

48. Über Steroide und Sexualhormone.

(137. Mitteilung¹⁾)

Synthese von 14-Oxy-Steroiden III; Verbindungen der 21-Oxy-allo-pregnanolon-Reihe

von Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und E. Angliker.

(22. XII. 46.)

Die von uns ausgearbeitete Methodik zur Einführung einer Oxy-Gruppe in Stellung 14 des Steroid-Gerüsts²⁾ wurde auf das 21-Oxy-allo-pregnanolon angewendet. Es gelang damit die Herstellung des 3,14,21-Trioxo-Ketons (VI), welches die für die Synthese α,β -ungesättigter Lactone durch Kondensation mit Bromessigester³⁾ notwendige α -Ketol-Gruppierung besitzt.

$\Delta^{16,3\beta}$,21-Diacetoxy-20-keto-5-allo-pregnen (I)⁴⁾ wurde durch Behandlung mit Brom-succinimid in das doppelt ungesättigte Keton (II) übergeführt. Entsprechend unseren früheren Erfahrungen beim analogen Methylketon (Ia)⁵⁾ enthielt das isolierte Dien (II) noch wesentliche Mengen des einfach ungesättigten Ketons (I). Durch sorgfältiges Chromatographieren konnte aber das Präparat weitgehend gereinigt werden. Das langwelligere Maximum des U.V.-Absorptionsspektrums des gereinigten Präparates ($\lambda_{\max} = 312 \text{ m}\mu$) weist dementsprechend eine wesentlich höhere Extinktion, $\log \epsilon = 4,2$ (vgl. Fig. A, Kurve 4) auf, als das in der vorhergehenden Arbeit⁵⁾ beschriebene analoge, nicht chromatographierte Dien-methylketon ($\log \epsilon = 3,95$; Fig. A, Kurve 3). Umgekehrt ist das kurzwelligere Maximum ($\lambda_{\max} = 235 \text{ m}\mu$), in welchem sich die Beimengung von Mono-en bemerkbar macht, wesentlich niedriger ($\log \epsilon = 3,45$ statt $3,75$)⁶⁾. Auch aus der wesentlich grösseren Drehungsverschiebung (ca. $+330^\circ$) beim Übergang von (I) in (II) im Verhältnis zum analogen Übergang bei den Methylketonen (ca. $+200^\circ$)⁵⁾ können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung dieser schwer zu reinigenden Präparate gezogen werden.

Die Oxydation des rohen Dien-Ketons (II) (ca. 75 % II und 25 % I) mit Benzopersäure in Chloroform lieferte ein Gemisch der Oxyde (IV) und (III), die beide in reiner Form isoliert wurden. Präparativ

¹⁾ 136. Mitt. Helv. **30**, 385 (1947).

²⁾ Synthese von 14-Oxy-Steroiden I. Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, Helv. **29**, 942 (1946); II. Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und E. Angliker, Helv. **30**, 385 (1947).

³⁾ Vgl. dazu L. Ruzicka, T. Reichstein und A. Fürst, Helv. **24**, 76 (1941).

⁴⁾ Pl. A. Plattner, H. Heusser und E. Angliker, Helv. **29**, 468 (1946).

⁵⁾ Vgl. Helv. **30**, 385 (1947).

günstiger war die Oxydation mit Phthalmonopersäure, denn neben dem gesuchten Oxyd (IV) erhielten wir hier das einfach ungesättigte Keton (I) zurück¹⁾.

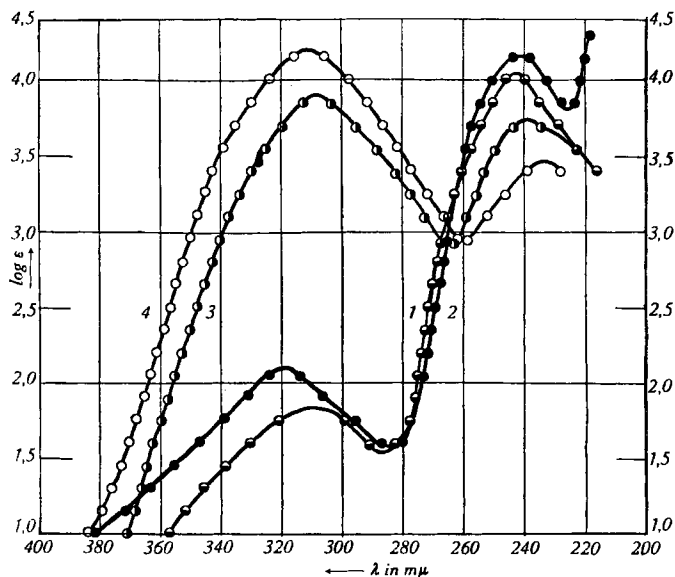


Fig. A.

