

178. Über Steroide und Sexualhormone.

164. Mitteilung¹⁾.

Über die Synthese von 5,14-Dioxy-Steroiden; 14-Oxy-Steroide V²⁾

von H. Heusser, Nelly Frick, E. V. Jensen und Pl. A. Plattner.

(4. V. 49.)

Die Synthese von 3,5,14-Trioxy-Derivaten der Ätiocholansäure-, bzw. 5-allo-Ätiocholansäure-Reihe schien uns von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus von Interesse. Erstens besitzen diese Verbindungen als Zwischenprodukte bei der Synthese digitaloider Aglykone einige Bedeutung und zweitens bestand die Absicht, diese auf künstlichem Wege bereiteten 3,5,14-Trioxy-Steroide mit „natürlichen“ Abbauprodukten aus Periplogenin und *allo*-Periplogenin zu vergleichen, um Rückschlüsse auf die Konfiguration der Asymmetriezentren 3,5,14 und 17 dieser beiden Aglykone ziehen zu können.

Als diese Arbeit in Angriff genommen wurde, waren die „natürlichen“ 3,5,14-Trioxy-ätiocholansäuren (vgl. VI und XII), die dem Periplogenin und dem *allo*-Periplogenin entsprechen, noch nicht bekannt; sie sind in der Zwischenzeit von Speiser und Reichstein³⁾⁴⁾ aus diesen beiden Aglykonen bereitet worden. Die sterischen Verhältnisse an den Asymmetriezentren 3,5,14 und 17 dieser Steroide sind heute durch weitere Abbaureaktionen der gleichen Autoren⁴⁾ und durch Untersuchungen aus unserem Laboratorium⁵⁾⁶⁾ in allen Punkten sichergestellt. Dem Abbauprodukt aus Periplogenin kommt danach die Konstitution einer $3\beta,5,14$ -Trioxy-14-allo-ätiocholansäure (vgl. VI) und dem Isomeren aus *allo*-Periplogenin diejenige einer $3\beta,5,14$ -Trioxy-14-allo-17-iso-ätiocholansäure (vgl. XII) zu.

In dieser Arbeit wird eine weitere 3,5,14-Trioxy-ätiosäure (vgl. IX) beschrieben, die sich vom Abbauprodukt aus *allo*-Periplogenin (vgl. XII) durch eine verschiedene sterische Lage der Oxy-Gruppe am Kohlenstoff-Atom 5 unterscheidet, und durch künstliche Einführungen von Oxy-Gruppen in die Stellungen 5 und 14 des Steroid-Gerüstes aus $\Delta^{5;14;16}$ - 3β -Oxy-ätiocholatriensäure (vgl. I) gewonnen wurde.

¹⁾ 163. Mitt. Helv. **32**, 1326 (1949).

