

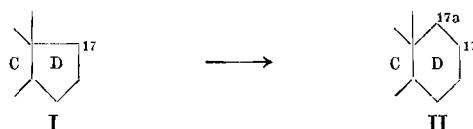
89. Leopold Ruzicka, Nagi Wahba, Paul Th. Herzog und Hans Heusser*): Über Steroide und Sexualhormone, 182. Mitteil.**): 17a β -Methyl-D-homo-testosteron; ein Beitrag zur Bestimmung des sterischen Verlaufes von Reaktionen am Kohlenstoffatom 17a der D-Homo-Steroide***)

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich]

(Eingegangen am 12. März 1952)

17 α -Methyl-D-homo-testosteron wurde auf zwei verschiedenen Wegen partialsynthetisch hergestellt. Es konnte gezeigt werden, daß einzelne Reaktionen, welche im Ring D der D-Homo-Steroide durchgeführt wurden, sterisch anders verlaufen als die entsprechenden Umsetzungen in der „normalen“ Steroid-Reihe.

Steroid-Homologe, bei denen der fünfgliedrige Ring D (vergl. Formel I) zu einem Sechsring (II) erweitert ist, beanspruchten seit längerer Zeit unser Interesse. In Arbeiten aus unserem Laboratorium konnte gezeigt werden, daß namentlich in der Reihe der männlichen Sexualhormone durch eine solche Änderung des Skeletts die hormonale Wirksamkeit nicht nur erhalten bleibt, sondern in einzelnen Fällen sogar eine Steigerung erfährt¹⁾. Die Resultate dieser umfangreichen Versuche sind in der Tafel (S. 492) zusammengestellt.



Es war das Ziel der folgenden Versuche, noch unbekannte Glieder von D-Homo-androgenen zu bereiten, von denen, gestützt auf die bisherigen Ergebnisse, angenommen werden konnte, daß sie sich durch eine besonders hohe Wirksamkeit auszeichnen würden.

Eine solche Verbindung stellt das Homologe III des physiologisch stark wirksamen²⁾ und therapeutisch außerordentlich wichtigen 17 α -Methyl-testo-

*) Die Autoren freuen sich, Herrn Professor H. Wieland ihre besondere Verehrung auszudrücken und ihm diese Abhandlung zu widmen.

) 181. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **35, demnächst erscheinendes Heft 3 [1952].

*** Auszugsweise vorgetragen im „Symposium on Partial Synthesis of Steroids“ anlässlich der 120. Versammlung der American Chemical Society, Abstracts of Papers, 9 L [1951].

¹⁾ Vergl. die zusammenfassenden Mitteilungen von M. W. Goldberg u. E. Wydler, *Helv. chim. Acta* **26**, 1142 [1943]; M. W. Goldberg, J. Sicé, H. Robert u. Pl. A. Plattner, *Helv. chim. Acta* **30**, 1441 [1947]; H. Heusser, P. Th. Herzog, A. Fürst u. Pl. A. Plattner, *Helv. chim. Acta* **33**, 1093 [1950].

²⁾ Vergl. z.B. M. W. Goldberg, „Die Chemie der männlichen Sexualhormone“ in Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung 1, 410 [1938], Akad. Verlagsges. m.b.H., Leipzig [1938], sowie K. Miescher u. E. Tschopp, Schweiz. Med. Wschr. 68, 1258 [1938].

