

saurem Eiswasser, Abfiltrieren des Niederschlages, chromatographische Reinigung an Silicagel und Umkristallisieren aus Diisopropyläther isolierten wir 37% des bekannten ³⁾ IV.

In analoger Weise haben wir 21-Acetoxy-16-pregnen-20-one ausgehend vom 17 α -Äthynyltestosteron und Verbindungen der 18-Methyl-19-nor-Reihe hergestellt. Der Schritt vom Di- zum Monobromid verläuft nahezu quantitativ, bei der Stufe zum 21-Acetoxy-16-en-20-on erreichten wir auch bei Einsatz des nach Finkelstein hergestellten Monojodids Ausbeuten von ca. 50%.

Das in einem Fall isolierte Phosphat V (Schmp. 205.5-206°C) läßt sich zu VI (Schmp. 161-163°C) verseifen.

Für die C-21-Protonen ergeben sich folgende Lagen im ¹H-NMR-Spektrum: II 5.94 ppm (d; 2 Hz) in CDCl₃; III 4.03 und 4.26 ppm (dd; 15 Hz) in CDCl₃; V 5.88 ppm (d; 2 Hz) in CDCl₃; VI 6.57 ppm (d; 2.5 Hz) in d-Pyridin; Varian H-A 100, TMS als interner Standard.

Die Titelverbindungen ⁴⁾ sind von Interesse für Synthesen von Corticoiden und Cardenoliden.

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danke ich den Herren Drs.D.Rosenberg und A.Seeger. Herrn P.Deicke danke ich für die Durchführung der präparativen Arbeiten.

*) Postfach 28 01 04, D-1000 BERLIN 28

- 1) J.Salamon, T.Reichstein, *Helv.Chim.Acta* 30,1616 (1947); J.S.Mills, H.J.Ringold, C.Djerassi, *J.Amer.Chem.Soc.* 80,6118 (1958); A.A.Patchett, T.B.Windholz, Merck u. Co., DOS 1 593 032, *C.A.* 67,3193; (1967)
- 2) L.Salce, G.G.Hazen, E.F.Schönewaldt, *J.Org.Chem.* 35,1681 (1970)
- 3) C.Djerassi, C.T.Lenk, *J.Amer.Chem.Soc.* 76,1722 (1954)
- 4) Eine Zusammenstellung von Methoden zum Seitenkettenaufbau findet sich in: *Organic Reactions in Steroid Chemistry* von J.Fried und J.A.Edwards, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1972, Vol. II, Kapitel 11: Synthesis and Degradation of the Pregnane Side-Chain von E.P.Oliveto.