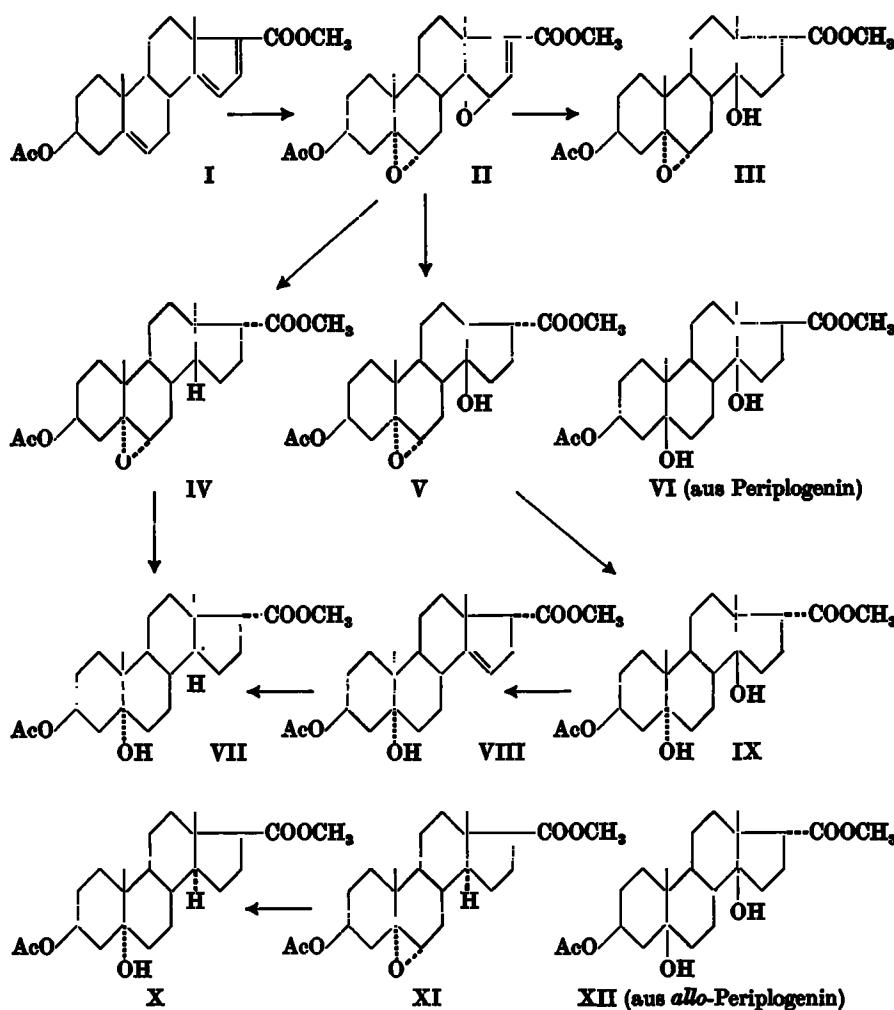
²⁾ 14-Oxy-Steroide IV: L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser und Kd. Meier, Helv. **30**, 1342 (1947).

³⁾ P. Speiser und T. Reichstein, Exper. **3**, 323 (1947).

⁴⁾ P. Speiser und T. Reichstein, Helv. **30**, 2143 (1947); **31**, 623 (1948).

⁵⁾ Pl. A. Plattner, A. Segre und O. Ernst, Helv. **30**, 1432 (1947).

⁶⁾ Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und E. Angliker, Helv. **30**, 1073 (1947).



Wie in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ dieser Reihe berichtet wurde, liessen sich aus dem Oxydationsgemisch des $\Delta^{5,14,16}\beta\beta$ -Acetoxy-ätiocolatriensäure-methylesters (I) mit Phtalmonopersäure 5 verschiedene Verbindungen isolieren, über deren Konstitution bestimmte Angaben gemacht wurden. Das Hauptprodukt dieser Oxydation ist der $\Delta^{16}\beta\beta$ -Acetoxy-5,6 α ; 14,15 $\beta\beta$ -dioxido-5,14-diallo-ätiocolensäure-methylester (II). Bei der katalytischen Hydrierung dieses Esters II in Feinsprit mit Platinoxyd als Katalysator werden unter Erhaltung der Oxido-Brücke in 5,6 zwei isomere 14-Oxy-ester (Smp. 190 und 175°; III und V) und ein 14-Desoxy-ester IV gebildet. Die Verbindung vom Smp. 190° zeigt gegenüber dem Isomeren vom

¹⁾ *H. Heusser, E. V. Jensen, N. Frick und Pl. A. Plattner, Helv.* **32**, 1326 (1949).