Tafel. Hormonale Wirksamkeit von Sexualhormonen bei Änderung der Konstitution und Konfiguration

	Konstitution u. Konfiguration d. Sauerstofffunktion an C ³ und C ¹⁷ bzw. C ^{17a}		Androgene Wirksamkeit in γ/Internationale Kammeinheit	
	C ³	C ¹⁷ bzw. C ^{17a}	„Natürliche“ Reihe	D-Homo-Reihe
Androsteron	α	Keton	100	100
[3α-Oxy-17-keto-androstan]				
3β-Oxy-17-keto-androstan	β	Keton	770	150
3,17-Diketo-androstan	Keton	Keton	130	100
3β,17β-Dioxy-androstan	β	β	500	160
3β,17α-Dioxy-androstan	β	α	800–1000	500
Dihydro-testosteron	Keton	β	20	25
[3-Keto-17β-oxy-androstan]				
Δ ⁴ -3,17-Diketo-androsten	Keton	Keton	130	45
Testosteron	Keton	β	15	20–30
„cis“-Testosteron	Keton	α	400	200–300
[Δ ⁴ -3-Keto-17α-oxy-androsten]				
17α-Methyl-testosteron	Keton	β	25–30	15
17β-Methyl-testosteron	Keton	α	bis zu 1000 unwirksam	bis zu 1700 unwirksam

sterons (IV)³) dar. Die Synthese dieses Homologen III schien keine besonderen Schwierigkeiten mehr zu bereiten, nachdem es uns vor kurzem⁴) gelungen war, Δ⁵-3β-Oxy-17a-keto-D-homo-androsten (VII) auf einem präparativ günstigen Wege zu gewinnen. Wir hofften, durch Umsetzung des D-Homo-ketons VII mit Methylmagnesiumbromid, in Analogie zum sterischen Verlauf dieser Reaktion in der „natürlichen“ Reihe⁵) (vergl. die Reaktionsfolge VIII → IV) und auf Grund von entsprechenden Erfahrungen in der D-Homo-Reihe⁶), zu einer 3β,17aβ-Dioxy-Verbindung zu gelangen, welche bei der anschließenden Oxydation in einfacher Weise zum Homologen III des 17α-Methyl-testosterons (IV) führen würde.

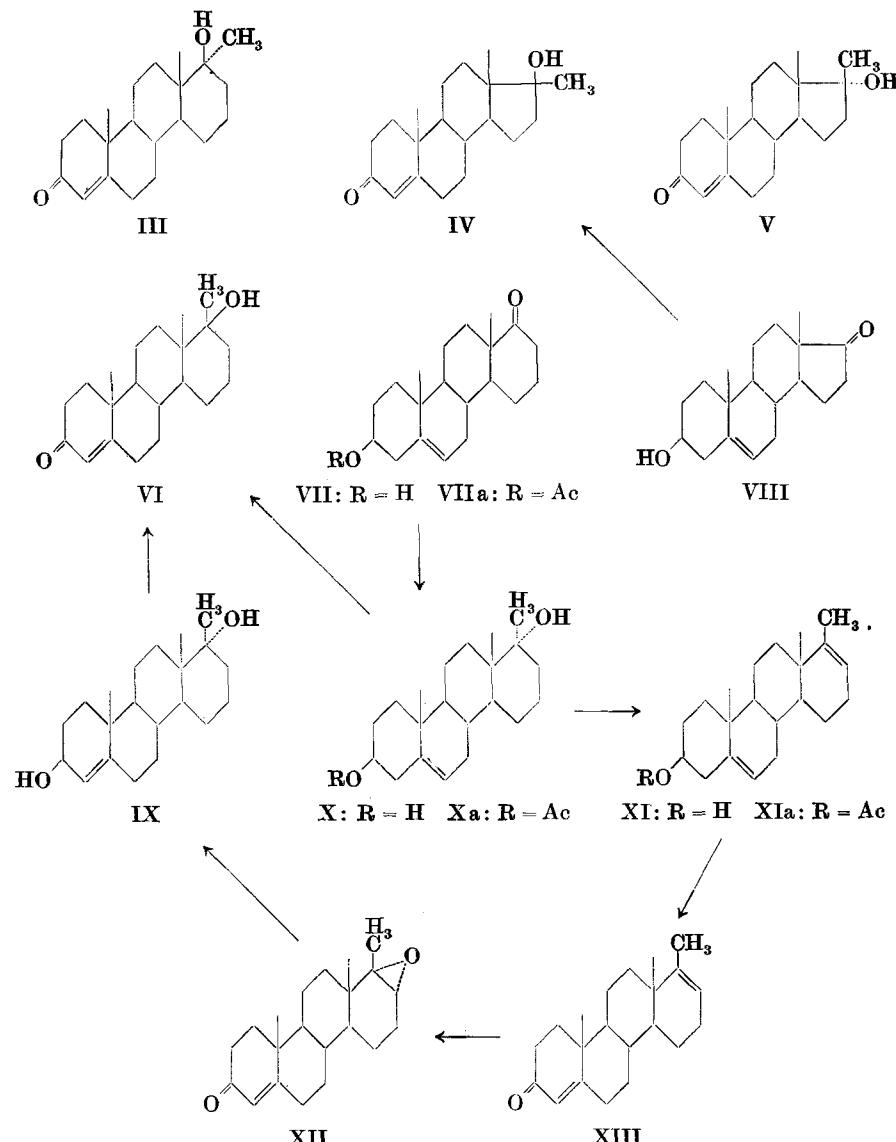
³) L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. H. R. Rosenberg, *Helv. chim. Acta* **18**, 1487 [1935]; K. Fujii u. T. Matsukawa, *Journ. Pharm. Soc. Japan* **55**, 1333 [1935].

