

acetat-Lösung durch Natriumcarbonat gefälltes Präparat. Das Gemisch wird im Verlauf von 2 Stdn. im Wasserbad langsam auf 80–85° erwärmt. Die Temperatur wird dabei durch ein in den Kolben eingeführtes Thermometer kontrolliert, dessen Quecksilberkugel in das Reaktionsgemisch hineinreicht. Dann wird eine weitere Stunde auf 98–100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit 140 ccm konz. Salzsäure versetzt und 5 mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden 12 Stdn. über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert; der bei 97–101°/18 Torr übergehende Anteil wird aufgefangen. Diese Fraktion wird nochmals der Vak.-Destillation unterworfen und nur der bei 98–100°/18 Torr siedende Anteil gesammelt; Ausb. 75% d. Theorie. Eine Probe erstarrt in Eiswasser bald vollständig; d. 1.559.

100 g dieser Dichloressigsäure werden mit 20 ccm 2n HCl 45 Min. auf 100° erhitzt und wieder i. Vak. destilliert; Sdp.₁₈ 98–100°. Die Säure riecht dann noch deutlich esterartig. Sie lässt sich reinigen, indem man sie in Äther aufnimmt und mit 20-proz. Natronlauge ausschüttelt. Nach dem Ansäuern der wässr. alkal. Lösung, Ätherextraktion und nochmaliger Vak.-Destillation erhält man eine Dichloressigsäure vom Sdp.₁₈ 98–100°, die weder nach Blausäure noch esterartig riecht; Ausb. 65%.

Diacetylidoxy-essigsäure⁴⁾: 65 g Dichloressigsäure werden mit Kalilauge (50-proz.) genau neutralisiert, dann 100 g festes, wasserfreies Kaliumacetat zugegeben und auf einem Asbestnetz 1 Stde. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten (4–5 Stdn.) lässt sich das Kaliumchlorid abfiltrieren. Das Filtrat enthält das Kaliumsalz der Diacetylidoxy-essigsäure; es kann unmittelbar weiterverarbeitet werden. Bei Zimmertemperatur zersetzt es sich nicht im Laufe von 8 Tagen.

Xanthopterin: 2.5 g 6-Oxy-2.4.5-triamino-pyrimidin-sulfat werden in 30 ccm konz. Schwefelsäure + 5 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit fließendem Wasser langsam mit 5 ccm der oben erwähnten Kaliumsalz-Lösung der Diacetylidoxy-essigsäure versetzt. Anschließend erhitzt man 1/2 Stde. auf dem Wasserbad, gießt nach dem Erkalten auf Eis und neutralisiert nach dem Verdünnen auf 500 ccm sorgfältig mit Ammoniak. Hierbei fällt eine braune, stark grünlich fluoreszierende Substanz aus, die abfiltriert wird. Man löst sie in heißer verd. Ammoniak-Lösung und gibt die Lösung in 2 l siedendes n/5 Ba(OH)₂. Nach 3 Tätig. Stehenlassen bei 0° hat sich ein schön krist. Bariumsalz abgeschieden. Fällt es zunächst amorph aus, so bringt man es noch einmal durch Erwärmen in Lösung; in der Regel kristallisiert es dann gut. Das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt, das Bariumsulfat abfiltriert und nach erneuter Neutralisation der schwefelsauren Lösung Xanthopterin isoliert; Ausb. 45% d. Theorie.

C₆H₅O₂N₅ (179.1) Ber. C 40.23 H 2.81 N 39.10 Gef. C 39.72 H 3.12 N 39.51

21. Hans Herloff Inhoffen und Willy Becker: Untersuchungen an Steroiden XXXVII*) : Aromatisierung von Steroid-3-ketonen der *normal*- und der *allo*-Reihe zu 1-Methyl-phenolen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 21. Juli 1952)