Smp. 175^0 eine um 55^0 positivere Drehung. Auch wird sie von Aluminiumoxyd schwächer adsorbiert. In Analogie zu früheren Erfahrungen¹⁾ schreiben wir ihr die Konstitution III mit cis-Stellung von Hydroxyl (14) und Carboxyl (17) zu, während für das Isomere vom Smp. 175^0 (V) die trans-Stellung dieser beiden Gruppen angenommen wird. Das Verhalten dieser beiden Verbindungen steht nämlich in bester Übereinstimmung mit den Erfahrungen an anderen, gut untersuchten 14-Oxy-estern²⁾, die sich nur durch Isomerie am Kohlenstoff-Atom 17 voneinander unterscheiden und deren Stereochemie an anderer Stelle³⁾ eingehend diskutiert wurde. Wir betrachten deshalb auch für die beiden neuen 14-Oxy-ester die Konfigurationen der Asymmetriezentren 14 und 17, gemäss III und V als gesichert. Die Konstitution des dritten Hydrierungsproduktes von II als 3β -Acetoxy-5,6 α -oxido-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (IV) wurde durch Verknüpfung mit V über die Verbindung VII festgelegt. Dass sich die Oxido-Brücke in V in 5,6 α -Stellung befindet, ist in der vorhergehenden Abhandlung⁴⁾ auf Grund der Drehungsverschiebungen als sehr wahrscheinlich bezeichnet worden. Einen weiteren Beweis gab die energische katalytische Hydrierung von V in Eisessig mit Platinoxyd. Diese lieferte in einheitlicher Reaktion den tertiären Alkohol IX. Dieser Reaktionsverlauf ist für die räumliche Lage der Oxyd-Brücke (5,6 α) beweisend, da 5,6 β -Oxyde⁵⁾ bekanntlich in uneinheitlicher Reaktion 6 β -Oxy-Verbindungen neben Desoxy-Produkten liefern.

Der eben erwähnte 3β -Acetoxy-5,14-dioxy-5,14-diallo-äthiocholansäure-methylester (IX) ist nun, wie erwartet werden konnte, mit keinem der beiden Abbauprodukte VI und XII aus Periplogenin und *allo*-Periplogenin identisch. Er zeigt gegenüber XII ein um 42^0 nach der positiven Richtung verschobenes Drehungsvermögen. Dies entspricht der Differenz ($+49^0$) zwischen 3β -Acetoxy-5-oxy-cholestan und 3β -Acetoxy-5-oxy-koprostan⁶⁾ und unterstreicht somit die Richtigkeit der den hier diskutierten 3,5,14-Trioxy-äthiocholansäuren (vgl. VI, IX und XII) zugeteilten Konstitutionen. Auf die Herstellung des vierten Isomeren aus III musste wegen Materialmangel verzichtet werden.

Zur oben erwähnten Verknüpfung von V mit IV wurde aus IX die 14-ständige Hydroxyl-Gruppe abgespalten. Der gebildete Δ^{14} -5-Oxy-ester VIII konnte jedoch nicht vollständig von unver-

¹⁾ *Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, Helv.* **29**, 942 (1946).

²⁾ *Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, Helv.* **29**, 942 (1946); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser und Kd. Meier, Helv.* **30**, 1342 (1947).

³⁾ *Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und Kd. Meier, Helv.* **29**, 2023 (1946).

⁴⁾ *H. Heusser, E. V. Jensen, N. Frick und Pl. A. Plattner, Helv.* **32**, 1326 (1949).

⁵⁾ *Pl. A. Plattner, Th. Petrzilka und W. Lang, Helv.* **27**, 513 (1944).

⁶⁾ *Vgl. Pl. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni, Helv.* **31**, 1885 (1948).

ändertem Ausgangsmaterial IX abgetrennt werden. Das Gemisch wurde deshalb in Eisessig hydriert, worauf die Reindarstellung des aus VIII gebildeten 3β -Acetoxy-5-oxy-5,14-diallo-17-iso-ätiocholansäure-methylesters VII durch Chromatographie erreicht werden konnte. Der Ester VII erwies sich nun mit dem Hydrierungsprodukt aus IV als identisch. Damit ist auch die Konstitution dieser Verbindung sichergestellt.

Zum Vergleich des 3β -Acetoxy-5-oxy-5,14-diallo-17-iso-esters (VII) mit dem noch unbekannten Ester X mit „normaler“ Konfiguration an den Asymmetriezentren 14 und 17, wurde dieser letztere aus Δ^5 - 3β -Acetoxy-ätiocholensäure-methylester bereitet. Die Oxydation dieser Verbindung mit Phtalmonopersäure lieferte ein Gemisch der entsprechenden α - und β -Oxyde, die beide in reiner Form isoliert wurden. Die anschliessende Hydrierung des α -Oxyds XI führte zum gesuchten Vergleichspräparat, dem 3β -Acetoxy-5-oxy-5-allo-ätiocholansäure-methylester (X).

