

## 175. Steroide und Sexualhormone

153. Mitteilung<sup>1)</sup>.

## Über einige Benzo-perhydro-cyclopenteno-phenanthren-Derivate

von L. Ruzicka, V. Prelog und J. Battegay.

(19. VI. 48.)

Vor kurzem wurde in unserem Laboratorium ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, aus  $\alpha$ -Oxymethylen-ketonen durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure-ester die substituierten Phenol-o, o'-dicarbonsäuren und daraus durch Decarboxylierung die entsprechenden Phenole zu gewinnen<sup>2)</sup>. Durch Anwendung dieses Verfahrens auf einige  $\alpha$ -Oxymethylen-ketone der Steroid-Reihe haben wir nun mehrere Verbindungen hergestellt, in welchen ein zusätzlicher Benzol-Ring an das Steroid-Gerüst angegliedert ist. Die so erhaltenen, bisher unbekannten Benzo-perhydro-cyclopenteno-phenanthren-Derivate sollen auf ihre physiologische Wirksamkeit geprüft werden.

Das bekannte  $\alpha$ -Oxymethylen-cholestanon<sup>3)</sup> gab durch die Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester den Diäthylester der [Benzo-1',2':2,3-cholestan]-ol-(4')-dicarbonsäure-(3',5') (I), aus welchem durch Verseifung die freie Dicarbonsäure II und daraus durch Decarboxylierung das [Benzo-1',2':2,3-cholestan]-ol-(4') (III) hergestellt werden konnte.

Als weitere Ausgangsprodukte dienten das Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17), das  $\Delta^{5,6}$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17) sowie das Oestron, aus welchen durch Umsetzung mit Äthyl-formiat und Natrium-methylat in Benzol<sup>4)</sup> die bisher nicht oder nur unvollständig beschriebenen 16-Oxymethylen-Derivate IV, VI und VIII<sup>5)</sup> gewonnen wurden. Durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und Verseifung und Decarboxylierung der nicht krystallinen Zwischenprodukte wurden daraus die Phenole V, VII mit [Benzo-1',2':16,17-androstan]-Gerüst und IX mit [Benzo-1',2':16,17-oestran]-Gerüst hergestellt. Das [Benzo-1',2':16,17- $\Delta^{5,6}$ -androsten]-diol-(3 $\beta$ ,4') (VII)

Wir danken der CIBA Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> 152. Mitt. Helv. **31**, 1183 (1948). Aus Versehen wurde diese Abhandlung als 151 Mitt. bezeichnet. 151. Mitt. s. Helv. **31**, 1176 (1948).

<sup>2)</sup> V. Prelog, O. Metzler und O. Jeger, Helv. **30**, 675 (1947); V. Prelog, L. Ruzicka und O. Metzler, Helv. **30**, 1883 (1947).

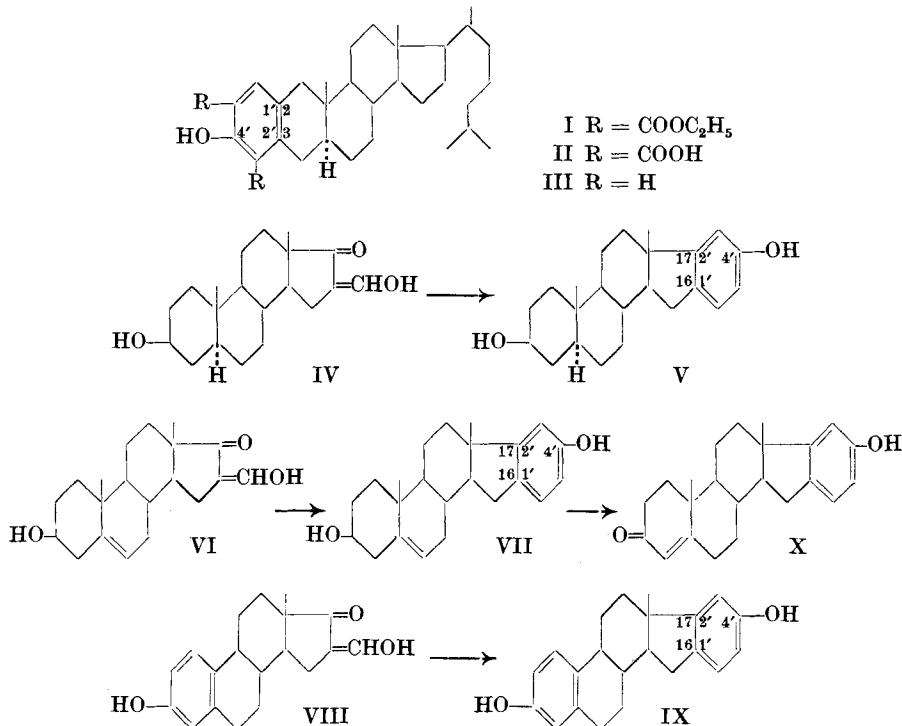
<sup>3)</sup> E. T. Stiller und O. Rosenheim, Soc. **1938**, 357; M. W. Goldberg und H. Kirchensteiner, Helv. **26**, 299 (1943).