Kurve 1: $\Delta^{16,3\beta,21}$ -Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnen (I).

Kurve 2: $\Delta^{16,3\beta}$ -Acetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnen (Ia).

Kurve 3: $\Delta^{14,16,3\beta}$ -Acetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien.

Kurve 4: $\Delta^{14,16,3\beta,21}$ -Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien (II).

Das Oxyd (III) und sein Analogon der Methylketon-Reihe²⁾ zeigen beide in der U.V.-Absorptionskurve eine deutliche Inflexion bei etwa 240—245 $m\mu$ (vgl. Fig. B, Kurven 1 und 2), die möglicherweise für die Konjugation des Oxyd-Ringes mit der Keto-Gruppe charakteristisch sein könnte. Wir beabsichtigen, verschiedene leicht zugängliche α,β -Oxido-ketone in dieser Richtung zu prüfen. Im übrigen weisen auch die ungesättigten Oxyde (IV bzw. IVa) gegenüber den entsprechenden Verbindungen ohne Oxyd-Sauerstoff (I bzw. Ia) eine typische Verschiebung in der Lage des Absorptionsmaximums (vgl. Fig. B, Kurven 3 und 4 bzw. Fig. A, Kurven 1 und 2) um etwa 10 $m\mu$ auf, die auf einen bathochromen Effekt der Konjugation Oxidbrücke-Doppelbindung hinweist.

Die Konfiguration des Oxyds (III) ist unbekannt. Für das ungesättigte Oxyd (IV) dagegen war aus Analogie die Konfiguration eines

¹⁾ Zum Vergleich sind in Fig. A auch die U.V.-Absorptionskurven der Mono-ene angegeben (Kurve 1 und 2), vgl. dazu Helv. **30**, 390 (1947), Anm. 3.

²⁾ Vgl. Helv. **30**, 385 (1947).

durch Hydrierung unter milden Bedingungen aufspaltbaren¹⁾ 14,15 β -Oxyds zu erwarten. Tatsächlich erhielten wir bei der Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat in Feinsprit die erwartete 14-Oxy-20-keto-Verbindung (V).

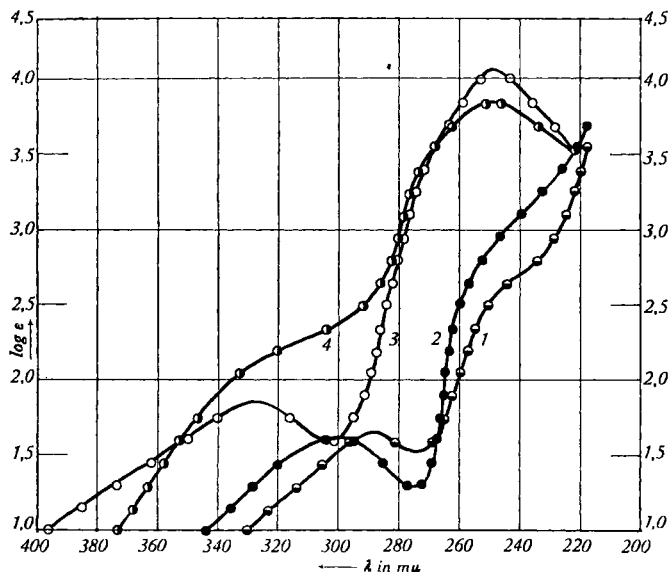


Fig. B.

Kurve 1: 3 β ,21-Diacetoxy-16,17-oxido-20-keto-5- α -pregnan (III).

Kurve 2: 3 β -Acetoxy-16,17-oxido-20-keto-5- α -pregnan.

Kurve 3: Δ^{16} -3 β -Acetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5- α -pregnen (IVa).

Kurve 4: Δ^{16} -3 β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5- α -pregnen (IV).

