

## CIRCULARDICHROISMUS—III<sup>1</sup>

### DIE AN C-9 UND C-10 STEREOISOMEREN 19-NOR-5 $\beta$ -METHYL- CHOLESTAN-3- UND 6-KETONE

G. SNATZKE und H. W. FEHLHABER  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received 16 December 1963)

**Zusammenfassung**—Der Circular dichroismus von an C-9 und C-10 stereoisomeren Steroid-3- und 6-ketonen wird mit deren Konfiguration und Konformation in Beziehung gesetzt und die durch verschiedene Substituenten in Stellung 6 bzw. 3 bewirkte Änderung der Amplitude und sogar des Vorzeichens des Cotton-Effektes diskutiert. Die Stereochemie an C-9 kann nicht aus dem Circular dichroismus der 3-Ketone, wohl aber aus dem der 6-Ketone abgelesen werden; bei letzteren ergibt Epimerisierung an den C-Atomen 9 oder 10 jeweils eine konstante Verschiebung der Elliptizität. Die 3,6-Diketone der A/B-*cis*-Reihe weisen eine starke Vicinalwirkung der C=O-Gruppen auf, während die Dichrogramme der A/B-*trans*-Verbindungen durch Superposition der Monoketon-Kurven erhalten werden können.  $\Delta^9$ - und  $\Delta^{9(11)}$ -19-nor-5 $\beta$ -Methyl-cholesten-Ketone zeigen einen ähnlichen Cotton-Effekt wie die entsprechenden gesättigten Verbindungen mit 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Konfiguration, die  $\Delta^{1(10)}$ -Doppelbindung beeinflusst dagegen die C=O-Chromophore stark. Bei 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ - $\Delta^1$ -En-3-ketonen ist die Stereochemie an C-5 für die Feinstruktur des Cotton-Effekts charakteristischer als seine Grösse.

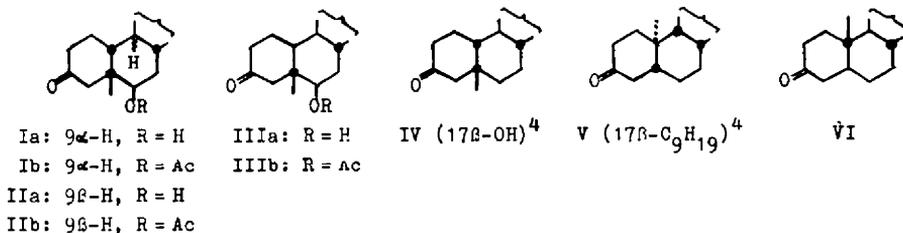
**Abstract**—The circular dichroism of 3- and 6-keto steroids stereoisomeric at C-9 and C-10 is related to their configuration and conformation, and the modification of the amplitude and even of the sign of the Cotton effect by different substituents in position 6 and 3, resp., is discussed. The stereochemistry at C-9 can not be deduced from the circular dichroism of the 3-ketones, but from that of the 6-ketones; with the latter a constant shift of the ellipticity is found by epimerization in position 9 or 10. The 3,6-diketones of the A/B-*cis*-series show a pronounced vicinal effect of the C=O groups, the dichrograms of the A/B-*trans* compounds, however, can be obtained by superposing the curves of the monoketones.  $\Delta^9$ - and  $\Delta^{9(11)}$ -19-nor-5 $\beta$ -methyl-cholestene ketones show similar Cotton effects as the corresponding saturated compounds with 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -configuration, the  $\Delta^{1(10)}$  double bond, however, strongly influences the C=O chromophores. With 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ - $\Delta^1$ -en-3-ketones the fine structure of the Cotton effect is more characteristic for the stereochemistry at C-5 than its magnitude.

IM RAHMEN unserer Arbeiten über 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-steroid<sup>2</sup> haben wir, ausgehend vom Westphalen-diol sowie seinem  $\Delta^{1(10)}$ - und  $\Delta^{9(11)}$ -Isomeren, alle vier möglichen an C-9 und C-10 stereoisomeren 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-cholestane mit Sauerstofffunktionen in den Positionen 3 und 6 dargestellt und deren Konfiguration durch chemische Reaktionen eindeutig zugeordnet. Damit war es uns möglich, den Zusammenhang zwischen Stereochemie und Cotton-Effekt in dieser Reihe systematisch zu untersuchen, sowie den Einfluss der verschiedenen Doppelbindungen darauf festzustellen.

*Die gesättigten 3-Ketone.* In Fig. 1 sind die Circular dichrogramme von drei stereoisomeren 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-cholestan-6 $\beta$ -ol-3-ketonen und deren Acetaten (I–III) wiedergegeben. Da das dem 9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -Diastereomeren entsprechende 3-Keton aus Materialmangel nicht zugänglich war, wurde dafür das isostere 5 $\beta$ -Lumistan-3-on

<sup>1</sup> II. Mitteilung. G. Snatzke, H. Pieper und R. Tschesche, *Tetrahedron* **20**, 107 (1964).

<sup>2</sup> G. Snatzke und H.-W. Fehlhauer, *Liebigs Ann.* im Druck.



(V)<sup>3</sup> aufgenommen. Dass die Methylgruppe darin an C-10 statt an C-5 steht, dürfte ohne wesentlichen Einfluss auf den CD<sup>5</sup> sein. Denn obwohl eine 5 $\beta$ -Methylgruppe nach der Octantenregel<sup>6,7</sup> hier, wie auch im 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ - und 9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -Isomeren, einen deutlich negativen, im 9 $\beta$ ,10 $\beta$ -Isomeren einen positiven Beitrag zum Cotton-Effekt liefern sollte, zeigte die Gegenüberstellung von 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-androstan-17 $\beta$ -ol-3-on (IV)<sup>8</sup> ( $\Delta\epsilon_{\max} = -0.32$ ) mit 5 $\beta$ -Androstan-17 $\beta$ -ol-3-on ( $\Delta\epsilon_{\max} = 10.30^9$ ), dass dies offenbar nur in unwesentlichem Masse der Fall ist; diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den für verschiedene 19-nor- und 5-Methyl-steroiden publizierten ORD-Daten.<sup>7,10</sup> Zum Vergleich ist in Fig. 1 noch das 5 $\alpha$ -Cholestan-3-on (VI) mit aufgeführt.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ist der Absolutbetrag des CD für die A/B-*cis*-Verbindungen geringer als 0.5, für die A/B-*trans*-Verbindungen dagegen grösser als 1.0.<sup>11</sup> Bei den letzteren ist die Konfiguration aus dem Vorzeichen des CD abzulesen: bei 5 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Steroiden ist dieses, wie bekannt,<sup>7</sup> positiv, bei den 5 $\beta$ ,10 $\alpha$ -Verbindungen negativ. Bemerkenswert ist, dass sich die Circular dichroismen von 5 $\alpha$ -Cholestan-3-on (VI) und 5 $\beta$ -Lumistan-3-on (V) in Bezug auf die Abszissenachse wie Bild und Spiegelbild verhalten, was mit der Tatsache, dass beide Ketone an den C-Atomen 5, 9 und 10 epimer zueinander sind, gut im Einklang steht.

Während der Beitrag der 5 $\beta$ -Methylgruppe offensichtlich zu vernachlässigen ist, übt der 6 $\beta$ -Substituent einen überraschend starken Einfluss auf den CD aus. Beim Übergang vom 6 $\beta$ -Hydroxy- zum 6 $\beta$ -Acetoxy-Derivat ändert sich der  $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wert um 0.3 bis 0.4, und zwar bei den beiden 9 $\alpha$ -Steroiden I und III in positivem, beim

<sup>3</sup> J. Castells, G. A. Fletcher, E. R. H. Jones, G. D. Meakins und R. Swindells, *J. Chem. Soc.* 2627 (1960); Herrn Dr. G. D. Meakins, Oxford, danken wir auch hier sehr für die Überlassung dieser Substanzprobe.