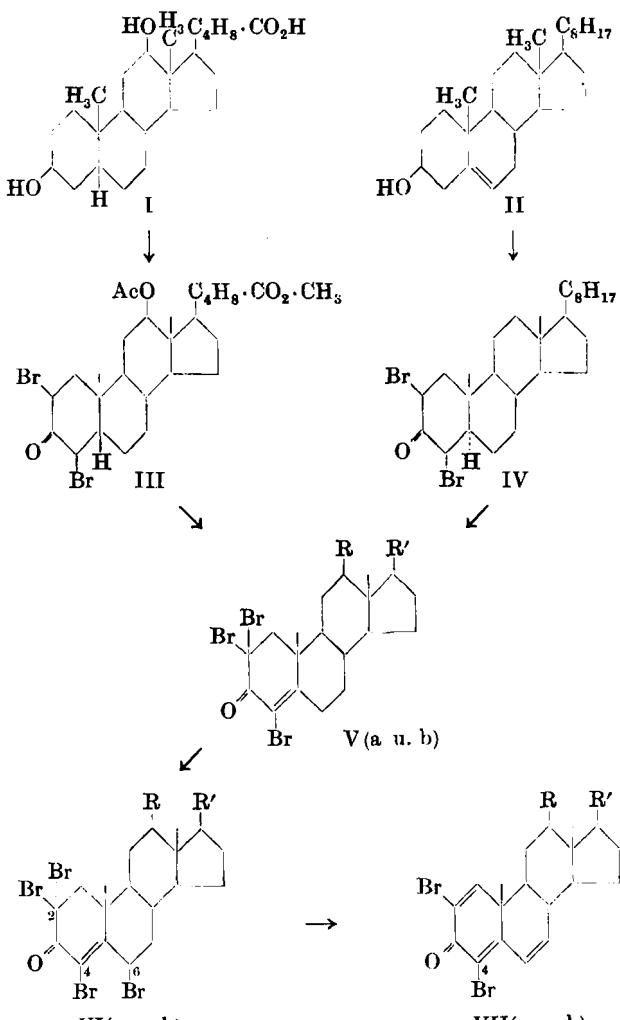
Die Aromatisierung der Desoxycholsäure und des Cholesterins im Ring A zu 1-Methyl-phenolen wird beschrieben.

In der vorangehenden Mitteilung haben wir die Darstellung von 2.4-Dibrom- $\Delta^{1.4.6}$ -trien-3-ketonen aus Cholestanon und Koprostanon sowie aus 3-Keto-cholansäure-Verbindungen bekanntgegeben¹⁾. Im folgenden wird die Aromatisierung der vorgenannten Dibrom-trienone beschrieben, wobei 1-Methyl-phenole der Gallensäure- und der Sterin-Reihe gewonnen werden konnten.

⁴⁾ O. Doeblner, Liebigs Ann. Chem. 311, 129 [1900]; H. Debus, Liebigs Ann. Chem. 100, 5 [1856]. ^{*)} XXXVI. Mitteil.: Chem. Ber. 85, 181 [1952].

¹⁾ H. H. Inhoffen u. W. Becker, Chem. Ber. 85, 181 [1952].

Sowohl Desoxycholsäure (I) als auch Cholesterin (II) lassen sich in hinlänglich bekannten Reaktionen in 2.4-Dibrom-3-keto-12 α -acetoxy-cholansäure-methylester²⁾ (III) bzw. 2.4-Dibrom-cholestanon-(3)³⁾ (IV) überführen. Beide Dibrom-ketone (III u. IV) können nunmehr in glatter Reaktion zu 2.2.4.6-Tetrabrom- Δ^4 -en-ketonen-(3) (VIa u. VIb) weiterbromiert werden. Hierbei wurde in der Sterin-Reihe ein ungesättigtes Tribromid als Zwischenprodukt



a: R = AcO, R' = C₄H₈·CO₂·CH₃

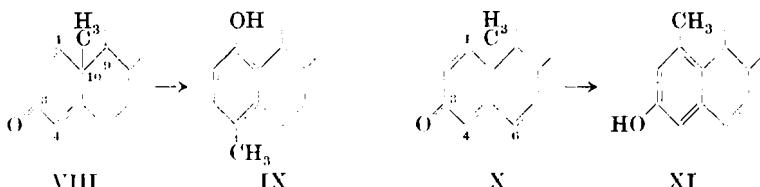
b: R = H, R' = C₈H₁₇

²⁾ H. H. Inhoffen, G. Kölling, G. Koch u. I. Nebel, *Chem. Ber.* **84**, 361 [1951].