Die Konstitution von (V) wurde auf folgendem Wege bewiesen. Das 3 β ,21-Diacetat (V) lieferte bei der partiellen Verseifung²⁾ das freie Ketol (VI), welches durch Oxydation mit Perjodsäure zur bekannten 3 β -Acetoxy-14-oxy-17-iso-5,14-diallo- α -tiocholansäure (VIII) abgebaut wurde. Den Methylester (VIIIa) dieser Säure haben wir mit authentischem Material³⁾ verglichen.

Für das Hydrierungsprodukt (V) des ungesättigten Oxydes (IV) ist damit die Konstitution eines 3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnans bewiesen, womit auch die Lage der Oxido-Brücke in (IV) festgelegt ist.

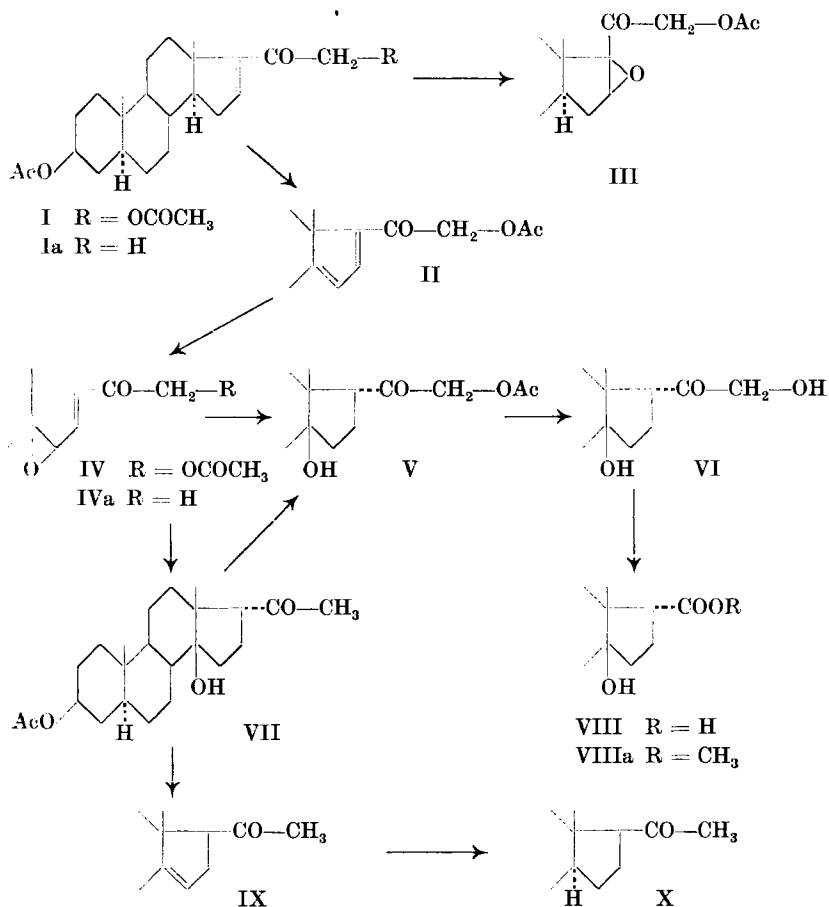
Die hier dargelegten Ergebnisse ermöglichen es auch, die Konfiguration der 14-Oxy-Verbindung (VII), welche bei analoger Hydrie-

¹⁾ Vgl. Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und Kd. Meier, Helv. **29**, 2023 (1946).

²⁾ Vgl. T. Reichstein und J. von Euw, Helv. **21**, 1181 (1938).

³⁾ Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, Helv. **29**, 942 (1946).

rung aus (IVa) entsteht¹⁾, eindeutig zu beweisen. Das Methylketon (VII) lässt sich nämlich durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig recht glatt in die 21-Acetoxy-Verbindung (V) überführen. In allen bis jetzt untersuchten Fällen entstanden demnach bei der Hydrierung von $\Delta^{16-14,15\beta}$ -Oxido-Verbindungen vorzugsweise Verbindungen der 17-Iso-14-allo-Reihe.



Bevor wir die Verbindung (V) für einen Vergleich mit (VII) in den Händen hatten, hatten wir versucht, die Konfiguration von (VII) auf einem anderen Wege zu beweisen. Bei der Abspaltung von Wasser aus der 14-Oxy-Verbindung (VII) mit Phosphoroxychlorid-Pyridin erhielten wir erwartungsgemäss ein $\Delta^{14,15}$ -ungesättigtes Methylketon (IX). Auf Grund der Hydrierung zum bekannten 3β -Acetoxy-5-allo-pregnanon-(20) (X) musste die Seitenkette an C 17 des ungesättigten

¹⁾ Helv. **30**, 385 (1947).