<sup>4</sup> Bei den Formeln handelt es sich jeweils um ein Steroidgerüst; nur in den Fällen, bei denen die Seitenkette von der des Cholestans abweicht, wurde sie besonders angegeben. Die Art der Seitenkette hat jedoch bei den hier behandelten Ketonen keinen Einfluss auf den Cotton-Effekt (vgl. auch Lit.<sup>9</sup>).

<sup>5</sup> Wir benutzen die üblichen Abkürzungen: CD = Circular dichroismus, ORD = Optische Rotationsdispersion.

<sup>6</sup> W. Moffit, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4013 (1961).

<sup>7</sup> C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion* McGraw-Hill, New York (1960).

<sup>8</sup> H. Mori, *Chem. Pharm. Bull., Japan* 10, 382 (1962); Herrn Dr. H. Mori, Kawasaki, danken wir sehr für diese Vergleichsprobe.

<sup>9</sup> Nach L. Velluz und M. Legrand, *Angew. Chem.* 73, 603 (1961).

<sup>10</sup> C. Djerassi und W. Klyne, *J. Chem. Soc.* 2390 (1963).

<sup>11</sup> Für 5 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -Steroid-3-ketone konnte bisher keine anomale Rotationsdispersion gefunden werden.<sup>12</sup> Aufgrund des Zusammenhangs zwischen ORD und CD<sup>7</sup> und nach unseren Erfahrungen ist daher auch der  $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wert für derartige Verbindungen sicherlich unter 0.5.

<sup>12</sup> C. Djerassi und W. Klyne, *J. Chem. Soc.* 4929 (1962).

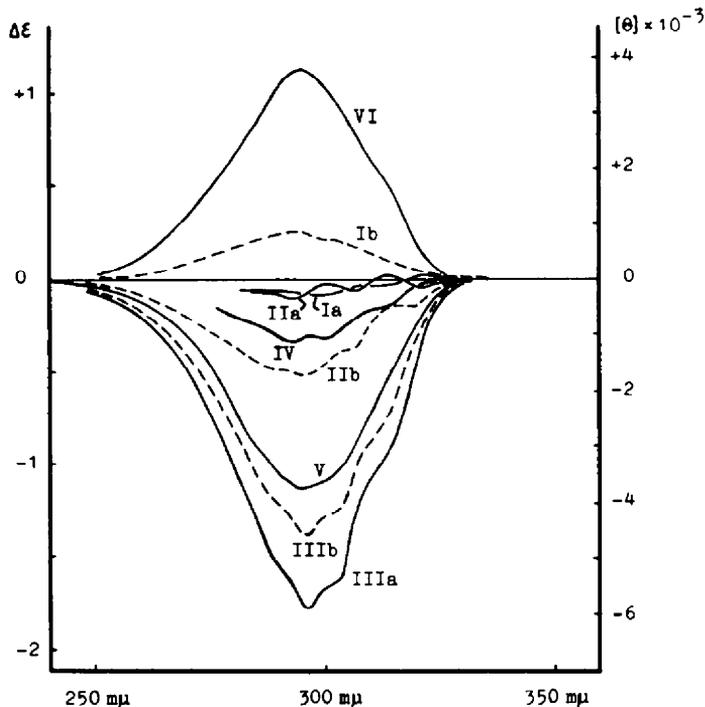


FIG. 1. Circulardichroismus der gesättigten 3-Ketone:

- 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (Ia) und dessen Acetat (Ib),  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (IIa) und dessen Acetat (IIb)  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (IIIa) und dessen Acetat (IIIb)  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-androstan-17 $\beta$ -ol-3-on (IV),  
 5 $\beta$ -Lumistan-3-on (V),  
 5 $\alpha$ -Cholestan-3-on (VI).<sup>9</sup>

9 $\beta$ ,10 $\beta$ -Diastereomeren II in negativem Sinne. Dadurch kommt es bei I sogar zu einem Vorzeichenwechsel des Cotton-Effekts. Vergleicht man den CD des 6 $\beta$ -Hydroxy-3-ketons Ia mit dem des in 6 unsubstituierten Analogon IV, so ergibt sich, dass hier die 6 $\beta$ -OH-Gruppe selbst bereits eine Verschiebung des  $\Delta\epsilon$ -Wertes um + 0.25 bewirkt, also in derselben Richtung wie deren Acetylierung. Infolge dieser Einflüsse kann die Konfiguration am C-Atom 9 aus dem Cotton-Effekt derartiger 3-Ketone *nicht* mehr eindeutig abgeleitet werden. So wurde aufgrund von ORD-Messungen bisher angenommen, dass das bei der Hydrierung des Westphalen-diol-6-acetates entstehende Hauptprodukt ein Koprostan-Gerüst aufweisen könne;<sup>13</sup> wie wir vor kurzem zeigten,<sup>2</sup> stellt es jedoch dessen 9 $\beta$ -Isomeres (das Formel II entsprechende Diol-6-acetat) dar.

Bei formaler Anwendung der Octantenregel<sup>6,7</sup> sollte man für die Inkremente der Acetylierung der 6 $\beta$ -OH-Gruppen jeweils gerade entgegengesetzte Vorzeichen erwarten als sie beobachtet wurden (vgl. Fig. 2); dasselbe gilt für die Einführung der 6 $\beta$ -OH-Gruppe beim 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Gerüst. Als Erklärung bieten sich vor allem zwei Möglichkeiten an: Die Sauerstofffunktionen könnten einerseits den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der dazu  $\gamma$ -ständigen Carbonylgruppe elektrostatisch beeinflussen, andererseits

<sup>13</sup> H. Aebli, C. A. Grob und E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta* **41**, 774 (1958).

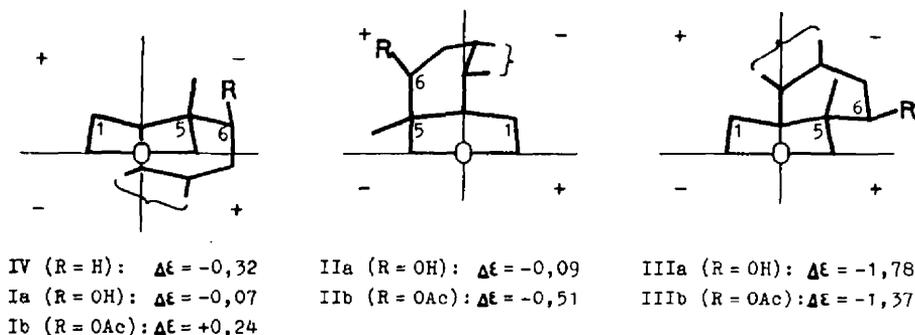
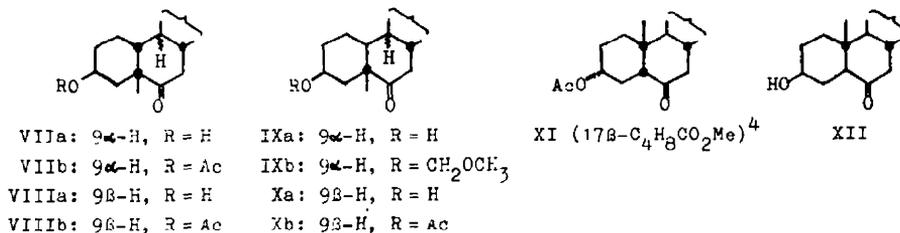


FIG. 2. Octantenprojektionen der 3-Keto-19-nor-5 $\beta$ -Methyl-steroiden. Zur Konformation des Ringes B im 9 $\beta$ ,10 $\beta$ -Isomeren (IIa, IIb) vgl. Fig. 5

aber auch durch sterische Wechselwirkung mit der 5 $\beta$ -Methylgruppe eine gewisse Verdrehung des Gerüstes erzwingen; diese kann jedoch nicht sehr weitgehend sein, da nach den IR-Spektren jeweils die 6 $\beta$ -OH- und die 6 $\beta$ -OAc-Gruppe die gleiche Konformation besitzen.<sup>14</sup>