³⁾ Ch. Dorée, *J. chem. Soc. [London]* **95**, 648 [1909]; H. H. Inhoffen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 1695 [1937]; H. H. Inhoffen u. G. Zühlstorff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 233 [1943].

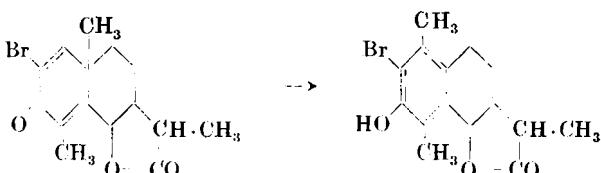
isoliert (Vb), so daß wir den analogen Übergang auch für die Gallensäure-Reihe annehmen dürfen (Va). Die Tetrabromide (VIa u. b) liefern schließlich unter Abspaltung von 2 Moll. HBr in bemerkenswert guter Ausbeute die 2.4-Dibrom- $\Delta^{1,4,6}$ -trienone-(3) (VIIa u. b)¹⁾.

Während $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-ketone von Steroiden (VIII) zu den sogenannten hetero-Phenolen (IX)⁴⁾ aromatisiert werden, wobei, wie Woodward und Singh⁴⁾ erkannt haben, die 9.10-Bindung intermediär geöffnet wird, lagern sich $\Delta^{1,4,6}$ -Trien-3-ketone (X) zu den 1-Methyl-phenolen (XI) um⁵⁾.



Nachdem wir sowohl in der Sterin- und Androstan-Reihe als auch bei Gallensäuren die Umlagerung vom Typ VIII \rightarrow IX bewerkstelligt hatten⁴⁾, war es nun unser Ziel, vor allem an der uns hauptsächlich interessierenden Desoxycholsäure die Aromatisierung vom Typ X \rightarrow XI zu erzwingen.

Über die Aromatisierbarkeit der hierfür eingesetzten Dibrom-trienone VII lagen bisher noch keinerlei Erfahrungen vor. Im Hinblick auf die Besetzung der 4-Stellung in VII mit Brom war es jedoch als wahrscheinlich anzuschreiben, daß eine Aromatisierung im Sinne der Reaktion X \rightarrow XI verlaufen würde. Eine Umlagerung nach VIII \rightarrow IX bezieht den Wasserstoff des C-Atoms 4 in den Reaktionsmechanismus ein, und es müßte sich dann in unserem Fall das C⁴-Brom als Kation ablösen. Außerdem wirkt noch, wie Djerassi und Mitarbeiter⁵⁾ gefunden haben, die Δ^6 -Doppelbindung der Umlagerung VIII \rightarrow IX entgegen. Und schließlich hatten wir in einer Reaktion von Huang-Minlon, Lo und Chu⁶⁾ ein Modell vor uns, das mit unserem Ziel vergleichbar war, nämlich die Umlagerung von Monobrom-santonin in Brom-desmotropo-santonin:

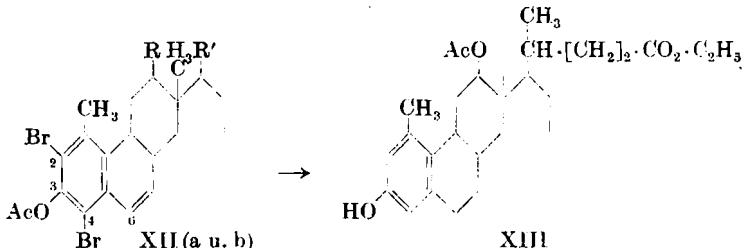


Es zeigte sich, daß der 2.4-Dibrom-3-keto-12 α -acetoxy- $\Delta^{1,4,6}$ -cholatrien-säure-methylester (VIIa) praktisch unter den von uns immer angewandten Bedingungen ohne Schwierigkeit umgelagert werden konnte, wobei lediglich eine Verdopplung der Schwefelsäuremenge und eine mäßige Erhöhung der Reaktionstemperatur zweckmäßig waren. Der 2.4-Dibrom-3-acetoxy-12 α -acetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholatetraensäure-methylester (XIIa) wurde