<sup>4)</sup> A. L. Wilds und C. Djerassi, Am. Soc. **68**, 1717 (1946).

<sup>5)</sup> Vgl. Schweiz. Pat. 211.292 der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

führten wir durch Oxydation nach *Oppenauer* in das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton-phenol X über.

Bisher waren nur monocyclische  $\alpha$ -Oxymethylen-ketone mit Aceton-dicarbonsäure-ester kondensiert worden. Die oben angeführten Beispiele zeigen, dass sich das Verfahren auch zur Synthese komplizierterer, polycyclischer Phenole eignet.



### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### $\alpha$ -Oxymethylen-cholestanon-(3)<sup>2)</sup>.

Zu einer Suspension von 2,8 g bei 130° im Hochvakuum getrocknetem, krystallalkoholfreiem Natrium-methylat in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol und 10 cm<sup>3</sup> absolutem Äthyl-formiat<sup>3)</sup> gab man eine Lösung von 10 g Cholestanon-(3)<sup>4)</sup> in 90 cm<sup>3</sup> Benzol und erhitzte das Gemisch 15 Minuten im Ölbad unter Rückfluss. Nach dem Erkalten wurden weitere 10 cm<sup>3</sup> Äthyl-formiat zugegeben und das Gemisch nochmals 15 Minuten erhitzt. Das mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzte Reaktionsgemisch schüttelte man mit Äther aus. Der Rückstand nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Auszügen wurde aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Smp. 179—180°, Ausbeute 6,9 g.

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung mit dem *Hilger*-Quarzspektrographen aufgenommen.

<sup>2)</sup> Vgl. *M. W. Goldberg* und *H. Kirchensteiner*, *Helv.* **26**, 299 (1943).

<sup>3)</sup> Vgl. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **2**, 6, 180 (1944).

<sup>4)</sup> Hergestellt nach *W. F. Bruce*, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **2**, 139 (1944).

## [Benzo-1', 2':2, 3-cholestan]-ol-(4')-dicarbonsäure-(3', 5').

Diäthylester (I). Eine Lösung von 0,305 g Natrium in 115 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol wurde mit 2,8 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und 5,0 g feingepulvertem  $\alpha$ -Oxy-methylen-cholestanon-(3) versetzt und das Gemisch zwei Stunden im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Nach kurzer Zeit löste sich das  $\alpha$ -Oxymethylen-cholestanon-(3) auf, und nach etwa 10 Minuten begannen sich gelbe Krystalle aus der Lösung auszuscheiden. Nach dem Abkühlen wurde das krystalline Reaktionsprodukt abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen; Smp. 293—294°, Ausbeute 4,21 g. 4,0 g dieses Produktes wurden unter Erwärmung in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Zugabe von etwas Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen kristallisierten 3,0 g schwach gelblicher Nadeln vom Smp. 120—121°. Aus den Mutterlaugen konnten weitere 0,24 g der gleichen Verbindung erhalten werden. Zur Analyse wurde 5-mal aus Alkohol umgelöst und bei 65° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{23} = +57^\circ (\pm 3^\circ) (c = 0,78 \text{ in Chloroform})$$

3,692 mg Subst. gaben 10,331 mg CO<sub>2</sub> und 3,205 mg H<sub>2</sub>O

3,890 mg Subst. verbr. 4,086 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung

C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 76,51 H 9,72 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 15,52%

Gef. „, 76,36 „, 9,71 „, 15,77%

Das Absorptionsspektrum im U.V. zeigte ein Absorptionsmaximum bei 320 m $\mu$  (log ε = 3,8).