*Die gesättigten 6-Ketone.* Fig. 3 zeigt die Circular dichrogramme der vier stereoisomeren 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-cholestan-3 $\beta$ -ol-6-ketone (VIIa bis Xa) sowie je eines 6-Ketons aus der normalen 5 $\beta$ - und 5 $\alpha$ -Reihe (XI und XII). Die Konfiguration an C-9 und C-10 kann danach bei 5 $\beta$ -Steroiden eindeutig aus der Form und Grösse des



CD bestimmt werden. Wie aus Tab. I hervorgeht, sind die Änderungen der  $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ -Werte für den Konfigurationswechsel jeweils eines dieser Asymmetriezentren offenbar annähernd konstant. Diese Regel stellt eine Analogie zur Methode der molaren Rotations-Differenzen dar, die auf den vorliegenden Fall wegen des Fehlens einer allyl- oder homoallylständigen Doppelbindung jedoch nicht angewendet werden darf.<sup>2,15</sup> Die Konstanz ist insofern bemerkenswert, als die 5 $\beta$ -Methylgruppe beim 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Isomeren äquatorial, in den drei anderen Diastereomeren dagegen axial (bei VIIIa quasiaxial) in Bezug auf den Ring B angeordnet ist und daher bei letzteren einen deutlichen Beitrag zum CD des 6-Ketons liefern sollte.<sup>7,10</sup>

<sup>14</sup> Bei 3-Keto-B-nor-5 $\beta$ -steroiden fanden F. Fajkoš, J. Joska und F. Šorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **28**, 605 (1963), eine Vorzeichenumkehr des Cotton-Effekts beim Übergang von 6 $\alpha$ - zu 6 $\beta$ -substituierten Derivaten, die durch die Annahme unterschiedlicher Konformationen für die Ringe A und B erklärt werden konnte. Bei einem Ivalin-Abbauprodukt wurde ebenfalls eine, bisher jedoch ungeklärte, Beeinflussung des Cotton-Effekts durch eine  $\beta$ -ständige OH-Gruppe beobachtet: W. Herz und S. Rajappa, *J. Org. Chem.* **28**, 227 (1963).

<sup>15</sup> J. A. Mills, *J. Chem. Soc.* 4976 (1952).

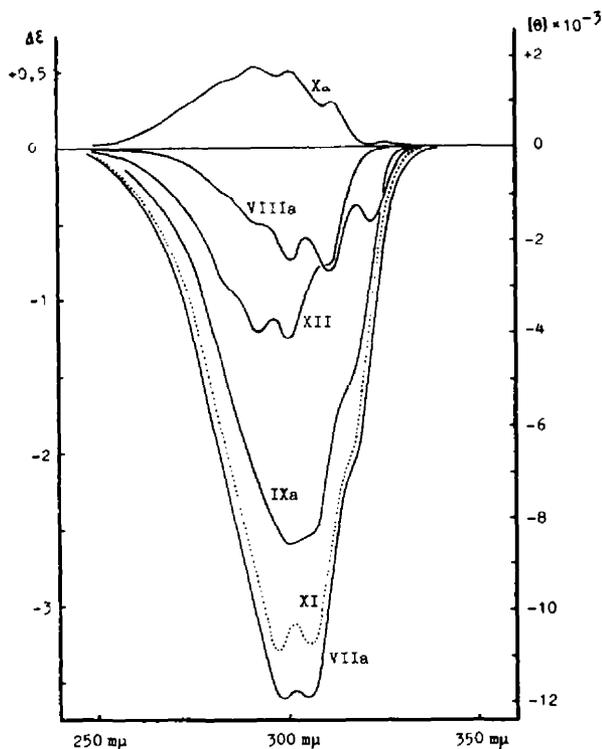


Fig. 3. Circulardichroismus der gesättigten 6-Ketone:

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (VIIa),  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (VIIIa),  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (IXa),  
 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (Xa),  
 5 $\beta$ -Cholansäure-3 $\alpha$ -ol-6-on-methylester-acetat (XI)\*,  
 5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (XII).

TABELLE I. ÄNDERUNGEN DER  $\Delta\epsilon_{\max}$ -WERTE BEI 19-NOR-5 $\beta$ -METHYL-CHOLESTAN-3 $\beta$ -OL-6-KETONEN

| Konfiguration (Verbdg)         | $\Delta\epsilon_{\max}$ | $\Delta\Delta\epsilon_{\max}(9\alpha \rightarrow 9\beta)$ | $\Delta\Delta\epsilon_{\max}(10\beta \rightarrow 10\alpha)$ |
|--------------------------------|-------------------------|---|---|
| 9 $\beta$ , 10 $\alpha$ (Xa)   | +0.52                   |   |   |
| 9 $\beta$ , 10 $\beta$ (VIIIa) | -0.8                    | +3.12   | ↑ +1.3  |
| 9 $\alpha$ , 10 $\alpha$ (IXa) | -2.60                   | ↑ +2.8  |   |
| 9 $\alpha$ , 10 $\beta$ (VIIa) | -3.6                    | ↑   | ↑ +1.0  |

Die Circulardichrogramme der beiden 6-Ketone mit Koprostan-Konfiguration, VIIa und XI, sind, wie Fig. 3 zeigt, in Feinstruktur und maximaler Elliptizität sehr ähnlich. Die geringfügige Abweichung darf nicht nur der unterschiedlichen Stellung der angularen Methylgruppe zugeschrieben werden, sondern beruht sicherlich auch auf der andersartigen Substitution an C-3. Die Acetate VIIb, VIIIb und Xb sowie der Methoxy-methyläther IXb ergaben CD-Kurven, die jeweils gegenüber denen der zugehörigen Hydroxy-ketone um rund 10% des Absolutbetrages in Richtung negativer  $\Delta\epsilon$ -Werte verschoben waren, wobei jedoch die charakteristische Feinstruktur erhalten

blieb.<sup>16</sup> Im Gegensatz zu den  $6\beta$ -substituierten 3-Ketonen tritt hier also nur eine geringfügige relative Änderung des CD ein, so dass auch die Verschiebungsregel nach Tab. 1 dadurch keine Einschränkung erfährt.

Während die Inversion an den C-Atomen 5, 9 und 10 bei den 3-Ketonen V und VI zu spiegelbildlichen Kurven geführt hatte, trifft dies für die entsprechenden 6-Ketone Xa und XII nur noch bedingt zu, da hier die in beiden Verbindungen gleiche Konfiguration an C-8 bereits eine wesentliche Rolle spielt. Die Feinstruktur beider Dichrogramme ist dennoch völlig gleichartig.

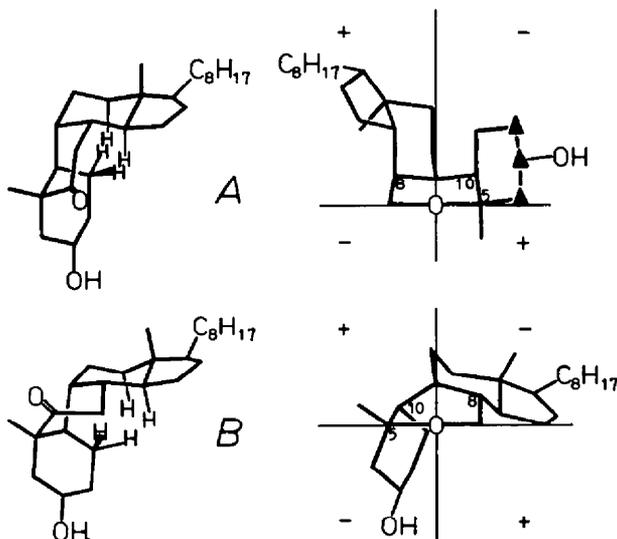


FIG. 4. Konformationen und zugehörige Octantenprojektionen für das 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (VIIIa). (Die mit  $\blacktriangle$  gekennzeichneten C-Atome liegen vor der (x,y)-Ebene<sup>10,11</sup>.)