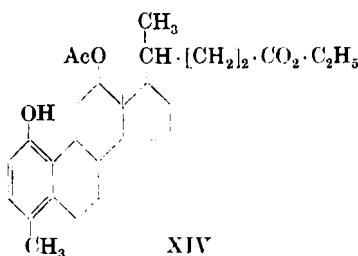
⁴⁾ H. H. Inhoffen u. Huang-Minlon, Naturwissenschaften 26, 756 [1938]; H. H. Inhoffen u. G. Zühsdorff, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 604 [1941]; R. B. Woodward u. T. Singh, J. Amer. chem. Soc. 72, 494 [1950]; H. H. Inhoffen, G. Kölling u. P. Nehring, Chem. Ber. 85, 89 [1952].

⁵⁾ C. Djerassi, G. Rosenkranz, J. Romo, St. Kaufmann u. J. Pataki, J. Amer. chem. Soc. 72, 4540 [1950]. ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 66, 1954 [1944].

hierbei mit einem Schmp. von 218-219° erhalten. Durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure ließ sich in XIIa die phenolische Oxygruppe freilegen (XIIa, OH an Stelle von OAc in 3), wobei gleichzeitig eine Umesterung zum Äthylester stattfand.



Der letzte Schritt bestand in der reduktiven Herausnahme der beiden Bromatome. Hierfür erwies sich die Behandlung mit Palladiummohr und Hydrazinhydrat nach M. Busch⁷⁾ als am besten geeignet, wobei gleichzeitig mit der Reduktion des Bromids auch eine Absättigung der Δ^6 -Doppelbindung stattfand. Das Reaktionsprodukt war der lange angestrebte 3-Oxy-12 α -acetoxoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5}$ -cholatriensäure-äthylester der Struktur XIII, der in langen Nadeln vom Schmp. 164° kristallisiert und das erwartete UV-Absorptionsmaximum bei 285 m μ mit einer Extinktion von 2500 aufweist. Der Misch-Schmelzpunkt mit der entsprechenden Verbindung der hetero-Reihe, dem 1-Oxy-12 α -acetoxy-4-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5}$ -cholatriensäure-äthylester(XIV) vom Schmp. 158–159° zeigte eine starke Erniedrigung von über 30°⁸⁾.



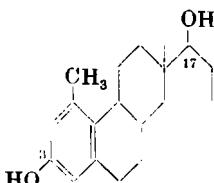
Die Umlagerung des 2.4-Dibrom- $\Delta^{1,4,6}$ -cholestatrienons-(3) (VIIb) hat dagegen erhebliche Schwierigkeiten bereitet, und es bedurfte zahlreicher Versuche, ehe sich die richtige Reaktionsbedingung aufzufinden ließ. Die außergewöhnliche Schwerlöslichkeit dieses Dibrom-trienons kann sicher als wesentliche Ursache hierfür angesprochen werden. Jedenfalls war ein 30fachiger Überschuß an konz. Schwefelsäure über die normale Menge erforderlich, um die angestrebte Reaktion herbeizuführen. Doch schließlich konnte auch hier das aromatische Dibrom-phenolacetat (XIIb) sowie das freie Dibrom-phenol (XIIb, OH an Stelle von OAc) und in öliger Form das 3-Oxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5}$ -cholestatrien erhalten werden (C_8H_{17} , an Stelle von $C_4H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und H an Stelle von OAc in XIII).