⁴) H. Heusser, P. Th. Herzig, A. Fürst u. Pl. A. Plattner, *Helv. chim. Acta* **33**, 1093 [1950].

⁵) Zusammenfassende Darstellungen über den sterischen Verlauf von Reaktionen am Kohlenstoffatom 17 der „normalen“ Steroide sind an folgenden Stellen zu finden: L. F. Fieser u. M. Fieser, *Exper.* **4**, 285 [1948]; „Natural Products Related to Phenanthrene“, 3. Aufl., S. 410 (Reinhold Publishing Corporation, New York 1949); L. F. Fieser, *Exper.* **6**, 312 [1950]; C. W. Shoppee, *Nature* **166**, 107 [1950]; T. F. Gallagher u. Th. Kritchevsky, *Journ. Amer. chem. Soc.* **72**, 882 [1950]; H. Heusser, M. Feurer, K. Eichenberger u. V. Prelog, *Helv. chim. Acta* **33**, 2243 [1950].

⁶) L. Ruzicka u. H. F. Meldahl, *Helv. chim. Acta* **23**, 513 [1940].

Bei der Reaktion von Δ^5 -3 β -Acetoxy-17a-keto-D-homo-androsten (VIIa) mit Methylmagnesiumbromid wurde in sterisch nahezu einheitlicher Reaktion ein Δ^5 -3 β ,17a-Dioxy-17a-methyl-D-homo-androsten (X) erhalten, aus welchem



überraschenderweise nur ein Monoacetat Xa bereitet werden konnte. Unter energischen Bedingungen, beim Erhitzen in Acetanhydrid-Pyridin auf 110°, erhielten wir ein Gemisch von zweifach ungesättigten Verbindungen, aus dem sich das bekannte $\Delta^{5,6,17a,17a}$ - β -Acetoxy-17a-methyl-D-homo-androstadien (XIa)⁶ in etwa 50-proz. Ausbeute isolieren ließ.

Das Ergebnis dieser Versuche ließ vermuten, daß die Verbindung X die 17a α -Oxy-Konfiguration besitzt, also in ihrem sterischen Bau dem biologisch unwirksamen 17 β -Methyl-testosteron V⁷⁾ entspricht. Bestärkt in dieser Annahme wurden wir durch die Tatsache, daß das aus dem 3,17a-Diol X bereitete Methyl-testosteron-Homologe VI sich am Kappaun in Dosen bis zu 1700 γ als vollständig unwirksam erwies⁸⁾. Eine solche Interpretation der Versuche steht im Einklang mit dem Befund, daß bei den D-Homo-androgenen die gleiche Beziehung zwischen biologischer Aktivität und relativer Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls im Ring D besteht wie bei den natürlichen 17-Oxy-Steroiden⁹⁾. So kann z.B. beim biologisch aktiven 17 α -Methyl-testosteron (IV) das Hydroxyl an C¹⁷ leicht acetyliert werden, während Veresterungsversuche beim isomeren, unwirksamen 17 β -Methyl-testosteron V fehlschlugen, bzw. bei Anwendung energischer Bedingungen zu Dehydratisierungsprodukten führten⁷⁾. Somit stimmt unser neues 17a-Methyl-D-homo-testosteron VI sowohl in seinem chemischen als auch biologischen Verhalten mit dem androgen unwirksamen 17 β -Methyl-testosteron V überein.

