

GERHARD QUINKERT, BERND WEGEMUND, FRIEDHELM HOMBURG und GERHARD CIMBOLLEK

Lichtinduzierte Reaktionen, I

Konstitution und Konfiguration der durch UV-Bestrahlung aus nichtkonjugierten Ketonen in wasserhaltigen Lösungen gebildeten nichtkonjugierten Carbonsäuren¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 5. August 1963)

Die Keto-steroiden IV, XI und XVI geben bei der UV-Bestrahlung ihrer wasserhaltigen Lösungen unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser primäre Carbonsäuren, deren Konstitution chemisch und spektroskopisch gesichert wurde. Die Konfiguration der aus 17-Keto-steroiden gebildeten Säuren wurde bestimmt. Der Neutralteil der Bestrahlungsprodukte enthält je nach der Natur der belichteten Ketone isomere Aldehyde und in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wechselnde Mengen der zugehörigen epimeren Alkohole.

Die mit dieser Mitteilung beginnende Reihe über lichtinduzierte Reaktionen dient der Erforschung bekannter und dem Auffinden neuer photochemischer Umsetzungen. Damit diese für synthetisch-präparative Probleme nutzbar werden können, ist eine genaue Kenntnis ihres strukturellen und sterischen Verlaufs sowie ihres Anwendungsbereiches erforderlich. Dieses Detailwissen ergibt sich am klarsten aus dem reaktionsmechanistischen Verständnis der betreffenden Umsetzung. Demzufolge wird die Frage nach dem genauen Ablauf der mit einer chemischen Reaktion verbundenen Strukturänderung in dieser Reihe zum leitenden Prinzip.

Unsere Untersuchungen gehen auf eine Reaktion zurück, die kurz nach der Jahrhundertwende von G. CIAMICIAN und P. SILBER^{3a)} erwähnt worden ist. Durch sogenannte „photochemische Hydrolyse“ wurden nichtkonjugierte Ketone⁴⁾, wie Aceton, Methyl-äthyl-keton, Cyclohexanon, Menthon u. a., bei der Sonnenbestrahlung wasserhaltiger Lösungen in Carbonsäuren übergeführt^{3a-d)}. Diese Reaktion ist kürzlich von D. ARIGONI, D. H. R. BARTON, C. DJERASSI und Mitarbb.⁵⁾ auf 3-Keto-triterpene übertragen worden; aus β -Amyron z. B. erhielten sie bei der Bestrahlung in Essigsäure das Dihydroprodukt der Nyctanthinsäure, deren Struktur von G. H.

¹⁾ Ein Teil der Ergebnisse wurde in einer Kurzzusammenfassung²⁾ erwähnt.

²⁾ G. QUINKERT, B. WEGEMUND und E. BLANKE, *Tetrahedron Letters* [London] **6**, 22 [1962].

³⁾ a) *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36**, 1582 [1903]; b) **40**, 2415 [1907]; c) **41**, 1071 [1908]; d) **41**, 1928 [1908]; e) **43**, 1340 [1910].

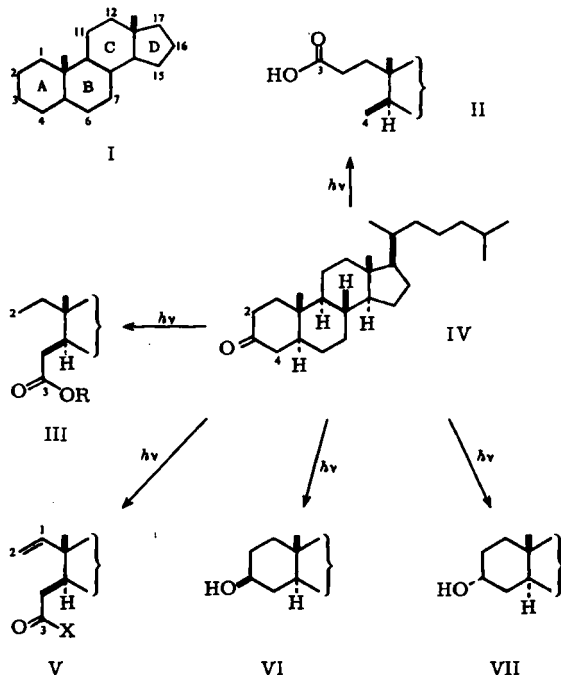
⁴⁾ Der Begriff „nichtkonjugierte Ketone“ umfaßt gesättigte und solche ungesättigten Ketone, deren ungesättigte Gruppierung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist.