Bezüglich der Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der dargestellten Phenole in Alkali ist folgendes festzustellen: Während das Dibrom-phenol der Sterin-Reihe (XII b) sauer genug ist, um in 5-proz. wäßrigem Alkali löslich zu sein, ist das entsprechende bromfreie Phenol (Typ XI) unter den gleichen Bedin-

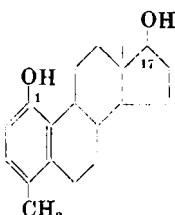
⁷⁾ Angew. Chem. 38, 519 [1925], 47, 536 [1934].

⁸⁾ Dargestellt und ausgeführt von P. Nehring.

gungen praktisch unlöslich und verhält sich somit wie das *hetero*-Sterinphenol (Typ IX). Auch das analoge Phenol der Gallensäure-Reihe (XIII) ist nicht löslich. Es erscheint ferner bemerkenswert, daß die Kryptophenol-Eigenschaften dieser Stoffe auch von der Natur der Seitenkette beeinflußt werden, was daraus hervorgeht, daß das 1-Methyl-oestradiol vom Typ XI von Djerrassi⁵⁾ alkalilöslich ist. Andererseits ist das *hetero*-Methyl-oestradiol trotz der OH-Gruppe an C¹⁷ alkali-unlöslich⁴⁾.



1-Methyl-oestradiol
(Typ XI)



hetero-Methyl-oestradiol
(Typ IX)

Wir kennen somit bis jetzt drei Strukturelemente, die das Verhalten von Steroid-phenolen gegenüber Alkali beeinflussen: Die Stellung der phenolischen Oxygruppe an C¹ bzw. C³, die Natur der Seitenkette (C₈H₁₇ bzw. OH) und schließlich in bekannter Weise die Bromsubstitution in *o*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe.

Der Einfluß dieser drei Faktoren geht aus folgender Gegenüberstellung hervor:

In 5-proz. wäbr. Kalilauge

löslich:	unlöslich:
1-Methyl-oestradiol (Typ XI)	<i>hetero</i> -Methyl-oestradiol (Typ IX)
2,4-Dibrom-1-methyl-sterinphenol (XIIb, Typ XI)	<i>hetero</i> -Sterinphenol (Typ IX)
	<i>hetero</i> -Cholanphenol (XIV, Typ IX)
	1-Methyl-sterinphenol (Typ XI)
	Cholanphenol (XIII, Typ XI)
	Dibrom-cholanphenol (XIIa, Typ XI)

Unverständlich bleibt es zunächst, warum das Dibrom-cholanphenol XIIa im Gegensatz zum entsprechenden Dibrom-sterinphenol XIIb von verdünnter Lauge nicht aufgenommen wird⁹⁾.

⁹⁾ Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten könnte darin gesehen werden, daß in der Gallensäure-Reihe ein 4.6-Dibrom-phenol vorliegt (XIIa, Br nicht an 2, sondern an 6). Damit würde nur ein *o*-ständiges Brom-Atom seinen nicht ausreichenden, acidifizierenden Einfluß auf das phenolische Hydroxyl ausüben.

An welcher Stelle diese Verschiebung stattgefunden haben könnte, muß zunächst offen bleiben, d. h. ob von vornherein ein 2.4.6-Tribrom- bzw. ein 2.4.6.6-Tetrabrom-en-keton vorliegt (vergl. Formeln Va und Via), oder ob – was in diesem Zusammenhang als wahrscheinlicher anzusehen wäre – bei der HBr-Abspaltung aus einem 2.2.4.6-Tetrabromid gleichzeitig Bromwanderung von 2 nach 6 stattfindet (intra- bzw. intermolekular).