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (E.V.J.) dankt ferner der *John Simon Guggenheim Memorial Foundation* in New York für ein Stipendium, das die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil¹⁾.

Hydrierung von Δ^{16} - 3β -Acetoxy-5,6 α ; 14, 15 β -dioxido-5,14-diallo-ätiocholensäure-methylester (II) mit Platinoxyd in Feinsprit.

767 mg krystallisierte Dioxido-Verbindung II wurden in 75 cm³ Feinsprit gelöst und nach Zugabe von 77 mg Platinoxyd (*Adams*) hydriert. Nach 30 Minuten war die für 2 Mol. berechnete Wasserstoff-Menge verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Alkohol abdestilliert. Es verblieben 764 mg eines farblosen Öls, welches in 100 cm³ Benzin gelöst und an 25 g Aluminiumoxyd (Akt. III) adsorbiert wurde. Es konnten folgende drei Substanzen isoliert werden:

cm ³	Lösungsmittel	mg Eluat	Smp. (umkryst.)	Verbindung
800	Petroläther-Benzol 4 : 1	127	134—135 ⁰	IV
880	Petroläther-Benzol 2 : 1	75	189—190 ⁰	III
640	Benzol	127	174—174,5 ⁰	V

Die restlichen Fraktionen bestanden zur Hauptsache aus amorphen nicht krystallisierbaren Anteilen.

- a) 3β -Acetoxy-5,6 α -oxido-5,14-diallo-17-iso-ätiocholansäure-methylester (IV).

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz das Präparat bei 134—135⁰. Zur Analyse wurde es im Hochvakuum 70 Stunden bei 90—100⁰ getrocknet.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

$$[\alpha]_D^{21} = -19,7^\circ \text{ (c = 0,631 in Chloroform)}$$

3,760 mg Subst. gaben 9,688 mg CO₂ und 2,909 mg H₂O
 $C_{23}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,31 H 8,66%

b) 3β -Acetoxy-5,6 α -oxido-14-oxy-5,14-diallo-äthiocholansäure-methylester (III).

Das Präparat wurde zur Analyse zweimal aus hochsiedendem Petroläther, dann zweimal aus Aceton umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum 36 Stunden bei 90—100° getrocknet. Smp. 189—190°.

$$[\alpha]_D^{20} = -12,8^\circ \text{ (c = 1,222 in Chloroform)}$$

3,786 mg Subst. gaben 9,381 mg CO₂ und 2,834 mg H₂O
 $C_{23}H_{34}O_6$ Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 67,62 H 8,38%

c) 3β -Acetoxy-5,6 α -oxido-14-oxy-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (V).

Durch Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther wurde ein Präparat vom Smp. 174—174,5° gewonnen. Es wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 105—110° 40 Stunden getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -67,7^\circ \text{ (c = 0,195 in Chloroform)}$$

3,752 mg Subst. gaben 9,327 mg CO₂ und 2,840 mg H₂O
 $C_{23}H_{34}O_6$ Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 67,84 H 8,47%

3β -Acetoxy-5,14-dioxy-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (IX).

188 mg krystallisierter Ester V wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und unter Zusatz von 50 mg Platinoxyd hydriert. Innert 5 Stunden wurde 1 Mol. Wasserstoff addiert. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene verdampft. Der amorphe Rückstand (192 mg) wurde in Petroläther-Benzol (1:1) gelöst und an 6 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther (4:1) wurden 142 mg des gesuchten 5,14-Dioxy-esters IX eluiert; mit Essigester folgten 36 mg eines nicht weiter untersuchten Produktes vom Smp. 228—230°. Durch Umkristallisieren des Hauptproduktes aus Benzin konnten im ganzen 116 mg (= 62%; Smp. 144,5—145°) Krystalle erhalten werden. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther-Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum 46 Stunden bei 100—110° getrocknet. Smp. 146—146,5°.

$$[\alpha]_D = -32^\circ \text{ (c = 0,670 in Chloroform)}$$

3,849 mg Subst. gaben 9,551 mg CO₂ und 3,076 mg H₂O
 $C_{23}H_{36}O_6$ Ber. C 67,62 H 8,88% Gef. C 67,72 H 8,94%

Acetylierungsversuch. 16 mg des Esters IX vom Smp. 145,5° wurden mit 2 cm³ Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 1 1/2 Tage unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung ergab 21 mg eines amorphen Produktes, das aus Benzin Krystalle vom Smp. 142,5—144,5° lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial (Smp. 145,5°) lag bei 144,5—145°.