Zur Überprüfung unserer Versuche haben wir die Verbindung VI noch auf einem anderen Wege bereitet und in diesem Zusammenhang den sterischen Verlauf von Reaktionen am Kohlenstoffatom 17a der D-Homo-Steroide etwas näher untersucht.

$\Delta^{4,5}$; 17,17a-3-Keto-17a-methyl-D-homo-androstadien (XIII), welches bereits bekannt war⁶⁾ und durch Oxydation von $\Delta^{5,6}$; 17,17a-3 β -Oxy-17a-methyl-D-homo-androstadien (XI) nach Oppenauer leicht zugänglich ist, lieferte bei der Reaktion mit 1 Äquivalent Benzopersäure bei -10° in ausgezeichneter Ausbeute das Oxyd XII. Dieses weist, in Übereinstimmung mit der zugeteilten Konstitution, im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 241 m μ (log ϵ = 4.10) auf. Die reduktive Öffnung der Oxido-Brücke in der Verbindung XII mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte, unter gleichzeitiger Reduktion der Keto-Gruppe am C³, das $\Delta^{4,5}$ -3 β -17a-Dioxy-17a β -methyl-D-homo-androsten (IX)¹⁰⁾. Die nachfolgende Oxydation nach Oppenauer führte nun zu demselben 17a β -Methyl-D-homo-testosteron (VI) wie die Umsetzung des D-Homo-17a-ketons VII mit Methylmagnesiumbromid über die Zwischenstufe X.

⁷⁾ K. Miescher u. W. Klarer, Helv. chim. Acta **22**, 962 [1939]; vergl. a. S. Kuwada u. M. Mijasaka, Journ. Pharm. Soc. Japan, **58**, 319 [1938].

⁸⁾ Die Prüfungen wurden in der biologischen Abteilung der CIBA Aktienges. in Basel durchgeführt, wofür wir an dieser Stelle danken möchten.

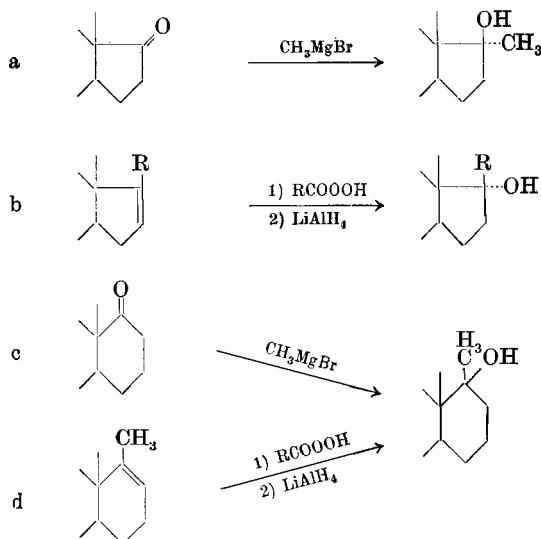
⁹⁾ M. W. Goldberg, J. Sicé, H. Robert u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta **30**, 1441 [1947].