Beschreibung der Versuche

2.4-Dibrom-3.12 α -diacetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholatetraensäure-methylester (XIIa): 5 g 2.4-Dibrom-3-keto-12 α -acetoxy- $\Delta^{1,4,6}$ -cholatrien-säure-methylester (VIIa) wurden in 75 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, eine Lösung von 5 ccm konz. Schwefelsäure in 50 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt und das Reaktionsgemisch 2½ Stdn. auf dem Wasserbade auf 50–60° erwärmt, wobei die Lösung rasch dunkelbraun wurde; danach blieb sie noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Mit Hilfe eines schnell laufenden Rührers wurde die Lösung anschließend aus einem Tropftrichter langsam in etwa 1 l Wasser eingetropft, wobei das gelb-braune Roh-Phenolacetat in körniger Form ausfiel und abfiltriert werden konnte. Wurde dagegen die Reaktions-Lösung zu schnell in das Wasser eingegossen, war das Reaktionsprodukt oft ölig und nicht mehr filtrierbar; es mußte dann ausgeäthert werden. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen blieben 3.95 g des Rohproduktes zurück, woraus durch kurzes Aufkochen mit Alkohol 1.85 g farblose Kristalle vom Roh-Schmp. 195–198° ausfielen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Methanol unter vorsichtigem Wasserzusatz stieg der Schmelzpunkt auf 218–219°.

Aus der dunkelbraunen alkohol. Mutterlauge ließen sich durch Verdünnen mit Wasser noch geringe Mengen Phenolacetat XIIa gewinnen, die aber schweren zu reinigen waren, obgleich das UV-Absorptionsspektrum die richtige Lage der Maxima anzeigen.

$C_{28}H_{36}O_6Br_2$ (640.1) Ber. C 54.36 H 5.67 Br 24.97 Gef. C 54.06 H 5.53 Br 28.25

$[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ (Chloroform); UV-Absorption: λ_{max} 229 m μ , $\epsilon = 27600$, λ_{max} 280 m μ , $\epsilon = 20300$ (Methanol).

2.4-Dibrom-3-oxy-12 α -acetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholatetraen-säure-äthylester: 0.28 g XIIa wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, 50 ccm Alkohol und 6 ccm konz. Salzsäure zugefügt und die Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Chloroform abdestilliert, wobei sich Kristalle ausschieden. Sie wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen; Ausb. 0.19 g vom Roh-Schmp. 187–190°. Die dünnen, farblosen Nadeln schmelzen nach Umlösen aus Chloroform+Alkohol bei 201–201.5° und sind in verd. Alkalilauge unlöslich.

$C_{28}H_{36}O_6Br_2$ (612.1) Ber. C 54.89 H 5.93 Br 26.11 Gef. C 55.15 H 5.89 Br 25.56

UV-Absorption: λ_{max} 229 m μ , $\epsilon = 23400$, λ_{max} 280 m μ , $\epsilon = 14200$ (Methanol).

3-Oxy-12 α -acetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5}$ -cholatriensäure-äthylester (XIII): 0.12 g 2.4-Dibrom-3-oxy-12 α -acetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholatetraensäure-äthylester wurden in 50 ccm Alkohol mit 0.15 g Palladiummohr und 15 Tropfen Hydrazinhydrat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde vom Katalysator abfiltriert, die alkohol. Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Beim Verreiben des erhaltenen Öls mit Petroläther kristallisierte das bromfreie Phenol in langen Nadeln vom Roh-Schmp. 159–160°; Ausb. 0.065 g. Die Nadeln schmolzen nach Umlösen aus Äther+Petroläther bei 184°.

$C_{28}H_{40}O_5$ (456.3) Ber. C 73.63 H 8.84 OC_2H_5 9.87

Gef. C 73.49, 73.31 H 8.75, 8.75 OC_2H_5 10.41

UV-Absorption: λ_{max} 285 m μ , $\epsilon = 2500$ (Methanol).

2.4-Dibrom-3-acetoxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholestetetraen (XIIb): 10 g fein gepulvertes 2.4-Dibrom- $\Delta^{1,4,6}$ -cholestatrienon (VIIb) wurden in 200 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, eine unter Eiskühlung bereitete Lösung von 75 ccm konz. Schwefelsäure (d 1.84) in 100 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben und die Suspension 48 Stdn. geschüttelt. Danach war die überstehende Lösung tiefbraun geworden. Das wegen seiner Schwerlöslichkeit zum überwiegenden Teil unveränderte Dibrom-trienon wurde auf einer Glasfilternutsche abgetrennt und wog nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen 7.2 g.