Δ^{14} - 3β -Acetoxy-5-oxy-5-allo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (VIII).

132 mg des Esters IX (Smp. 141—142°) wurden in 8 cm³ Pyridin gelöst, mit 2,1 cm³ Phosphoroxychlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss 22 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wurde in eisgekühlte Salzsäure eingerührt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und Wasser unter Eiskühlung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der amorphe Rückstand (132 mg) wurde in Benzin gelöst und an 4 g

Aluminiumoxyd (Akt. II) sorgfältig chromatographiert. Die mit Benzol und Benzol-Äther (4:1) eluierten Anteile (84 mg) lieferten mit Ausgangsmaterial verunreinigten Ester VIII, während mit Benzol-Äther (1:1) noch 34 mg reines Ausgangsmaterial (Smp. 141,5–142,5°) eluiert werden konnten. Das Hauptprodukt schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin bzw. Äther-Petroläther konstant bei 151,5–159°. Mit Tetranitromethan färbte sich die Substanz deutlich gelb. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,798 mg Subst. gaben 9,695 mg CO₂ und 2,976 mg H₂O
 $C_{23}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 69,66 H 8,77%

Wie aus der Analyse und der folgenden Reaktionsstufe hervorgeht, stellt die Substanz ein Gemisch von VIII und IX dar.

3β-Acetoxy-5-oxy-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (VII).

a) Durch Hydrierung von Δ^{14} -3β-Acetoxy-5-oxy-5-allo-17-iso-äthiocholen-säure-methylester (VIII).

69 mg des oben beschriebenen Gemisches von VIII und IX wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 30 mg vorhydriertem Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Stunde war die für die Hydrierung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Vom Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (74 mg) war amorph und wurde deshalb an 3 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther (4:1) wurden 29 mg des gesuchten Produktes VII eluiert. Aus Äther-Petroläther lieferte das Rohprodukt derbe Krystalle vom Smp. 87–88,5° unter Zersetzung (Krystallösungsmittel). Zur Analyse wurde eine Probe noch zweimal aus Hexan umkristallisiert (Smp. 85–88° u. Z.) und im Hochvakuum 2 Tage bei 20° getrocknet. Vor dem Verbrennen wurde die Substanz bei 100° im Vakuum geschmolzen.

$[\alpha]_D^{20} = +16,1^\circ$ (c = 0,385 in Chloroform)
 3,800 mg Subst. gaben 9,754 mg CO₂ und 3,096 mg H₂O
 $C_{23}H_{36}O_5$ Ber. C 70,37 H 9,25% Gef. C 70,05 H 9,12%

Mit Benzol-Äther (1:1) konnten 13 mg 3β-Acetoxy-5,14-dioxy-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (IX) eluiert werden, der durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

b) Durch Hydrierung von 3β-Acetoxy-5,6α-oxido-5,14-diallo-17-iso-äthiocholansäure-methylester (IV).

42 mg krystallisierter Oxido-ester IV wurden in 6 cm³ Eisessig gelöst, mit 10 mg Platinoxyd in 1 cm³ Eisessig versetzt und unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 16 Stunden betrug die Wasserstoffaufnahme 4,4 cm³ (ber. für Substanz + Katalysator: 4,39 cm³). Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Es resultierten 46 mg Rohprodukt, welches aus Hexan 20 mg Krystalle vom Smp. 81–84° lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben erhaltenen Präparat von VII lag bei 81–86°.

3β-Acetoxy-5,6α-oxido-5-allo-äthiocholansäure-methylester (XI).