Freie Säure (II). 0,60 g Diäthylester in 50 cm<sup>3</sup> Methanol wurden 24 Stunden mit 18 cm<sup>3</sup> 10-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss verseift. Das Verseifungsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die ausgefallene Säure abfiltriert. Aus 0,54 g Rohprodukt erhielten wir durch einmaliges Umlösen aus Aceton 0,41 mg der krystallinen Säure, welche zur Analyse viermal aus Aceton umgelöst und bei 120° im Hochvakuum getrocknet wurde; Smp. 250—251°.

$$[\alpha]_D^{25} = +69^\circ (\pm 3^\circ) (c = 0,70 \text{ in Chloroform})$$

3,671 mg Subst. gaben 10,156 mg CO<sub>2</sub> und 3,012 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 75,53 H 9,22%

Gef. „, 75,50 „, 9,18%

Das Absorptionsmaximum lag bei 320 m $\mu$  (log ε = 3,75).

## [Benzo-1', 2':2, 3-cholestan]-ol-(4') (III).

1,45 g der Dicarbonsäure II wurden in einem Nitratbad mit 8 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Chinolin etwa ½ Stunde auf 210—235° erhitzt. Das Decarboxylierungsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Den nach dem Eindampfen der ätherischen Auszüge zurückgebliebenen Rückstand sublimierte man im Hochvakuum. Bei 140° gingen 1,15 g eines fast farblosen Sublates über, welches in Chloroform gelöst und durch 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) filtriert wurde. Im ersten (250 cm<sup>3</sup>) Eluat befand sich eine kleine Menge eines braunen Öls, während die späteren Fraktionen 1 g einer krystallinen Verbindung enthielten, welche zur Analyse fünfmal aus Aceton-Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 170° sublimiert wurde; Smp. 191 bis 192°.

$$[\alpha]_D^{23} = +65^\circ (\pm 3^\circ) (c = 0,60 \text{ in Chloroform})$$

3,746 mg Subst. gaben 11,710 mg CO<sub>2</sub> und 3,699 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O Ber. C 85,36 H 11,08%

Gef. „, 85,31 „, 11,05%

Das Absorptionsspektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 285 m $\mu$  (log ε = 3,5).

16-Oxymethylen-androstanol-(3  $\beta$ )-on-(17) (IV).

Eine Suspension von 1,7 g krystallalkoholfreiem Natriummethylat in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wurde mit einer Lösung von 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äthyl-formiat und 5 g Androstanol-(3  $\beta$ )-on-(17) zuerst 1 ½ Stunde stehengelassen und dann 1 Stunde unter Rück-

fluss erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch zersetzte man mit Eis und schüttelte mit Äther aus. Das  $\alpha$ -Oxymethylen-keton wurde aus der alkalischen, wässerigen Lösung unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in kalter 5-proz. Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt; Ausbeute 4,43 g. Nach Umlösen aus Alkohol und dreimaliger Sublimierung im Hochvakuum schmolz die Verbindung bei 223,5—225,5° (Zers., Hochvakuum).

$$[\alpha]_D^{15} = +15^\circ (\pm 8^\circ) (c = 0,265 \text{ in Feinsprit})$$

3,566 mg Subst. gaben	9,889 mg CO <sub>2</sub>	und 3,094 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 75,42	H 9,50%
	Gef. „ 75,68	„ 9,70%

Das Absorptionsmaximum im U.V. liegt bei 270 m $\mu$  (log ε = 3,9).

p-Nitranil. Das durch kurzes Erwärmen einer konzentrierten Lösung von p-Nitranilin und 16-Oxymethylen-androstanol-(3 β)-on-(17) in Eisessig hergestellte Derivat schmolz nach dreimaligem Umlösen aus Eisessig-Wasser bei 275° (Zers., Hochvakuum). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

3,672 mg Subst. gaben	9,548 mg CO <sub>2</sub>	und 2,592 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 71,20	H 7,81%
	Gef. „ 70,96	„ 7,90%

#### [Benzo-1', 2':16, 17-androstan]-diol-(3 β, 4') (V).

2,0 g 16-Oxymethylen-androstanol-(3 β)-on-(17) wurden mit 1,28 g Aceton-dicarbon-säure-diäthylester und einer Lösung von 0,260 g Kalium in 12 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit Wasser und verdünnter Salzsäure und schüttelte die ausgefallene, farblose Fällung mit Äther aus. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers wurde in Chloroform gelöst und über 130 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) filtriert. Mit Chloroform und Chloroform-Methanol liessen sich 1,97 g eines farblosen Syrups eluieren, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und sofort weiter verarbeitet wurde.

1,90 g des erwähnten, syrapartigen Produktes wurden 35 Stunden mit 70 cm<sup>3</sup> 10-proz. methanolischer Kalilauge unter Rückfluss verseift. Die auf übliche Weise erhaltenen und durch Umfällen aus Kaliumhydrogencarbonat-Lösung mit verdünnter Salzsäure gereinigten sauren Verseifungsprodukte wogen 0,87 g.