¹⁰⁾ Die Zuteilung der β -Konfiguration an das Hydroxyl in Stellung 3 der Verbindung IX konnte auf Grund von charakteristischen Drehungsverschiebungen vorgenommen werden. Der Übergang von $\Delta^{4,5}$ -Oxy-Steroiden (vergl. IX) zu den entsprechenden $\Delta^{4,5}$ -Ketonen (vergl. VI) ist von einer großen Verschiebung des Drehungsvermögens in positiver Richtung begleitet, während beim Übergang der epimeren $\Delta^{4,5}$ -Oxy-Verbindungen zu den α, β -ungesättigten Ketonen eine Verschiebung nach dem Negativen zu beobachten ist (vergl. z. B. H. Heusser, M. Feurer, K. Eichenberger u. V. Prelog, Helv. chim. Acta **33**, 2243 [1950]). 17a β -Methyl-D-homo-testosteron (VI) besitzt nun ein um mehr als 100° positiveres Drehungsvermögen als das Ausgangs-diol IX.

Die beiden, auf verschiedenen Wegen bereiteten Präparate von VI erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch; außer übereinstimmenden Schmelzpunkten und spezifischem Drehungsvermögen zeigten sie vollständig identische IR-Absorptionsspektren¹¹⁾ und in biologischen Testen dasselbe Verhalten.

Schließlich gelang es uns, das gesuchte Homologe III des physiologisch wirksamen 17 α -Methyl-testosterons (IV) auf einem anderen Wege zu bereiten¹²⁾. In Übereinstimmung mit der anfangs erwähnten Arbeitshypothese erwies sich diese Verbindung III als androgen hoch aktiv. Der Vollständigkeit halber wurde sie in die Tafel aufgenommen, obwohl ihre Synthese erst später in einem anderen Zusammenhang veröffentlicht werden soll.

Während somit bei den „normalen“ 17-Keto-Steroiden die Addition von Methylmagnesiumbromid an die Keto-Gruppe (a) und die Anlagerung von Sauerstoff an eine 16.17-Doppelbindung (b) auf die sterisch gleiche Weise, d. h. von der Rückseite des Moleküls her erfolgt⁵⁾, liegen die Verhältnisse



beim D-Homo-17a-keton VII offenbar anders. Hier findet die Addition von Methylmagnesiumbromid an die CO-Doppelbindung (c) in der Hauptreaktion von der Frontseite her statt und die Addition von Sauerstoff an die 17,17a-Doppelbindung (d) bei der Verbindung XIII von der Rückseite. Bereits früher⁴⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß sich der sterische Verlauf der Hydrierung des D-Homo-17a-ketons VII in viel ausgeprägterem Maße durch die Wahl des Katalysators beeinflussen läßt, als dies bei den normalen 17-Keto-Steroiden vom Typus VIII der Fall ist.

Für die Partial- und Totalsynthese von D-Homo-Verbindungen der Nebennierenrinden- und Corpus luteum-Hormon-Reihe dürfte die Kenntnis des sterischen Verlaufs von Reaktionen im Ring D der D-Homo-Steroide von einiger Bedeutung sein.

¹¹⁾ Die IR-Absorptionsspektren wurden von A. Hübscher in Nujol-Paste auf einem Baird „double-beam“-Spektrographen aufgenommen. Hrn. P. D. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Diskussion dieser Spektren.

¹²⁾ Vergl. dazu eine spätere Mitteilung dieser Reihe.

Der Rockefeller Foundation in New York und der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (N. W.) dankt ferner der Mission Scolaire Egyptienne (Genève) für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche¹³⁾