7,80 g Δ^5 -3β-Acetoxy-äthiocholensäure-methylester (Smp. 152–154°), gelöst in 180 cm³ absolutem Äther, wurden mit 104 cm³ einer ätherischen Phtalmonopersäure-Lösung (4,17 mg 0/cm³; 30% Überschuss) über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Lösung wurde dann mehrmals unter Kühlung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse lieferte aus Essigester und dann aus Methanol umkristallisiert 2,62 g 3β-Acetoxy-5,6α-oxido-5-allo-äthiocholansäure-methylester (XI) vom Smp. 157,5–160°. Durch weiteres Umkristallisieren aus Essigester stieg der Smp. auf

161,5—163°. Zur Analyse wurde eine Probe über Nacht bei 95° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -24,5^\circ \text{ (c = 0,850 in Chloroform)}$$

3,668 mg Subst. gaben 9,457 mg CO₂ und 2,844 mg H₂O
 $C_{25}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,36 H 8,68%

3β-Acetoxy-5,6β-oxido-äthiocholansäure-methylester.

Die Mutterlaugen des oben beschriebenen α -Oxidoesters XI (5,03 g) wurden an 150 g Aluminiumoxyd (Akt. I—II) chromatographisch gereinigt. Aus den ersten Benzol-Faktionen liessen sich 0,06 g unveränderter Δ^5 -3 β -Acetoxy-äthiocholansäure-methylester gewinnen; die späteren Fraktionen lieferten 1,22 g Gemisch von Ausgangsmaterial und β -Oxido-ester, und mit Benzol-Äther konnten schliesslich noch 1,24 g 5,6 α -Oxido-ester XI abgetrennt werden. Gesamtausbeute an α -Oxido-ester XI: 3,86 g = 47,5%.

0,23 g des Gemisches von Ausgangsmaterial und β -Oxido-ester, die sich weder durch Umkristallisieren noch durch wiederholtes Chromatographieren trennen liessen, wurden mit einem Überschuss von Phtalmonopersäure nachoxydiert. Das Reaktionsgemisch, welches mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr zeigte, wurde an 7 g Aluminiumoxyd (Akt. I—II) erneut chromatographiert. Durch Elution mit Benzol konnten 0,12 g reiner 3 β -Acetoxy-5,6 β -oxido-äthiocholansäure-methylester gewonnen werden, der nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 132—133° schmolz. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Smp. 132—133,5°.

$$[\alpha]_D^{20} = +19,4^\circ \text{ (c = 0,845 in Chloroform)}$$

3,783 mg Subst. gaben 9,804 mg CO₂ und 2,950 mg H₂O
 $C_{25}H_{34}O_5$ Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,72 H 8,73%

3β-Acetoxy-5-oxy-5-allo-äthiocholansäure-methylester (X).

2,45 g 3 β -Acetoxy-5,6 α -oxido-5-allo-äthiocholansäure-methylester (XI) (Smp. 157,5—160°), gelöst in 20 cm³ Eisessig, wurden mit 250 mg Platinoxyd hydriert. Nach 28 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff (189 cm³) verbraucht. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,60 g, Nadeln vom Smp. 189—192°. Durch weiteres Umkristallisieren stieg der Smp. auf 202,5°. Das Analysenpräparat wurde bei 85° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = +28,3^\circ \text{ (c = 0,939 in Chloroform)}$$

3,704 mg Subst. gaben 9,542 mg CO₂ und 3,068 mg H₂O
 $C_{25}H_{36}O_5$ Ber. C 70,37 H 9,25% Gef. C 70,31 H 9,27%

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

Zusammenfassung.

Die künstliche Bereitung einer 3,5,14-Trioxy-ätiösäure (vgl. IX) der Steroid-Reihe wird beschrieben. Die sterischen Verhältnisse an den Asymmetriezentren 3,5,14 und 17 dieser Verbindung werden diskutiert. Ein Vergleich dieses partialsynthetischen Steroids mit bekannten Abbauprodukten aus Periplogenin und *allo*-Periplogenin bestätigt die heute für diese Aglykone angenommene Struktur.

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