Methylketons (IX) in normaler (β -) Stellung stehen. Dieses besitzt somit die Konstitution des Δ^{14} - 3β -Acetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnens. Die daraus folgende Annahme einer β -ständigen Seitenkette schien uns für das 14-Oxy-keton (VII) aus Analogie¹⁾ aber wenig wahrscheinlich. Die unter milderen Bedingungen durchgeführte Oxydation von (VII) zu (V) beweist nun aber, dass bei der Wasserabspaltung aus (VII) gleichzeitig eine Isomerisierung an C 17 stattgefunden haben muss. Es ist hier darauf hinzuweisen, dass bei den 14-Oxy-ätiosäuren unter den gleichen Bedingungen offenbar keine Isomerisierung an C 17 eintritt²⁾.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Δ^{14} : 16 .- 3β , 21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien (II).

3,63 g Δ^{16} - 3β , 21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnen (I)⁴⁾ wurden in 30 cm³ abs. Tetrachlorkohlenstoff mit 1,59 g 98-proz. N-Brom-succinimid (1 Mol) unter Belichtung⁵⁾ 20 Minuten am Rückfluss gekocht. Es trat Bromwasserstoffentwicklung auf, und die Lösung färbte sich schwach gelb. Nach dem Erkalten wurde das Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 50 cm³ Pyridin 30 Minuten gekocht, wobei nach 20 Minuten 10 cm³ Essigsäure-anhydrid zugesetzt wurden. Die dunkelbraune Lösung wurde in Wasser gegossen, das Gemisch mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der braune, ölige Rückstand (3,2 g) durch zweimaliges Chromatographieren über Aluminiumoxyd (Aktivität II) gereinigt. Die mit Petroläther-Benzol eluierten Anteile (1,27 g) lieferten nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methanol 1,01 g unverändertes Ausgangsmaterial vom Smp. 125–127°. Die mit Petroläther-Benzol 1:1 und Benzol eluierten Anteile (1,29 g) krystallisierten aus wässrigem Methanol in feinen, langen Nadeln vom Smp. 113–118°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (I) vom Smp. 125–127° schmolz bei 102–107°. Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus wässrigem Methanol umkrystallisiert und 12 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 117–118°.

$$[\alpha]_D^{19} = +378^{\circ}; +352^{\circ} (c = 0,476; 1,120 \text{ in Chloroform})$$

3,702 mg Subst. gaben 9,800 mg CO₂ und 2,708 mg H₂O

$$\begin{array}{ll} \text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5 & \text{Ber. C } 72,43 \quad \text{H } 8,27\% \\ & \text{Gef. „ } 72,24 \quad \text{„ } 8,19\% \end{array}$$

Das U.V.-Absorptionsspektrum des Präparates weist zwei Maxima bei 233 und 310 m μ (log ϵ = 3,4 und 4,2) auf.

520 mg Δ^{16} - 3β , 21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnen (I) wurden in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 5 mg Dibenzoylperoxyd⁶⁾ mit 230 mg N-Brom-succin-

¹⁾ Z. B. auch auf Grund der spez. Drehung.

²⁾ Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, *Helv.* **29**, 942 (1946).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

⁴⁾ Pl. A. Plattner, H. Heusser und E. Angliker, *Helv.* **29**, 468 (1946).

⁵⁾ Vgl. Ch. Meystre, L. Ehmann, R. Neher und K. Miescher, *Helv.* **28**, 1252 (1945).

⁶⁾ Vgl. H. Schmid und P. Karrer, *Helv.* **29**, 573 (1946).

imid, wie oben erwähnt, umgesetzt und aufgearbeitet. Neben 70 mg unverändertem Ausgangsmaterial wurden 160 mg Δ^{14} ; 1^6 - 3β ,21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien (II) vom Smp. 114–116° erhalten.

Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV).