⁵⁾ D. ARIGONI, D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI, C. DJERASSI, J. S. MILLS und R. E. WOLFF, *Proc. chem. Soc.* [London] **1959**, 306; *J. chem. Soc.* [London] **1960**, 1900.

WHITHAM ermittelt worden ist⁶⁾. F. ŠORM und Mitarbb.⁷⁾ berichteten über die photochemische Säurebildung beim Valeranon⁸⁾. Da die Entdecker der Reaktion aus manchen Ketonen keine Carbonsäure erhielten^{3e)}, sind offenbar konstitutionelle Voraussetzungen an das Gelingen der lichtinduzierten Spaltung geknüpft. Interessant sind die sterischen Probleme, die sich aus der Umwandlung benachbarter Asymmetriezentren ergeben, wenn diese von der C—C-Spaltung betroffen werden.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich auf nichtkonjugierte Steroidketone, deren Carbonylgruppe sich an einem der elf Ring-Kohlenstoffatome (siehe Numerierung in I) befinden. Da die Steroide intensiv durchforscht sind, hat man den Vorteil, daß Umwandlungsprodukte leichter erkannt und zum Vergleich meist auf anderem Wege hergestellt werden können.

Die durch UV-Bestrahlung bewirkte Spaltung einer C—C-Bindung⁹⁾ kann bei einem 3-Keto-steroid (z. B. IV) zwischen C-2 und C-3 oder bzw. und zwischen C-3 und C-4 unter Bildung von III oder bzw. und II (R = H) erfolgen. Nach der Belichtung von 5 α -Cholestanon-(3) (IV) in Essigsäure unter Stickstoff werden zwei isomere Carbonsäuren A und B in etwa gleicher Menge isoliert. Ihre Konstitutionen gehen aus



⁶⁾ Proc. chem. Soc. [London] 1959, 271; J. chem. Soc. [London] 1960, 2016.

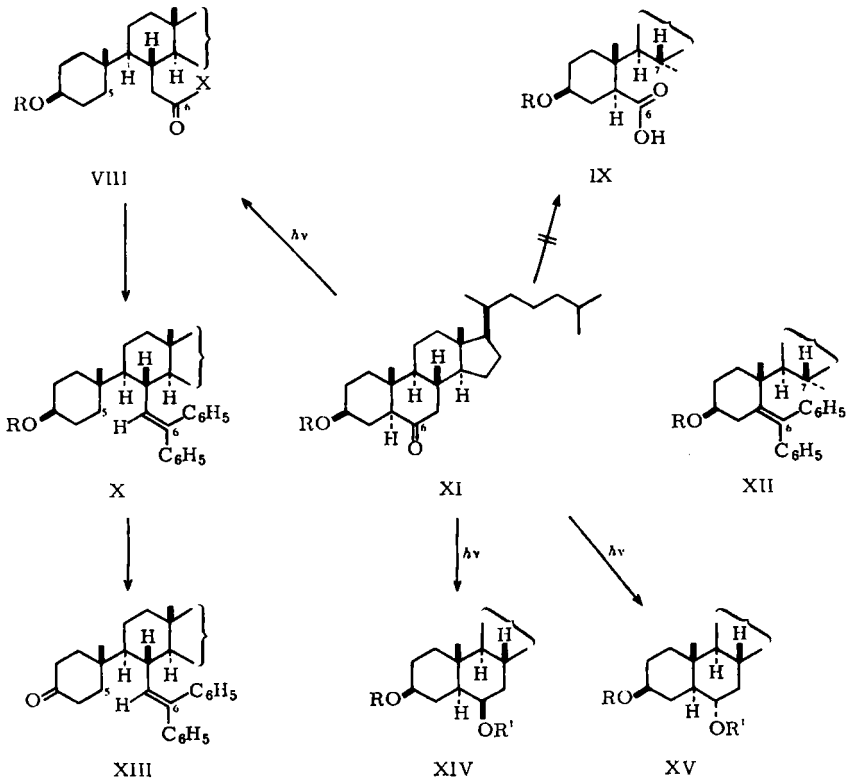
⁷⁾ J. KŘEPINSKY, M. ROMAŇUK, V. HEROUT und F. ŠORM, Tetrahedron Letters [London] 7, 9 [1960].