Das Vorzeichen des CD stimmt mit einer Ausnahme bei allen 6-Ketonen mit der Octantenregel überein. Für das 9 $\beta$ ,10 $\beta$ -Stereoisomere VIII würde sie bei Annahme einer all-Sessel-Konformation jedoch einen stark positiven Cotton-Effekt fordern (vgl. Fig. 4, Form A),<sup>17</sup> gemessen wurde aber ein negativer CD (VIIIa:  $\Delta\epsilon_{\max} = -0.8$ ; VIIIb:  $\Delta\epsilon_{\max} = -1.00$ ). Diese Konformation kann demnach nicht vorliegen. Am Molekülmodell erkennt man, dass die Abstände der H-Atome  $1\beta-12\alpha$  bzw.  $1\alpha-14\alpha$  beträchtlich kleiner wären (0.7 bis 0.8 Å) als die Summe der van der Waal'schen Radien ( $2 \times 1.2$  Å). Diese Pitzer-Spannung wird erheblich abgebaut, wenn der Ring B in eine twist-Konformation ausweicht. Nach der Octantenprojektion ist dafür nun tatsächlich ein negativer CD zu erwarten (Fig. 4, Form B).<sup>18</sup>

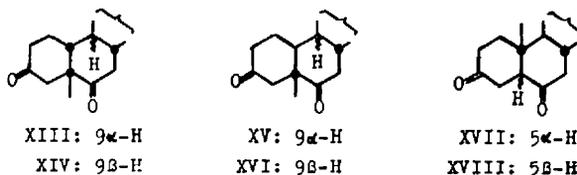
*Die gesättigten 3,6-Diketone.* Bei  $\gamma$ -Diketonen können zwischen den beiden Carbonylgruppen bereits so starke Wechselwirkungen auftreten, dass der resultierende

<sup>16</sup> Bereits von C. Djerassi und W. Klyne<sup>10</sup> war darauf hingewiesen worden, dass ein  $\gamma$ -ständiger Substituent die Grösse des Cotton-Effekts verändern kann.

<sup>17</sup> Man beachte dabei, dass die in einen "front-octant" fallenden C-Atome 2, 3 und 4 ebenfalls einen positiven Beitrag ergeben.

<sup>18</sup> Da sich die C=O-Gruppe nicht im "point" der twist-Form befindet (vgl. C. Djerassi und W. Klyne, *Proc. Nat. Acad. Sci., N. Y.* **48**, 1093 (1962)), dürfte das Vorzeichen des Cotton-Effekts hier durch die Substituenten und nicht durch die geringe Asymmetrie des Ringes B bedingt sein.

CD sich von der Summenkurve der entsprechenden Monoketone erheblich unterscheidet. Diese gegenseitige Beeinflussung hängt bei 3,6-Diketo-steroiden nach unseren Messergebnissen unmittelbar von der Stereochemie des Gerüsts ab.



So erhält man bei den 3,6-Diketonen mit A/B-*trans*-Ringverknüpfung (XV, XVI und XVII) eine recht gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Kurven (siehe Fig. 5), sogar die Feinstruktur der Kurvenpaare ist im wesentlichen identisch. Vor allem ist dies beim 5 $\alpha$ -Cholestan-3,6-dion (XVII) hervorzuheben, weil hier die Dichrogramme der beiden zugehörigen Monoketone nahezu gleiche Form bei entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen (vgl. Fig. 1, VI und Fig. 2, XII), deren geometrische Addition zu einem Kurvenzug mit sehr kleinen Amplituden führt. Die resultierende geringe Absolutabweichung zum gemessenen CD bedingt in diesem Fall einen verhältnismässig grossen prozentualen Fehler, welcher nicht, wie es Velluz und Legrand<sup>9</sup> vorschlugen, als Mass für die Wechselwirkungen der beiden C=O-Gruppen herangezogen werden kann. Dass beim 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3,6-dion (XV) eine gewisse Differenz gefunden wurde, dürfte mindestens zum Teil darauf beruhen, dass der CD der für die Summation benutzten Hydroxy-ketone, wie erwähnt, durch die  $\gamma$ -ständigen OH-Gruppen bereits beeinflusst wird.<sup>10</sup>

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die für die A/B-*cis*-Diketone XIII und XIV berechneten Kurven ganz erheblich von den gemessenen, die jeweils um einen Betrag von  $\Delta\epsilon \sim -2,5$  verschoben sind; beim 9 $\beta$ ,10 $\beta$ -Isomeren XIV ist ausserdem die Feinstruktur völlig anders. Die Ursache dieser starken Vicinalwirkungen dürfte in der relativen räumlichen Anordnung der beiden Carbonylgruppen zueinander zu suchen sein. Wie die Molekülmodelle der verschiedenen Diketone zeigten, liegt das Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe bei den A/B-*trans*-Dionen jeweils in der (y,z)-Knotenebene der anderen C=O-Gruppe, bei den A/B-*cis*-Dionen dagegen deutlich in einem der vier "back octants". Während im ersten Fall eine Wechselwirkung nicht zu erwarten ist, erscheint im zweiten eine gegenseitige Beeinflussung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges sehr plausibel. Die Abstände der beiden Ketogruppen unterscheiden sich von Gerüst zu Gerüst nicht signifikant.

Eine ähnliche Abhängigkeit des Vicinaleffekts von der Stereochemie wurde auch schon an 15,20-Diketo-pregnan-Derivaten beobachtet.<sup>1</sup> Setzt man voraus, dass die 17-Acetylgruppe bei diesen Verbindungen dieselbe Konformation annimmt, wie bei

<sup>10</sup> Bei der geometrischen Addition blieb ausserdem prinzipiell unberücksichtigt, dass in den Diketonen im Gegensatz zu den Monoketonen beide Ringe durch den trigonalen Carbonyl-Kohlenstoff etwas verzerrt werden. Für die ORD-Kurve des 5 $\alpha$ -Cholestan-3,6-dions in Methanol war erwartungsgemäss keine solche Additivität gefunden worden; vgl. C. Djerassi und W. Clossen, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3761 (1956).