0,80 g dieser Säuren wurden in 5,5 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Chinolin 20 Minuten auf 220° erhitzt, wobei eine lebhafte Kohlendioxyd-Entwicklung stattfand. Durch kurzes Erhitzen auf 235° wurde die Reaktion beendet. Das Decarboxylierungsprodukt nahm man in Äther auf, schüttelte zur Entfernung des Chinolins gründlich mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus und dampfte den Äther ab. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und über 25 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) filtriert. Die vereinigten Chloroform- und Chloroform-Methanol-(100:1)-Eluate gaben beim Eindampfen und Sublimieren im Hochvakuum 0,31 g eines gelblichen Produktes, welches zur Analyse aus Aceton umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert wurde; Smp. 232—233°.

$$[\alpha]_D^{17} = +27^\circ (\pm 4^\circ) (c = 0,452 \text{ in Feinsprit})$$

3,907 mg Subst. gaben	11,642 mg CO <sub>2</sub>	und 3,318 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 81,13	H 9,47%
	Gef. „ 81,32	„ 9,50%

Das Absorptionsspektrum zeigte im U.V. ein für Phenole typisches Absorptionsmaximum bei 280 m $\mu$  (log ε = 3,5).

Aus 40 mg der reinen Verbindung wurde durch Acetylierung mit 0,14 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 0,14 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin bei Zimmertemperatur das Diacetat hergestellt, welches zur Analyse zweimal aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert wurde; Smp. 156—156,5°.

3,680 mg Subst. gaben 10,292 mg CO<sub>2</sub> und 2,842 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,38 H 8,55%  
 Gef. „ 76,32 „ 8,64%

Das Absorptionsmaximum im U.V. lag bei 270 m $\mu$  (log ε = 3,3).

**16-Oxymethylen-Δ<sup>5,6</sup>-androstolen-(3 β)-on-(17) (VI).**

Aus 5,0 g Δ<sup>5,6</sup>-Androstenol-(3 β)-on-(17)-acetat wurden auf analoge Weise, wie bei der entsprechenden gesättigten Verbindung beschrieben, 4,35 g des rohen 16-Oxymethylen-Δ<sup>5,6</sup>-androstolen-(3 β)-ons-(17) erhalten, welches man zur Analyse aus Alkohol umkristallisierte und im Hochvakuum sublimierte; Smp. 238—239° (Zers.).

[α]<sub>D</sub><sup>11</sup> = -58° (± 3°) (c = 0,75 in Feinsprit)  
 4,149 mg Subst. gaben 11,515 mg CO<sub>2</sub> und 3,328 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 75,91 H 8,92%  
 Gef. „ 75,74 „ 8,98%

Das Absorptionsmaximum im U.V. lag bei 265 m $\mu$  (log ε = 3,9).

Das p-Nitranil bildete aus Eisessig-Wasser orangefarbene Nadelchen, welche bei 264° (Zers., Hochvakuum) schmolzen. Zur Analyse wurde bei 140° im Hochvakuum getrocknet.

3,978 mg Subst. gaben 10,430 mg CO<sub>2</sub> und 2,574 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 71,53 H 7,39%  
 Gef. „ 71,55 „ 7,24%

**[Benzo-1', 2':16, 17-Δ<sup>5,6</sup>-androsten]-diol-(3 β, 4') (VII).**

Die Reaktionen wurden auf analoge Weise wie bei der entsprechenden gesättigten Verbindung ausgeführt.

Aus 3,6 g 16-Oxymethylen-Δ<sup>5,6</sup>-androstolen-(3 β)-on-(17) wurden durch Kondensation mit 2,3 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester mit einer Lösung von 0,29 g Natrium in 7 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 3,85 g des nicht krystallinen Phenol-dicarbonsäure-diäthylesters erhalten. Dieser gab nach Verseifung und chromatographischer Reinigung 1,98 g der freien Phenol-dicarbonsäure, welche ebenfalls nicht krystallin war. Durch Decarboxylierung wurden daraus 0,62 g des aus Aceton in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisierenden Phenols vom Smp. 246—247° gewonnen.

[α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -54,5° (± 3°) (c = 0,596 in Feinsprit)  
 3,600 mg Subst. gaben 10,744 mg CO<sub>2</sub> und 2,828 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,61 H 8,93%  
 Gef. „ 81,45 „ 8,79%

Das Absorptionsmaximum im U.V. liegt bei 280 m $\mu$  (log ε = 3,6).