⁸⁾ J. KŘEPINSKY, M. ROMAŇUK, V. HEROUT und F. ŠORM, Tetrahedron Letters [London] 5, 169 [1962].

⁹⁾ W. A. WATERS, The Chemistry of Free Radicals, Clarendon Press, Oxford 1946; E. W. R. STEACIE, Atomic and Free Radical Reactions, 2nd Ed., Vol. I. u. II., Reinhold Publ. Corp., New York 1954.

folgender Beobachtung hervor: Man findet im Neutralanteil des bei der Bestrahlung von IV in Acetonitril erhaltenen Produkts neben den Alkoholen VI und VII den ungesättigten Aldehyd V ($X = H$)¹⁰, der wegen seiner Neigung zur Autoxydation als vorgereinigtes Rohprodukt mit Silberoxydhydrat zur entsprechenden Carbonsäure oxydiert wurde. Die Lage der Doppelbindung in V ($X = OH$) zwischen C-1 und C-2 und somit die Öffnung des Ringes A zwischen C-2 und C-3 ergibt sich aus den charakteristischen IR-Absorptionsbanden für eine Vinylgruppierung bei 1625 und 912/cm und den Signalen für drei Vinyl-Protonen im NMR-Spektrum zwischen $\tau = 5.3$ und 4.2 ppm. Bei der katalytischen Hydrierung von V ($X = OH$) entsteht die Säure B (Schmp. 159–161°); ihr kommt demnach die Konstitution III ($R = H$) zu, während II die Säure A (Schmp. 112–113°) wiedergibt.

Im Gegensatz zu einem 3-Keto-steroid, bei dem zwei dem Substitutionsgrad nach gleichwertige primäre Carbonsäuren auftreten, führt die photochemische Säurebildung bei einem 6-Keto-steroid (z. B. XI) entweder durch Öffnung des Ringes B zwischen



¹⁰) Die photochemische Bildung ungesättigter Aldehyde aus Ketonen ist bereits von G. CIAMICIAN und P. SILBER^{3b-e, 11)} beschrieben und kürzlich bestätigt worden¹²⁾.

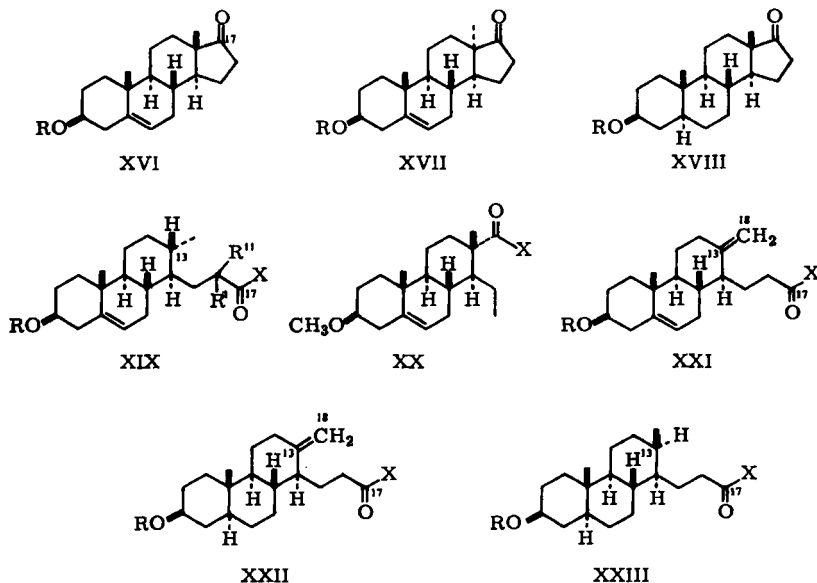
¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1510 [1909]; **46**, 3077 [1913].