$\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten (X).}$ a) 3-Monoacetat Xa: 1.0 g $\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-Acetoxy-}17\alpha\text{-keto-D-homo-androsten (VIIa)}$ ⁴⁾ wurden in 150 ccm absol. Äther gelöst, unter gutem Rühren und unter Eiskühlung in eine Methylmagnesiumbromid-Lösung eingetropft, welche in üblicher Weise aus 2.8 g Magnesiumspänen, 15.0 g Methylbromid und 50 ccm Äther bereitet worden war. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann auf -10° abgekühlt und vorsichtig unter gutem Rühren mit Essigsäure zersetzt. Nach Zugabe von 250 ccm Wasser wurden die organ. Anteile in Äther aufgenommen, die äther. Schicht mit 10-proz. Schwefelsäure, Wasser, 2n NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (900 mg) lieferte beim Umkristallisieren aus Methanol 650 mg feine Blättchen, die bei $238\text{--}240^\circ$ schmolzen.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde das gesamte Material in 10 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid gelöst und bei Zimmertemperatur 12 Stdn. sich selbst überlassen. Das nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene rohe Acetat Xa wurde sorgfältig an 35 g Aluminiumoxyd (Akt. II-III) chromatographisch gereinigt. Die mit Petroläther und Petroläther-Benzol eluierten Fraktionen zeigten, untereinander gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Sie lieferten nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol 800 mg feine Blättchen, die bei $162\text{--}164^\circ$ schmolzen. Zur Analyse wurde das Präparat i. Hochvak. bei 145° sublimiert; Schmp. $163\text{--}165^\circ$. $[\alpha]_D^{18} : -101^\circ$ ($c=1.019$ in Chloroform).

$C_{23}H_{38}O_3$ (360.5) Ber. C 76.62 H 10.07 Gef. C 76.47 H 9.90

b) Freies Diol X: 50 mg des Acetats Xa wurden in 10 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge 16 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte ein Präparat, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei $238\text{--}240^\circ$ schmolz. Die Substanz zeigte im Gemisch mit dem oben beschriebenen Diol X, welches durch direkte Umsetzung von $\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-Acetoxy-}17\alpha\text{-keto-D-homo-androsten (VIIa)}$ mit Methylmagnesiumbromid erhalten worden war, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. $[\alpha]_D^{18} : -117^\circ$ ($c=0.975$ in Chloroform).

$\Delta^{5,6; 17,17\alpha}\text{-}3\beta\text{-Acetoxy-}17\alpha\text{-methyl-D-homo-androstadien (XIa)}$ ⁶⁾ aus $\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten (X)}$: 200 mg $\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten (X)}$ wurden in 2 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte ein Rohprodukt (200 mg), das an 6 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographisch aufgetrennt wurde. Mit Petroläther wurden 91 mg einer krist. Verbindung eluiert, die nach fünfmaligem Umlösen aus Methanol bei $118\text{--}120^\circ$ schmolz. Die Substanz gab in der Mischprobe mit authentischem $\Delta^{5,6; 17,17\alpha}\text{-}3\beta\text{-Acetoxy-}17\alpha\text{-methyl-D-homo-androstadien (XIa)}$ ⁶⁾ vom Schmp. $121\text{--}122^\circ$ keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse wurde das Präparat i. Hochvak. bei 100° sublimiert. $[\alpha]_D : -42^\circ$ ($c=0.982$ in Chloroform).

$C_{23}H_{34}O_2$ (342.5) Ber. C 80.65 H 10.01 Gef. C 80.67 H 9.92

Die Benzol- und Äther-Fraktionen des oben beschriebenen Chromatogramms lieferten ein komplexes Gemisch, aus dem noch wenige Milligramme des Monoacetats (Xa) vom Schmp. $162\text{--}164^\circ$ isoliert werden konnten.

$\Delta^{4,5}\text{-}3\text{-Keto-}17\text{-}17\alpha\text{-oxido-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten (XII)}$: 717 mg $\Delta^{4,5; 17,17\alpha}\text{-}3\text{-Keto-}17\alpha\text{-methyl-D-homo-androstadien (XIII)}$ ⁶⁾ wurden in 35 ccm Chloroform gelöst und bei -10° mit 11 ccm einer Benzopersäure-Lösung in Chloroform versetzt, die 42.34 mg (1.1 Mol) aktiven Sauerstoff enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde

¹³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

1 Std. bei -10° gehalten, dann mit Äther und Eis versetzt, die äther. Schicht mit Eisen(II)-sulfat-Lösung, Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das amorphe Rohprodukt wurde an 20 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographisch gereinigt. Die Benzol-Fraktionen (685 mg) lieferten nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Benzin 605 mg feine Nadeln vom Schmp. 202–204°. Zur Analyse wurde eine Probe noch dreimal aus Aceton-Benzin umkristallisiert und anschließend 72 Stdn. i. Hochvak. bei 110° getrocknet; Schmp. 205–207°. $[\alpha]_D^{18} : +108^{\circ}$ ($c = 1.210$ in Chloroform).