1,1 g Δ^{14} ; 1^6 - 3β ,21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien (II) wurden in 15 cm³ abs. Chloroform gelöst, mit 7,5 cm³ ätherischer Phthalmonopersäure, die 45,6 mg aktiven Sauerstoff enthielt (1,1 Mol) versetzt und 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dabei krystallisierte die gebildete Phthalsäure aus. Die Lösung wurde durch 30 g Aluminiumoxyd filtriert und mit Äther nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der krystallisierte Rückstand (940 mg) einmal aus Methanol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle (760 mg) schmolzen bei 147–152°. Zur Analyse wurde eine Probe noch dreimal aus Methanol umkrystallisiert und 12 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Smp. 154–155°.

$$[\alpha]_D^{22} = +115^{\circ}; +115^{\circ} (c = 0,729; 0,427 \text{ in Chloroform})$$

3,788 mg Subst. gaben 9,664 mg CO₂ und 2,704 mg H₂O

C₂₅H₃₄O₆ Ber. C 69,74 H 7,96%

Gef. „ 69,62 „ 7,98%

Das U.V.-Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei 248 m μ (log. ϵ = 3,85) auf.

3β ,21-Diacetoxy-16,17-oxido-20-keto-5-*allo*-pregnan (III).

420 mg rohes Δ^{14} ; 1^6 - 3β ,21-Diacetoxy-20-keto-5-*allo*-pregnadien (II) (ca. 70-proz.) wurden in 4 cm³ Chloroform gelöst und mit 3 cm³ einer ätherischen Benzopersäure-Lösung, die 22 mg aktiven Sauerstoff enthielt (= 1,35 Mol), versetzt. Nach 20-stündigem Stehen bei –10° wurde auf Eis gegossen. Der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der zum Teil krystallisierte Rückstand ergab nach dem Umkrystallisieren aus Methanol 170 mg Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV) vom Smp. 149–151°. Die Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft und über 10 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol 2:1 eluierten Anteile (90 mg) schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol Wasser bei 149–151°. Die Mischprobe mit Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV) vom Smp. 154–155° schmolz bei 125–135°. Zur Analyse wurde das Präparat noch dreimal aus wässrigem Methanol umkrystallisiert und 18 Stunden im Hochvakuum bei 60–70° getrocknet. Smp. 153–154°.

$$[\alpha]_D^{22} = +64,2^{\circ} (c = 0,648 \text{ in Chloroform})$$

3,559 mg Subst. gaben 9,045 mg CO₂ und 2,671 mg H₂O

C₂₅H₃₆O₆ Ber. C 69,42 H 8,39%

Gef. „ 69,36 „ 8,40%

Das U.V.-Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei 290 m μ (log ϵ = 1,65) auf.

Die mit Petroläther-Benzol und Benzol eluierten Anteile (20 mg) ergaben nach dem Umkrystallisieren aus Methanol 10 mg Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV) vom Smp. 151–154°.

3β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V) durch Hydrierung von Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV) mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator.

Zu 280 mg 2,5-proz. vorhydriertem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator wurden 200 mg Δ^{16} - 3β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-*allo*-pregnen (IV) in 40 cm³ Feinsprit zugefügt und unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 50 Minuten kam die Hydrierung zum Stillstand, nachdem 23 cm³ (= 2 Mol) Wasserstoff verbraucht waren. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand (200 mg) an 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Die Benzol-Äther-

und Äther-Essigester-Eluate gaben 120 mg 3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V). Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus Äther-Hexan umkrystallisiert, kurz im Hochvakuum getrocknet und vor dem Verbrennen im Vakuum geschmolzen. Smp. 91—92°.

$$[\alpha]_D^{20} = -32,9^{\circ} \quad (c = 0,595 \text{ in Chloroform})$$

2,618 mg Subst. gaben 6,612 mg CO₂ und 2,061 mg H₂O

C₂₅H₃₈O₆ Ber. C 69,09 H 8,81%

Gef. „ 68,92 „ 8,81%

3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V) aus 3 β -Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (VII).

150 mg 3 β -Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (VII)¹⁾ wurden in 3 cm³ reinem Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0,05 cm³ Essigsäure-anhydrid 24 Stunden auf 65—75° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Dabei schieden sich reichliche Mengen Bleidioxyd aus. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand (150 mg) wurde über 10 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol 1:1 und Benzol eluierten Anteile (60 mg) lieferten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Hexan unverändertes Ausgangsmaterial vom Smp. 155—161°. Die mit Äther eluierten Anteile (90 mg) ergaben nach längerem Stehen aus Äther-Hexan Krystalle vom Smp. 85—88°. Die Mischprobe mit 3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V), erhalten aus der Hydrierung von Δ^{16} -3 β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-allo-pregnen (IV) vom Smp. 92° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3 β -Acetoxy-14-oxy-17-iso-5,14-diallo-ätiocolansäure-methylester (VIIIa) aus 3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V).