Das Diacetat wurde zur Analyse zweimal aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert.

3,672 mg Subst. gaben 10,327 mg CO<sub>2</sub> und 2,663 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,74 H 8,11%  
 Gef. „ 76,75 „ 8,12%

Das Absorptionsmaximum im U.V. liegt bei 270 m $\mu$  (log ε = 3,3).

**[Benzo-1', 2':16, 17-Δ<sup>4,5</sup>-androsten]-ol-(4')-on-(3) (X).**

0,20 g [Benzo-1', 2':16, 17-Δ<sup>5,6</sup>-androsten]-diol-(3 β, 4') wurden mit 2 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Cyclohexan und etwa 50 mg Aluminium-isopropylat in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Toluol 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit 2 cm<sup>3</sup> einer konzentrierten Kalium-natrium-tartrat-Lösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Durch Ausschütteln mit Äther erhielt man aus dem Kolbenrückstand 0,20 g einer farblosen, krystallinen Verbindung, welche zur Analyse mehrmals aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert wurde; Smp. 270—271°.

$$[\alpha]_D^{20} = +97^\circ (\pm 3^\circ) (c = 0,762 \text{ in Feinsprit})$$

3,923 mg Subst. gaben 11,774 mg CO<sub>2</sub> und 2,920 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>      Ber. C 82,10    H 8,39%  
                     Gef. „ 81,90    „ 8,33%

Das Absorptionsspektrum im U.V. zeigte drei Absorptionsmaxima: 240 m $\mu$  (log ε = 4,4); 280 m $\mu$  (log ε = 3,6) und 320 m $\mu$  (log ε = 2,1).

#### 16-Oxymethylen-oestron (VIII).

Aus 0,50 g Oestron wurde auf übliche Weise durch Kondensation mit 5 cm<sup>3</sup> Äthylformiat und 0,47 g krystallösungsmittelfreiem Natrium-methylat in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol 0,38 g 16-Oxy-methylen-oestron gewonnen. Zur Analyse wurde mehrere Male im Hochvakuum sublimiert; Smp. 228—229°.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +127° (± 3°) (c = 0,64 in Feinsprit)  
 3,535 mg Subst. gaben 9,910 mg CO<sub>2</sub> und 2,337 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>      Ber. C 76,48    H 7,43%  
                     Gef. „ 76,50    „ 7,40%

Das Absorptionsmaximum im U.V. lag bei 270 m $\mu$  (log ε = 4,1).

Das aus Eisessig-Wasser in gelben Krystallen erhaltene p-Nitranil des 16-Oxy-methylen-oestrons schmolz bei 304—305° (Zers., Hochvakuum). Es wurde zur Analyse bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,892 mg Subst. gaben 10,266 mg CO<sub>2</sub> und 2,180 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>      Ber. C 71,75    H 6,26%  
                     Gef. „ 71,98    „ 6,27%

#### [Benzo-1', 2':16, 17-Δ<sup>1,3,5</sup>-oestratrien]-diol-(3, 4') (IX).

Aus 0,455 g 16-Oxymethylen-oestron wurden nach der bei den Androstan-Derivaten angegebenen Vorschrift 0,187 mg des krystallinen Endproduktes erhalten, welches aus Chloroform in farblosen Nadeln vom Smp. 204—204,5° krystallisierte.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +91° (± 4°) (c = 0,486 in Feinsprit)  
 2,056 mg Subst. gaben 6,200 mg CO<sub>2</sub> und 1,382 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>      Ber. C 82,46    H 7,55%  
                     Gef. „ 82,29    „ 7,52%

Die Verbindung besitzt ein Absorptionsmaximum im U.V. bei 280 m $\mu$  (log ε = 3,8).

Das Diacetat erhielt man durch Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur. Es wurde zur Analyse aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert.

[α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +75° (± 6°) (c = 0,342 in Feinsprit)  
 3,959 mg Subst. gaben 11,158 mg CO<sub>2</sub> und 2,406 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>      Ber. C 77,20    H 6,98%  
                     Gef. „ 76,97    „ 6,81%

Das Absorptionsmaximum des Diacetates liegt bei 270 m $\mu$  (log ε = 3,5).

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

#### Zusammenfassung.

Durch Kondensation von Aceton-dicarbonsäure-ester mit α-Oxy-methylen-Derivaten der Steroid-ketone und Decarboxylierung der entstandenen Phenol-o, o'-dicarbonsäuren wurden einige Phenole hergestellt, in welchen ein zusätzlicher Benzolring an das Steroid-Gerüst angegliedert ist.

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