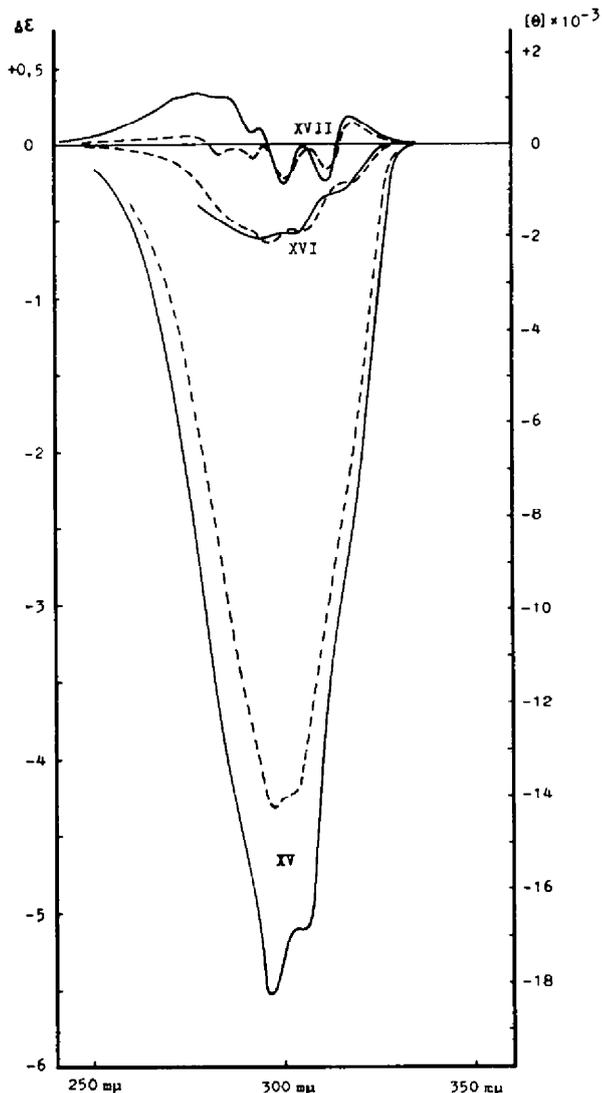


FIG. 5. Circulardichroismus der gesättigten 3,6-Diketone mit A/B-trans-Ringverknüpfung (— gemessene, - - - berechnete Kurven): 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3,6-dion (XV; ber. aus dem CD des 6 $\beta$ -Hydroxy-3-ketons IIIa und des 3 $\beta$ -Hydroxy-6-ketons IXa), 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3,6-dion (XVI; ber. aus dem CD des 5 $\beta$ -Lumistan-3-ons V und des 3 $\beta$ -Hydroxy-6-ketons Xa), 5 $\alpha$ -Cholestan-3,6-dion (XVII; ber. aus dem CD des 3-Ketons VI und des 3 $\beta$ -Hydroxy-6-ketons XII).

den in 15 unsubstituierten 20-Ketonen,<sup>20</sup> so liegt nur bei dem Diketon mit üblicher (14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ H) Stereochemie zumindest die C-15-Carbonylgruppe in der (y,z)-Knotenebene des 20-Ketons. Dieses Isomere wies als einziges der drei untersuchten keinen Vicinaleffekt auf.

<sup>20</sup> Für das übliche Gerüst bestimmt aus Dipolmessungen: N. L. Allinger und M. DaRooge, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4256 (1961). Aus ORD-Daten: C. Djerassi, I. Fornaguera und O. Mancera, *Ibid.* **81**, 2383 (1959); J. Danilewicz und W. Klyne, Privatmitteilung.

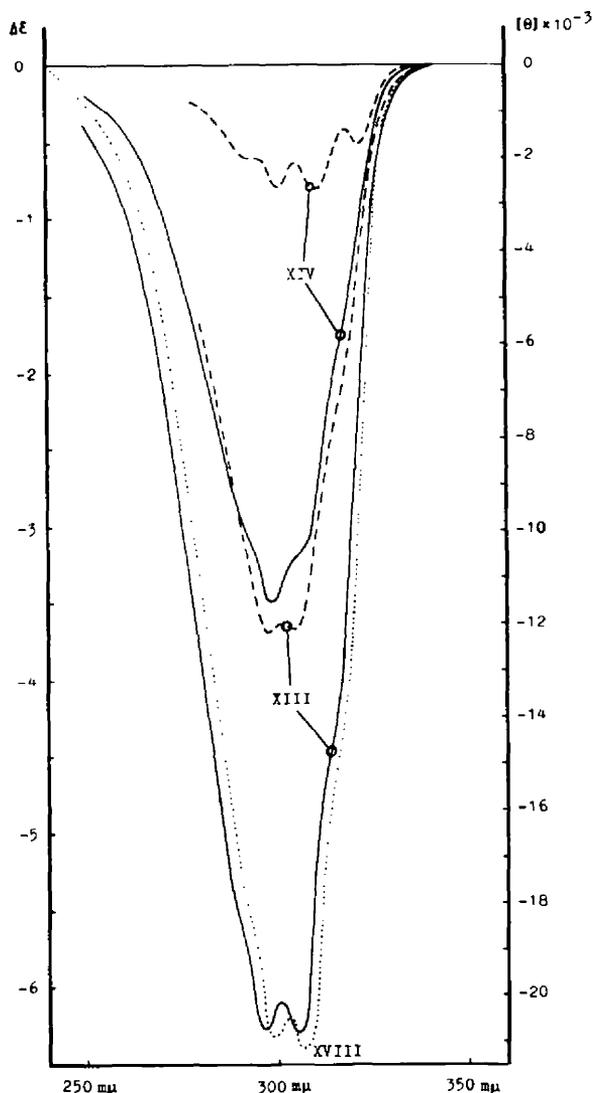


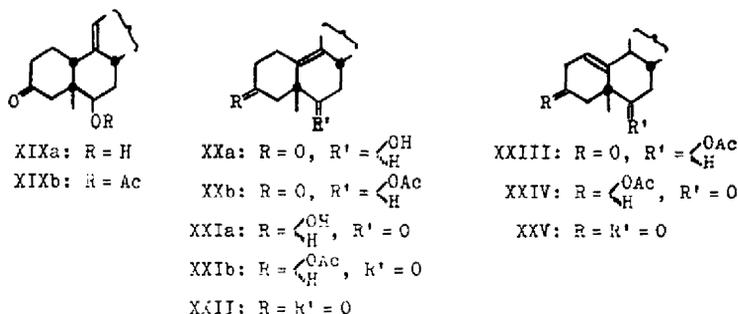
FIG. 6. Circulardichroismus der gesättigten 3,6-Diketone mit A/B-cis-Ringverknüpfung (— gemessene, - - - berechnete Kurven): 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-3,6-dion (XIII; ber. aus dem CD des 6 $\beta$ -Hydroxy-3-ketons Ia und des 3 $\beta$ -Hydroxy-6-ketons VIIa), 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3,6-dion (XIV; ber. aus dem CD des 6 $\beta$ -Hydroxy-3-ketons IIa und des 3 $\beta$ -Hydroxy-6-ketons VIIa), 5 $\beta$ -Cholestan-3,6-dion (XVIII; ..... gemessene Kurve).

Zum Vergleich haben wir auch den CD des 5 $\beta$ -Cholestan-3,6-dions (XVIII) aufgenommen. Wie Fig. 6 zeigt, stimmt er, abgesehen von einer schwachen bathochromen Verschiebung, in Intensität und Feinstruktur völlig mit dem des 19-nor-5 $\beta$ -Methyl-Analogen überein. Auch hier hat also die Stellung der angulären Methylgruppe offenbar keinen Einfluss auf die Grösse des Cotton-Effekts.

*Die ungesättigten Ketone.* Das 19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{9(11)}$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XIXa)<sup>13</sup> lieferte einen CD ( $\Delta\epsilon_{\max} = -0.44$ ), dessen Grösse mit den für gesättigte

5 $\beta$ ,10 $\beta$ -Steroide gefundenen Werten übereinstimmt und der nach Acetylierung (XIXb:  $\Delta\epsilon_{\max} = -0.12$ ) in der gleichen Weise verschoben wurde wie bei den 9 $\alpha$ -Verbindungen.  $\Delta^9(11)$ -En-3-ketone verfügen demnach, wie zu erwarten, über eine ähnliche Gerüst-Konformation wie das 5 $\beta$ -Cholestan-3-on.