120 mg rohes 3 β ,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (V) (erhalten durch Hydrierung von Δ^{16} -3 β ,21-Diacetoxy-14,15 β -oxido-20-keto-5-allo-pregnen (IV)) wurden zur Verseifung in 15 cm³ Methanol gelöst, mit 150 mg Kaliumhydrogencarbonat, gelöst in 4 cm³ Wasser, versetzt und 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand (120 mg) wurde in 12 cm³ Methanol gelöst, mit 300 mg Perjodsäure gelöst in 3 cm³ 50-proz. Methanol versetzt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser, verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand (50 mg Neutralteile) wurde nicht näher untersucht. Die Sodauszüge wurden mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (60 mg saure Anteile) wurde in Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Der zum Teil krystallisierte rohe Ester (55 mg) wurde an 2,0 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Benzol- und Benzol-Äther (4:1)-Fraktionen gaben nach dem Umkrystallisieren aus Äther 36 mg grobe Krystalle vom Smp. 146—147°. Die Mischprobe mit authentischem Material²⁾ vom Smp. 150—151° schmolz bei 149—150°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 148—150°.

$$[\alpha]_D^{23} = -26,3^{\circ 2)} \quad (c = 1,181 \text{ in Chloroform})$$

3,610 mg Subst. gaben 9,286 mg CO₂ und 2,935 mg H₂O

C₂₃H₃₆O₅ Ber. C 70,37 H 9,25%

Gef. „ 70,20 „ 9,10%

¹⁾ Vgl. Helv. **30**, 385 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, Helv. **29**, 942 (1946).

Δ^{14} -3 β -Acetoxy-20-keto-5-allo-pregnen (IX).

300 mg 3 β -Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallo-pregnan (VII) wurden in 6 cm³ Pyridin gelöst, mit 1,6 cm³ Phosphoroxchlorid versetzt und 1½ Stunden im Einschlussrohr auf 130° erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 4 cm³ Pyridin und 4 cm³ Acetanhydrid in der Kälte nachacetyliert. Das anfallende Rohprodukt wurde an 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. Die Äther-Eluate gaben nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 90 mg Nadeln vom Smp. 102–103°. Zur Analyse wurde das Präparat noch einmal umkrystallisiert und 48 Stunden am Hochvakuum bei 85° getrocknet. Mit Tetranitromethan färbt sich die Substanz gelb.

$$[\alpha]_D^{20} = +36,4^{\circ} \quad (c = 1,058 \text{ in Chloroform})$$

3,700 mg Subst. gaben 10,438 mg CO₂ und 3,104 mg H₂O

C₂₃H₃₄O₃ Ber. C 77,05 H 9,56%

Gef. „ 76,99 „ 9,39%

3 β -Acetoxy-20-keto-5-allo-pregnan (X) aus Δ^{14} -3 β -Acetoxy-20-keto-5-allo-pregnen (IX).

59,5 mg Δ^{14} -3 β -Acetoxy-20-keto-5-allo-pregnen (IX) wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und mit 20 mg Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach 45 Minuten war die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Vom Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat mit 1,5 cm³ einer Chromtrioxyd-Eisessig-Lösung versetzt, die 6,38 mg Sauerstoff enthielt (berechnet 2,54 mg). Nach 24-stündigem Stehen bei 20° wurde Methanol zugesetzt, im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Äther-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde einmal aus Methanol und anschliessend aus Methanol-Wasser umkrystallisiert und ergab 26,8 mg feine Platten vom Smp. 142–143°. Das Produkt gab in der Mischprobe mit 3 β -Acetoxy-20-keto-5-allo-pregnan keine Schmelzpunktserniedrigung.

$$[\alpha]_D^{22} = +94,5^{\circ} \quad (c = 0,780 \text{ in Chloroform})$$

3,506 mg Subst. gaben 9,855 mg CO₂ und 3,172 mg H₂O

C₂₃H₃₆O₃ Ber. C 76,62 H 10,07%

Gef. „ 76,71 „ 10,12%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.