¹²⁾ M. S. KHARASCH, J. KUDERNA und W. NUDENBERG, J. org. Chemistry **18**, 1225 [1953]; R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1546, 2601, 2604, 5541 [1959]; P. BLADON, W. MC MEEHIN und I. A. WILLIAMS, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 225.

C-5 und C-6 zu einer primären Carbonsäure (z. B. VIII, X = OH) oder bzw. und bei Spaltung der Ringbindung zwischen C-6 und C-7 zu einer sekundären Carbonsäure (z. B. IX). Bei der UV-Bestrahlung einer Essigsäurelösung von 5α -Cholestanol-(3 β)-on-(6)-acetat (XI; R = COCH₃) und nachfolgender Hydrolyse des sauren Rohprodukts wird nur die primäre Carbonsäure VIII (R = H; X = OH) isoliert. Im Neutralteil des in Dioxanlösung erhaltenen Bestrahlungsprodukts liegen wieder die epimeren Alkohole XIV (R = R' = H) und XV (R = R' = H) vor.

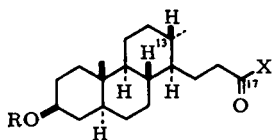
Die angenommene Konstitution VIII*) wird durch folgende Umsetzungen belegt: Bei der Einwirkung einer ätherischen Phenyllithiumlösung auf VIII (R = H; X = OCH₃) entsteht ein Alkohol, der zur Dehydratisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol behandelt wird. Das fast quantitativ gebildete kristalline Olefin zeigt im NMR-Spektrum ein Dublett bei $\tau = 4.20$ ppm, das einem Vinyl-Proton entspricht. Diese Eigenschaft ist nur mit X (R = H) vereinbar, nicht jedoch mit dem zu IX (R = H) gehörigen Olefin XII (R = H) mit tetrasubstituierter Doppelbindung. Durch Chromsäureoxydation von X (R = H) wurde das Keton XIII gewonnen.

Bei der photochemischen Ringöffnung eines 17-Keto-steroids (z. B. XVI) kann durch Spaltung der Bindung zwischen C-13 und C-17 eine primäre (z. B. XIX) oder bzw. und durch Öffnung zwischen C-17 und C-16 eine tertiäre Carbonsäure (z. B. XX) entstehen. In Übereinstimmung mit der Spaltung des 6-Keto-steroids XI wird bei der Bestrahlung von Androsten-(5)-ol-(3 β)-on-(17)-acetat (XVI; R = COCH₃), diesmal in wasserhaltigem Dioxan, nur die primäre Carbonsäure entsprechend XIX gebildet, deren Konstitution durch folgende Reaktionen belegt wird.

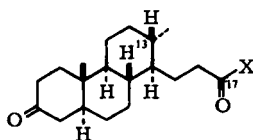


*) Zusatz b. d. Korr.: Konstitutionsformel VIII (R = H; X = OH) wurde ohne zwingende Beweisführung bereits von W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. 78, 4736 [1956], für ein saures Produkt beansprucht, dessen Eigenschaften mit denjenigen unserer Carbonsäure nicht übereinstimmen.

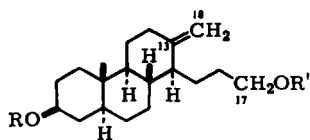
Der Methylester XIX ($R = \text{COCH}_3$; $R' = R'' = \text{H}$; $X = \text{OCH}_3$) läßt sich unter milden Bedingungen quantitativ zur Säure XIX ($R = R' = R'' = \text{H}$; $X = \text{OH}$) verseifen. Das durch Einwirkung von Phenyllithium auf XIX ($R = \text{CH}_3$; $R'R'' = \text{H}$; $X = \text{OH}$) zugängliche Phenylketon XIX ($R = \text{CH}_3$; $R' = R'' = \text{H}$; $X = \text{C}_6\text{H}_5$)¹³ erlaubt den basenkatalysierten Austausch von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Deuteriumatome zu XIX ($R = \text{CH}_3$; $R' = R'' = \text{D}$; $X = \text{C}_6\text{H}_5$). Dieses Verhalten