Die Circular dichroigramme der vom Westphalen-diol abzuleitenden Monoketone (XXa, XXIa und deren Acetate XXb<sup>13</sup>, XXIb) sowie des Diketons (XXII)<sup>21</sup> unterscheiden sich interessanterweise nur wenig von denen der entsprechenden gesättigten



Verbindungen mit 9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Konfiguration (vgl. Exper. Teil). Allerdings erwies sich der CD des 3-Ketons hier als unabhängig vom 6 $\beta$ -Substituenten, vermutlich hängt dies damit zusammen, dass im Hydroxy-keton XXa und im Acetoxy-keton XXb der Ring B unterschiedliche Konformationen annimmt, wie aus den IR-Spektren abgeleitet worden war.<sup>2</sup>

Der in Fig. 7 wiedergegebene CD der  $\Delta^1(10)$ -ungesättigten Ketone lässt sich zu dem der gesättigten Analogen nicht mehr in Beziehung setzen. Der für ein 3-Keton auffallend stark negative  $\Delta\epsilon_{\max}$ -Wert von  $-2.84$  für das 6 $\beta$ -Acetoxy-3-keton XXIII deutet darauf hin, dass die Ketogruppe und die  $\beta,\gamma$ -ständige Doppelbindung gemeinsam einen inhärent dissymmetrischen Chromophor<sup>22,23</sup> bilden; die relative Lage beider  $\pi$ -Systeme zueinander und der negative Cotton-Effekt stehen mit der Regel von Moscovitz und Mitarbb.<sup>22</sup> in Einklang. Auch im 3,6-Diketon XXV liegt offensichtlich ein gemeinsamer Chromophor aus beiden C=O-Gruppen und der Doppelbindung vor, denn der CD entspricht nahezu dem des 3-Ketons. Durch Addition der Monoketon-Kurven erhält man dagegen fast den doppelten Betrag, da auch das 3 $\beta$ -Acetoxy-6-keton XXIV einen deutlich negativen CD liefert. Möglicherweise ist hier aber der Einfluss der Acetoxy-Gruppen (der infolge der fehlenden Hydroxy-ketone nicht bestimmt werden konnte) stärker als bei den gesättigten Verbindungen, so dass daraus grössere Abweichungen der Summenkurve resultieren.

Die Circular dichroigramme der konjugiert ungesättigten  $\Delta^1$ -En-3-ketone weisen, wie Fig. 8 zeigt, eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Beim 19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^1$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIa) und seinem Acetat (XXVIIb) ist diese vollkommen analog zu der des  $\Delta^1$ -5 $\beta$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-ons (XXVIIa). Die durch die Acetylierung bewirkte Verschiebung des  $\Delta\epsilon$ -Wertes beträgt etwa  $+0.2$  wie beim entsprechenden gesättigten Stereoisomeren, bemerkenswert ist jedoch, dass die Kurve

<sup>21</sup> V. Petrow, O. Rosenheim und W. W. Starling, *J. Chem. Soc.* 677 (1938).

<sup>22</sup> A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1945 (1962).

<sup>23</sup> vgl. auch E. Bunnenberg, C. Djerassi, K. Mislow und A. Moscovitz, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2823 (1962); R. C. Cookson und J. Hudec, *J. Chem. Soc.* 429 (1962).

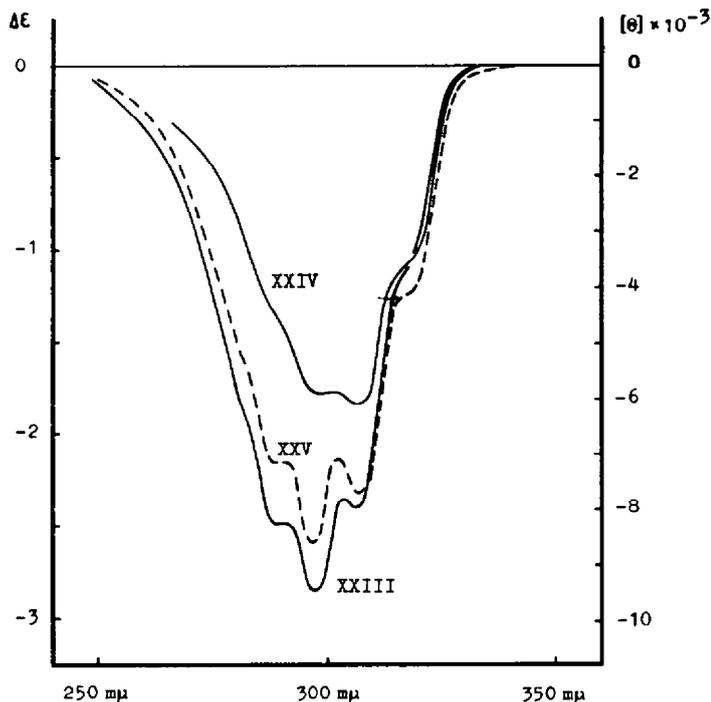
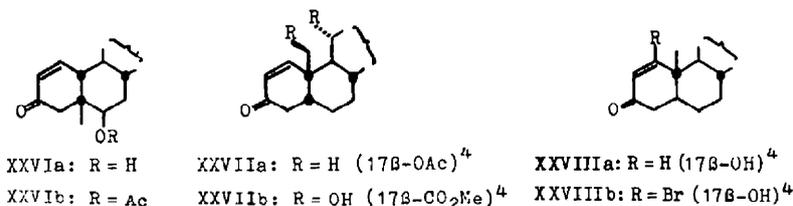


FIG. 7. Circulardichroismus des 19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{1(10)}$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on-acetates (XXIII), -3 $\beta$ -ol-6-on-acetates (XXIV) und -3,6-dions (XXV).

des Acetoxy-ketons XXVIb zwischen der des Hydroxyketons XXVIa und der des an C-6 unsubstituierten Analogen mit normalem Steroidgerüst, XXVIIa, liegt. Das kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass hier entweder die Stellung der angulären



Methylgruppe eine wesentliche Rolle spielt, oder dass die 6 $\beta$ -Substituenten den Cotton-Effekt dieser konjugiert ungesättigten Chromophore in anderer Weise beeinflussen.

Interessanterweise lieferte das Hydroxy-keton XXVIa in methanolischer Lösung (die Substanzen wurden sonst in Dioxan vermessen) praktisch die gleichen  $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte; wie zu erwarten, verschwand die Feinstruktur dabei jedoch<sup>7,9</sup> und eine geringfügige Blauverschiebung trat ein.<sup>7,24</sup> Das Auftreten von positiven und negativen

<sup>24</sup> R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, *J. Chem. Soc.* 1651 (1955).

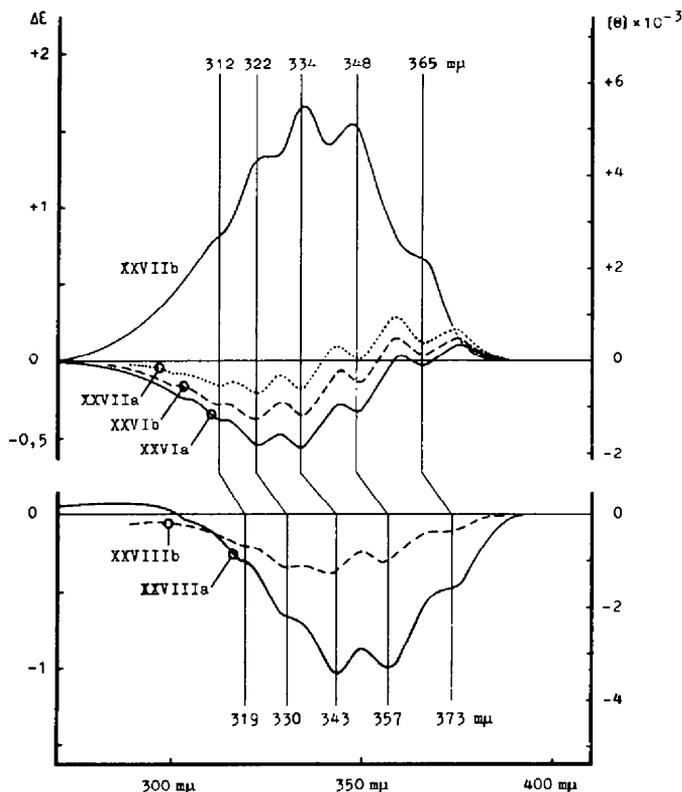


FIG. 8. Circular dichroismus der  $\Delta^1$ -En-3-ketone: 19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^1$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIa) und dessen Acetat (XXVIIb),  $\Delta^1$ -5 $\beta$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-on-acetat (XXVIIa)<sup>9</sup>,  $\Delta^1$ -5 $\beta$ -Ätiensäure-11 $\alpha$ , 19-diol-3-on-methylester (XXVIIb),  $\Delta^1$ -5 $\beta$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIIa), 1-Brom- $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIIb).

