Aceton-Petroläther bei 108–109° schmolz. $[\alpha]_D = -6^\circ$ ($c = 0,87$). Die Verbindung war nach Mischprobe und IR.-Spektrum identisch mit dem Präparat, das bei der Oxydation von **55** mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ anfiel.

Mit Methanol wurden weitere 108 mg Kristalle eluiert (*2'-Desacetylderivat von 56*), die durch Acetylierung in Acetanhydrid-Pyridin-(1:1)-Gemisch während 1 Std. bei 80° in die Verbindung **56** übergeführt werden konnten.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Frl. Dr. D. MEUCHE und den Herren A. WALSER und CHR. CHYLEWSKI verdanken wir die Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn R. DOHNER die Aufnahme von IR.-Spektren. Herr Dr. L. MOLDOVANYI führte die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeiten mit CrO_3 aus. Frl. J. GASCHE und die Herren W. GRAF und H. MARKWALDER sorgten für die Wiederholung zahlreicher Versuche.

SUMMARY

Results previously reported on the fragmentation of monohydric alcohols with lead tetraacetate are extended and correlated on the basis of new experimental evidence.

The fragmentation process is shown to be critically influenced by the choice of the solvent and to be independent from sterical factors. The available evidence is interpreted on the basis of a general scheme involving the participation of oxygen and carbon radicals.

The practical value of the reaction is illustrated by the straightforward partial synthesis of several steroid and triterpene derivatives (*e.g.* **26**, **35**, **41**, **50**) otherwise available only by more elaborated multi-step procedures.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Erratum

Helv. 45, 1848 (1962), Abhandlung Nr. 216 von K. NOACK; in Tabelle 1 muss es bei Nr. II in der 5. Spalte ($\Delta_{\nu/2}$) heissen: 9,0 anstatt 6,5.