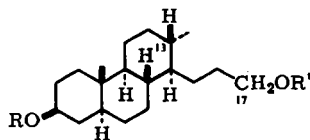
XXIV



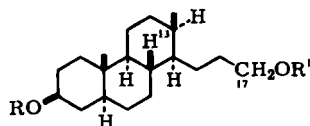
XXV



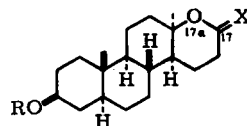
XXVI



XXVII



XXVIII



XXIX

stimmt nur mit der Konstitution einer primären Carbonsäure und des zugehörigen Phenylketons überein, nicht jedoch mit den tertiären Verbindungen XX ($X = \text{OH}$) bzw. XX ($X = \text{C}_6\text{H}_5$).

Die erwähnten Literaturbeispiele^{3b-d, 5} photochemischer Umwandlungen α -alkylierter nichtkonjugierter Ketone in die entsprechenden Carbonsäuren zeigen eine Konstitutionsspezifität, die auch bei den Steroidketonen IV, XI und XVI auffällt. Letztere unterscheiden sich vor allem durch den verschiedenartigen Alkylsubstitutionsgrad der zur Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatome. Bei IV sind diese unsubstituiert, und ihre Bindungen zu C-3 für die lichtinduzierte Ringspaltung gleichwertig,

¹³ Im Gegensatz zu VIII ($R = \text{CH}_3$; $X = \text{OH}$) gelingt bei XIX ($R = \text{CH}_3$; $R' = R'' = \text{H}$; $X = \text{OH}$) die Darstellung des zugehörigen Phenylketons durch Einwirkung von Phenyllithium¹⁴ in befriedigender Ausbeute. Wir führen das Ausbleiben der Keton-Bildung bei VIII ($R = \text{CH}_3$; $X = \text{OH}$) auf den hohen Verzweigungsgrad in β - und γ -Stellung zur Carbonylgruppe zurück; im wesentlichen wird Ausgangs-Säure zurückgewonnen. Unter energischen Bedingungen, die weniger selektiv sind, wächst die Menge des Neutralprodukts, in diesem aber der alkoholische Anteil (vgl. Versuchsteil).

¹⁴ H. GILMAN und P. R. VAN ESS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1258 [1933]; z. B. auch D. J. CRAM, A. LANGEMANN, J. ALLINGER und K. R. KOPECKY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5740 [1959].

daher entstehen gleiche Mengen der Säuren II und III. XI hat an dem zur Carbonylgruppe α -ständigen Ring-Kohlenstoffatom 5 nur noch ein, XVI dagegen am C-Atom 13 überhaupt kein Wasserstoffatom mehr. In beiden Fällen erfolgt die Ringöffnung zum höher substituierten Kohlenstoffatom hin.

Die Natur der Verknüpfung der Ringe C/D bei XVI ist dabei ohne Bedeutung. Das an C-13 epimere Keton XVII¹⁵⁾, das durch die rasch erfolgende (s. Versuchsteil) reversible¹⁶⁾ Photoepimerisierung¹⁷⁾ aus XVI zugänglich ist, ergibt bei der Lichteinwirkung die gleiche primäre Carbonsäure XIX ($R=R'=R''=H$; $X=OH$), wie sie aus XVI isoliert wird. Die Bestrahlung der beiden 13β - und 13α -17-Keto-sterioide XVI und XVII verläuft demnach nicht nur konstitutionsspezifisch, sondern es erfolgt darüber hinaus stereoselektiv die Ausbildung nur einer der beiden an C-13 epimeren Carbonsäuren.

Die Konfigurationsermittlung an diesem Kohlenstoffatom geschieht in folgender Weise: Wird die Bestrahlung von XVI ($R=COCH_3$) in benzolischer Lösung unter Durchleiten von Sauerstoff vorgenommen, so entsteht nach Alkalihydrolyse des Rohprodukts außer XIX ($R=R'=R''=H$; $X=OH$) eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Carbonsäure XXI ($R=H$; $X=OH$)¹⁸⁾; ihr IR-Spektrum weist die für die exocyclische Methylengruppe charakteristischen Absorptionsbanden bei 1640 und 890/cm auf. Die Säure XXI ($R=H$; $X=OH$) ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden²⁰⁾.