Anteilen des Cotton-Effekts erfordert die Annahme (mindestens) zweier  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.<sup>25,26</sup> Diese könnten von ein und demselben chromophoren System oder vom gleichzeitigen Vorliegen freier und solvatisierter Moleküle<sup>26</sup> herrühren, oder aber zwei verschiedenen Konformationen zuzuordnen sein. Letzteres ist jedoch unwahrscheinlich, da das positive und das negative Maximum der beiden "Partialkurven" um mehr als 30  $m\mu$  auseinander liegen.

Die Einführung der beiden Hydroxylgruppen in den Positionen 11 $\alpha$  und 19 (XXVIIb<sup>27</sup>) verursacht eine auffällige Vergrößerung des nun ausschliesslich positiven Cotton-Effekts, die Lage der Extrema bzw. Inflexionen bleibt dagegen erhalten. Die besprochenen Dichrogramme dürften daher durch Überlagerung eines negativen,

<sup>25</sup> Bei gesättigten Ketonen ist schon mehrfach das Auftreten zweier Übergänge diskutiert worden, vgl. z.B. P. Witz, H. Hermann, J.-M. Lehn und G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1101 (1963); K. M. Wellmann, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* im Druck.

<sup>26</sup> C. Coulombeau und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2673 (1963). Da sich die  $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte beim Übergang von Dioxan zu Methanol nicht änderten, dürfte dies im vorliegenden Fall nicht zutreffen.

<sup>27</sup> G. Volpp und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 46, 219 (1963); Herrn Prof. Ch. Tamm, Basel, danken wir sehr für die Überlassung dieser Substanzprobe.

stark strukturierten CD um etwa 330 m $\mu$  mit einem positiven, bathochrom verschobenen zustande kommen. Bei XXVIIb sind beide Anteile offensichtlich positiv, die Vorzeichenumkehr des Haupteffekts dürfte auf einer Änderung der "chirality" des  $\Delta^1$ -En-3-on-Chromophors infolge Bildung einer H-Brücke zwischen der 11 $\alpha$ -OH-Gruppe und der Doppelbindung beruhen.<sup>28</sup>

Das  $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIIa) ergibt einen negativen CD, dessen einzelne Maxima gegenüber denen der obigen 5 $\beta$ -Analogen um etwa 8 m $\mu$  bathochrom verschoben sind. Dessen 1-Brom-Derivat XXVIIIb<sup>29</sup> liefert eine ähnliche Kurve, die jedoch nur um etwa 6 m $\mu$  versetzt ist. Beide Dichrogramme unterscheiden sich in den  $\Delta\epsilon$ -Werten von den 5 $\beta$ -Verbindungen nicht signifikant, so dass eine eindeutige Charakterisierung unmöglich ist. An C-5 epimere  $\Delta^1$ -En-3-keto-steroiden sind daher am sichersten aufgrund der Lage ihrer Einzelmaxima zu differenzieren.

Von einigen der beschriebenen Verbindungen wurden auch ORD-Kurven aufgenommen.<sup>30</sup> Die Ergebnisse entsprechen im allgemeinen den von uns erhaltenen. Beim  $\Delta^1$ -En-6 $\beta$ -hydroxy-3-keton XXVIa war es möglich, auch den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang auszumessen, für den ein ausserordentlich grosser Cotton-Effekt mit einer Amplitude<sup>12</sup> von  $a = +1510$  gefunden wurde; dies ist umso bemerkenswerter, als C=C- und C=O-Doppelbindung nach dem Molekülmodell nur verhältnismässig wenig von der Koplanarität abweichen.

#### EXPERIMENTELLES

Die Circulardichrogramme wurden in Dioxan-Lösung bei einer Schichtdicke von 2 cm am Dichrograph Roussel-Jouan aufgenommen (bei Zimmertemperatur). Es werden angegeben: Konzentrationen  $c$  in mg/ml; vom Kurvenzug jeweils die Extremwerte sowie Inflexionen (i), Schnittpunkte mit der  $\Delta\epsilon = 0$ -Achse und der letzte kurzwellige Messpunkt in m $\mu$  ( $\Delta\epsilon$ ) (die Elliptizität  $[\theta]$  ergibt sich dann durch Multiplikation der  $\Delta\epsilon$ -Werte mit 3300).

Die ORD-Kurven waren in Methanol bei einer Schichtdicke von 1 cm teils am nichtregistrierenden Rudolph-Spektralpolarimeter, teils am Spektralpolarimeter von Bellingham und Stanley vermessen worden. Aufgeführt werden die Extrema in m $\mu$  ( $[\Phi]$ ).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (Ia) ( $c = 10.0$ ). 335 (0), 322 (+0.02), 317 (0), 312 i (-0.03), 300 (-0.07), 288 (-0.06).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (Ib) ( $c = 11.4$ ). 340 (0), 304 i (+0.20), 294 (+0.24), 286 i (+0.22), 250 (+0.01). ORD: 310 (+1000), 265 (-1050!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (IIa) ( $c = 10.05$ ). 330 (0), 320 (-0.04), 316 (0), 313 (+0.01), 312 (0), 307 (-0.05), 302 (-0.04), 294 (-0.09), 290 (-0.08).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (IIb) ( $c = 3.98$ ). 330 (0), 318 (-0.14), 315 (-0.13), 306 i (-0.37), 296 (-0.51), 289 i (-0.49), 250 (-0.03).  
ORD: 318 (-760), 270 (+520!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on (IIIa) ( $c = 3.11$ ). 330 (0), 314 i (-0.92), 303 (-1.64), 300 (-1.65), 296 (-1.78), 288 i (-1.53), 250 (-0.07).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (IIIb) ( $c = 5.23$ ). 330 (0), 314 i (-0.67), 303 i (-1.24), 295 (-1.37), 289 i (-1.22), 250 (-0.05).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-androstan-17 $\beta$ -ol-3-on (IV) ( $c = 6.29$ ). 330 (0), 325 (+0.005), 323 (0), 310 i (-0.18), 300 (-0.31), 297 (-0.30), 292 (-0.32), 280 (-0.21).

5 $\beta$ -Lumistan-3-on (V) ( $c = 3.14$ ). 330 (0), 302 i (-1.06), 295 (-1.12), 240 (-0.02).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (VIIa) ( $c = 2.80$ ). 337 (0), 316 i (-2.48), 306 (-3.60), 302 (-3.58), 298 (-3.60), 270 (-0.85).

<sup>28</sup> vgl. die ähnliche Vorzeichenumkehr bei 11 $\alpha$ -Hydroxy- $\Delta^1$ -dien-3-keto-steroiden: R. Tschesche, I. Mörner und G. Snatzke, *Liebigs Ann.* **670**, 103 (1963).

<sup>29</sup> Herr Dr. K. Brückner, E. Merck A. G., Darmstadt, danken wir sehr für diese Vergleichsprobe.

<sup>30</sup> Wir danken Herrn Prof. W. Klyne, London, auch an dieser Stelle sehr für diese Spektren.