Das dunkelbraune Filtrat wurde in Wasser eingerührt und das Rühren noch weiter fortgesetzt, um das Essigsäurcanhydrid zu zersetzen. Die nunmehr gelbe wäbr. Lösung, die neben dem entstandenen Phenol auch sulfurierte Produkte enthielt (gelbe Farbe), wurde ausgeäthert, der Äther mehrfach mit Natriumcarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen verblieben 2.05 g eines hellen Öles, das zu einem Glas erstarrte und beim Schütteln pulverförmig wurde. Es ist in allen gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln bis auf Petroläther gut löslich.

Bei der chromatographischen Auf trennung wurden mit Benzol 35 mg eines Kristallisats mit den UV-Maxima 240 und 325 m μ (Methanol) und mit Methylenchlorid etwa 40 mg Öl abgetrennt. Als Hauptprodukt kamen mit Methanol 1.6 g eines mit Öl durchsetzenen Kristallisats mit dem Roh-Schmp. der Kristalle von 163–164°; λ_{max} 298 m μ (Methanol). Aus verd. Methanol konnte das Phenolacetat XIIb nach mehrtagigem Stehen umkristallisiert werden; man erhielt Nadeln, deren Schmelzpunkt unverändert geblieben war.

2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholestatetraen: 1.26 g krist. Dibrom-phenolacetat XIIb wurden in 20 ccm Alkohol (96-proz.) gelöst, 6 ccm konz. Salzsäure zugegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei schieden sich gleich zu Anfang etwa 100–200 mg wasserlösliche, prismenförmige Kristalle ab, die abgetrennt wurden. Nach dem Erkalten wurde die Lösung zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen, wobei unangenehme Emulsionen entstehen. Zur Trennung des freien Phenols von Nebenprodukten wurde die äther. Lösung mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, diese abgetrennt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei das Phenol wieder aussiel. Es wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser gewaschen (erneute Emulsionsbildung), getrocknet und eingedampft; Ausb. 0.65 g Öl. Beim Verreiben mit wenig Methanol kristallisierte das Öl allmählich durch; man erhielt 300 mg Kristalle vom Roh-Schmp. 93–94°.

Die gelbbraunen Kristalle schmolzen nach Reinigung über Aktivkohle und Umlösen aus Chloroform+Methanol bei 96–96.5° in farblosen Prismen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{OBr}_2$ (538.5) Ber. C 60.17 H 7.11 Br 29.68
Gef. C 60.37, 60.38 H 7.06, 7.21 Br 29.92, 30.67

$[\alpha]_D^{20}$: –56° (Chloroform); UV-Absorption: λ_{max} 232 m μ , ϵ = 24500, 275 m μ , ϵ = 11700, 315 m μ , ϵ = 2700 (Methanol).

3-Oxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5}$ -cholestatrien: 0.2 g reinstes 2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-19-nor- $\Delta^{1,3,5,6}$ -cholestatetraen wurden in der Hitze in 30 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm 10-proz. alkohol. Natronlauge und 1 g 20-proz. Palladiumoxyd+Calciumcarbonat zugegeben. Zu der braunen Lösung wurden nun langsam 25 Tropfen Hydrazinhydrat hinzugefügt, wobei sofort eine stürmische Gas-Entwicklung unter Reduktion des Palladiumoxyds stattfand. Die nunmehr schwarz gefärbte Lösung wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; kürzere Reaktionszeiten führten zu unvollständiger Reduktion.

Nach dem Abkühlen wurde vom Katalysator abfiltriert, die alkal.-alkohol. Lösung mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Äthers wurde dieser mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; es blieben 0.12 g eines hellgelben Öls zurück, das nicht kristallisierte. Das Öl wurde nach nochmaligem Umlösen aus Äther und Trocknen i. Hochvak. bei 80° analysiert.

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$ (382.3) Ber. C 84.74 H 11.07 Gef. C 84.30 H 10.60
UV-Absorption: λ_{max} 282 m μ , ϵ = 1700.