$C_{21}H_{30}O_2$ (314.5) Ber. C 80.21 H 9.62 Gef. C 80.07 H 9.60

Das UV-Absorptionsspektrum in Feinsprit zeigt ein Maximum bei 241 m μ ($\log \epsilon = 4.10$).

$\Delta^{4,5}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten}$ (IX): 160 mg $\Delta^{4,5}\text{-}3\text{-Keto-}17\text{-}17\alpha\text{-oxido-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten}$ (XII) wurden in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise unter gutem Umrühren einer Lösung von 200 mg Lithiumaluminiumhydrid in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 30 Min. bei Zimmertemperatur und dann 45 Min. bei 50° gut durchgerührt. Unter Kühlen wurde die Lösung mit 3 ccm Wasser und 10 ccm $2n H_2SO_4$ versetzt, mit viel Äther verdünnt und die äther. Schicht in üblicher Weise aufgearbeitet. Das krist. Rohprodukt (160 mg) wurde zur Analyse dreimal aus Chloroform umgelöst und anschließend i. Hochvak. bei 170° sublimiert; Schmp. 231–233°. $[\alpha]_D^{18} : -37.4^{\circ}$ ($c = 0.827$ in Dioxan).

$C_{21}H_{34}O_2$ (318.5) Ber. C 79.19 H 10.76 Gef. C 79.16 H 10.76

$17\alpha\beta\text{-Methyl-D-homo-testosteron}$ (VI). a) Aus $\Delta^{5,6}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten}$ (X) wurden in absol. Benzol gelöst und durch Abdampfen des Lösungsmittels getrocknet. Zur Oxydation wurde das Produkt in 15 ccm absol. Benzol mit 550 mg Aluminium-*tert.*-butylat und 4 ccm Cyclohexanon 10 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingerührt, in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (450 mg) lieferte nach chromatographischer Reinigung an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III) und anschließender Kristallisation aus Benzin 250 mg Nadeln, die bei 236–238° schmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz i. Hochvak. bei 180° sublimiert; Schmp. 239–241°. $[\alpha]_D^{18} : +64.0^{\circ}$ ($c = 0.801$ in Chloroform).

$C_{21}H_{32}O_2$ (316.5) Ber. C 79.70 H 10.19 Gef. C 79.52 H 10.14

b) Aus $\Delta^{4,5}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten}$ (IX): 160 mg rohes $\Delta^{4,5}\text{-}3\beta\text{-}17\alpha\text{-Dioxy-}17\alpha\beta\text{-methyl-D-homo-androsten}$ (IX) wurden in der oben beschriebenen Art und Weise in 5 ccm absol. Benzol mit 200 mg Aluminium-*tert.*-butylat und 1.5 ccm Cyclohexanon umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt (155 mg) lieferte aus Chloroform-Aceton 90 mg Nadeln, die bei 234–237° schmolzen. Zur Analyse wurde das Präparat noch dreimal aus Aceton umkristallisiert und anschließend i. Hochvak. bei 170° sublimiert; Schmp. 240–242°. $[\alpha]_D^{18} : +66.3^{\circ}$ ($c = 1.079$ in Chloroform).

$C_{21}H_{32}O_2$ (316.5) Ber. C 79.70 H 10.19 Gef. C 79.71 H 10.14

Das UV-Absorptionsspektrum in Feinsprit zeigt ein Maximum bei 242 m μ ($\log \epsilon = 4.18$).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.