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on-acetat (VIIb) ( $c = 2.67$ ). 340 (0), 317 i (-2.46), 305 (-4.01), 302 (-3.96), 298 (-4.01), 250 (-0.13).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (VIIIa) ( $c = 3.50$ ). 335 (0), 320 (-0.43), 317 (-0.40), 309 (-0.79), 304 (0.67), 299 (-0.80), 292 i (-0.60), 270 (-0.14).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on-acetat (VIIIb) ( $c = 3.92$ ). 336 (0), 322 (-0.60), 318 (-0.48), 311 (-1.00), 305 (-0.74), 300 (-0.92), 292 i (-0.62), 260 (0), 250 (0).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (IXa) ( $c = 2.25$ ). 332 (0), 317 i (-1.47), 305 i (-2.55), 300 (-2.60), 260 (-0.18).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on-methoxymethyläther (IXb) ( $c = 3.0$ ). 333 (0), 318 i (-1.66), 305 i (-2.94), 298 (-3.01), 275 (-0.94).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (Xa) ( $c = 5.86$ ). 335 (0), 325 (+0.01), 322 (0), 312 (+0.28), 309 (+0.27), 301 (+0.50), 298 (+0.48), 292 (+0.52), 285 i (+0.44), 250 (+0.03).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on-acetat (Xb) ( $c = 6.63$ ). 332 (0), 322 (-0.09), 318 (0), 313 (+0.16), 309 (+0.11), 302 (+0.38), 298 (+0.34), 292 (+0.44), 285 i (+0.38), 250 (+0.03).

5 $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol-6-on (XII) ( $c = 4.80$ ): 340 (0), 310 (-0.80), 308 (-0.79), 301 (-1.26), 296, (-1.13), 293 (-1.22), 286 i (-0.94), 250 (-0.05).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\beta$ -cholestan-3,6-dion (XIII) ( $c = 0.671$ ). 331 (0), 315 i (-4.35), 305 (-6.28), 301 (-6.06), 296 (-6.24), 288i (-5.34), 250 (-0.45).

ORD: 318 (-15650), 270 (+19600);  $a = -352$ .

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\beta$ -cholestan-3,6-dion (XIV) ( $c = 1.57$ ). 335 (0), 306 i (-3.17), 299 (-3.48), 291 i (-3.02), 250 (-0.18).

ORD: 318 (-3660), 268 (+6390!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3,6-dion (XV) ( $c = 1.10$ ). 333 (0), 317 i (-2.85), 306 (-5.11), 303 (-5.07), 297 (-5.51), 290 i (-4.67), 250 (-0.18).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl-9 $\beta$ ,10 $\alpha$ -cholestan-3,6-dion (XVI) ( $c = 2.80$ ). 330 (0), 313 i (-0.31), 303 (-0.59), 301 (-0.58), 294 (-0.62), 280 (-0.41).

5 $\alpha$ -Cholestan-3,6-dion (XVII)\* ( $c = 4.20$ ). 335 (0), 318 (+0.18), 315 (0), 312 (-0.24), 307 (0), 301 (-0.25), 297 (0), 294 (+0.09), 292 (+0.07), 285 i (+0.30), 279 (+0.32), 272 i (+0.28), 230 (0).

5 $\beta$ -Cholestan-3,6-dion (XVIII) ( $c = 1.10$ ). 334 (0), 317 i (-4.12), 307 (-6.42), 302 (-6.20), 298 (-6.31), 240 (0), 230 (0).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{9(11)}$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XIXa) ( $c = 11.25$ ). 330 (0), 309 i (-0.23), 298 i (-0.42), 291 (-0.44), 260 (-0.05).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{9(11)}$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (XIXb) ( $c = 27.6$ ). 320 (0), 309 i (-0.07), 297 (-0.12), 291 i (-0.11), 260 (-0.01).

ORD: 503 (-570), 270 (+500!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^9$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XXa) ( $c = 5.5$ ). 326 (0), 314 i (-0.24), 299 i (-0.47), 294 (-0.49), 270 (-0.20).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^9$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (XXb) ( $c = 11.65$ ). 326 (0), 315 i (-0.23), 302 i (-0.45), 295 (-0.50), 287 i (-0.44), 250 (-0.03).

ORD: 328 (+1070), 317 (+1040), 256 (+4080!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^9$ -cholesten-3 $\beta$ -ol-6-on (XXIa) ( $c = 3.33$ ). 333 (0), 315 i (-1.50), 303 i (-2.70), 296 (-2.80), 270 (-0.74).

19-nor-6 $\beta$ -Methyl- $\Delta^9$ -cholesten-3 $\beta$ -ol-6-on-acetat (XXIb) ( $c = 2.46$ ). 338 (0), 315 i (1.63), 303 i (-2.84), 297 (-2.98), 290 i (-2.49), 250 (-0.30).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^9$ -cholesten-3,6-dion (XXII) ( $c = 1.45$ ). 333 (0), 315 i (-3.25), 305 (-5.29), 302 (-5.25), 297 (-5.50), 289 i (-4.75), 250 (-0.37).

ORD: 315 (-12550), 268 (+19200!).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{11(10)}$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (XXIII) ( $c = 2.50$ ). 333 (0), 317 i (-1.09), 306 (-2.38), 303 (-2.35), 297 (-2.84), 291 (-2.47), 289 (-2.49), 250 (-0.09).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{11(10)}$ -cholesten-3 $\beta$ -ol-6-on-acetat (XXIV) ( $c = 5.51$ ). 332 (0), 318 i (-1.08), 306 (-1.82), 303 (-1.77), 299 (-1.78), 290 i (-1.38), 270 (-0.27).

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^{11(10)}$ -cholesten-3,6-dion (XXV) ( $c = 2.03$ ). 338 (0), 318 i (-1.25), 307 (-2.31), 302 (-2.15), 297 (-2.58), 290 i (-2.17), 280 i (-1.47), 250 (-0.08).

\* ähnliche Werte wurden auch von S. Julia und J. -P. Lavaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1223 (1963), angegeben.

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^1$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on (XXVIa) ( $c = 7.87$ ). 393 (0), 376 (+0.11), 368 (0), 366 (-0.03), 363 (0), 360 (+0.04), 357 (0), 348 (-0.32), 344 (-0.29), 334 (-0.55), 328 (-0.49), 323 (-0.54), 314 i (-0.39), 302 i (-0.21), 270 (-0.02).

ORD (in Hexan): 390 (+1550), 362 (+775) (von intensiver Feinstruktur überlagert); 244 (+58000), 208 (-93000),  $a = +1510$ .

19-nor-5 $\beta$ -Methyl- $\Delta^1$ -cholesten-6 $\beta$ -ol-3-on-acetat (XXVIb) ( $c = 6.82$ ). 391 (0), 375 (+0.13), 366 (+0.05), 358 (+0.15), 353 (0), 349 (-0.13), 344 (-0.08), 334 (-0.34), 328 (-0.28), 322 (-0.37), 314 (-0.26), 311 (-0.27), 302 i (-0.16), 280 (-0.01).

$\Delta^1$ -5 $\beta$ -Ätiensäure-11 $\alpha$ ,19-diol-3-on-methylester (XXVIIb) ( $c = 0.46$ ). 383 (0), 365 i (+0.68), 347 (+1.54), 342 (+1.42), 335 (+1.66), 324 i (+1.30), 314 i (+0.89), 270 (0) 260 (-0.65).

$\Delta^1$ -5 $\alpha$ -Androsten-17 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIIa) ( $c = 2.29$ ). 393 (0), 372 i (-0.47), 357 (-0.98), 350 (-0.87), 343 (-1.01), 332 i (-0.68), 320 (-0.32), 302 (0), 290 (+0.07) 280 (+0.07), 269 (+0.04), 357 (+0.16).

1-Brom- $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -androsten-17 $\beta$ -ol-3-on (XXVIIIb) ( $c = 4.58$ ). 384 (0), 370 i (-0.11), 355 (-0.30), 350 (-0.28), 341 (-0.38), 331 i (-0.33), 320 i (-0.22), 325 (-0.04).

Herr Professor Dr. R. Tschesche danken wir sehr für die stete Förderung unserer Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.