Bei der katalytischen Hydrierung unserer Säure XXI ($R=H$; $X=OH$) entsteht das ebenfalls bekannte Tetrahydro-Produkt XXIII ($R=H$; $X=OH$)^{20, 21)}, das mit einem authentischen Präparat übereinstimmt. Diese Verbindung ist isomer, aber nicht identisch, mit der Säure XXIV ($R=H$; $X=OH$), die durch Bestrahlung einer wasserhaltigen Dioxanlösung von XVIII ($R=COCH_3$) und anschließende Alkalihydrolyse des sauren Rohprodukts oder durch katalytische Hydrierung von XIX ($R=R'=R''=H$; $X=OH$) gewonnen wird.

Andererseits erhält man aus XVIII ($R=H$) durch Belichten in Gegenwart von Sauerstoff die ungesättigte Carbonsäure XXII ($R=H$; $X=OH$), die bei der katalytischen Hydrierung in XXIII ($R=H$; $X=OH$) übergeht. Da aus XVIII sowohl XXIII ($R=H$; $X=OH$) wie XXIV ($R=H$; $X=OH$) zugänglich sind, können sich diese Carbonsäuren nur durch die sterische Anordnung an C-13 unterscheiden; die Zirkulardichroismus-Kurve von XXV ($X=OH$), dem Chrom(VI)-oxyd-Reaktionsprodukt aus XXIV ($R=H$; $X=OH$), spricht ebenfalls für die 5α -Konfiguration (s. Versuchsteil).

15) J. P. L. BOTS, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 1010 [1958].

16) H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, *Helv. chim. Acta* **45**, 385 [1962].

17) A. BUTENANDT und A. WOLFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 1121 [1939]; weitere Publikationen zur Photoepimerisierung: A. BUTENANDT und Mitarbb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1940–1944.

18) Zur photochemischen Autoxydation nichtkonjugierter Ketone s. l. c. 19).

19) G. QUINKERT und H.-G. HEINE, *Tetrahedron Letters* [London] **24**, 1659 [1963].

20) R. ANLIKER, M. MÜLLER, J. WOHLFAHRT und H. HEUSSER, *Helv. chim. Acta* **38**, 1404 [1958].

21) Der freundlichen Vermittlung von Herrn Prof. Dr. A. ESCHENMOSER verdanken wir eine von Herrn Dr. R. ANLIKER zur Verfügung gestellte Vergleichsprobe.

Es ist sicherlich vernünftig, für die Bildung des Hydrierungsproduktes XXIII ($R = H; X = OH$) aus XXI ($R = H; X = OH$) und XXII ($R = H; X = OH$) einen bevorzugten Angriff des Katalysators von der weniger behinderten α -Seite der Molekel her anzunehmen. Dann sollte XXIII die β - und XXIV die α -Konfiguration der Methylgruppe an C-13 zukommen. Diese Zuordnung läßt sich erhärten, falls es bei XXI ($R = H; X = OH$) bzw. XXII ($R = H; X = OH$) gelingt, die exocyclische Doppelbindung am Ring C in eine α -konfigurierte, äquatorial orientierte Methylgruppe umzuwandeln. Durch die Untersuchung von E. J. COREY und E. W. CANTRALL²²⁾ liegt in der Reduktion mit Hilfe von Lithium/Äthylendiamin eine derartige, zum stabileren Epimeren führende Umwandlungsmöglichkeit vor.

Die Anwendung dieser Reduktionsmethode auf den Bis-tetrahydropyranyl-äther von XXVI ($R = R' = H$)²³⁾ führt nach Entfernung der Schutzgruppen zu einem Diol, das in allen Eigenschaften mit dem Lithiumalanat-Reduktionsprodukt XXVII ($R = R' = H$) aus der auf photochemischem Wege erzielten Säure XXIV ($R = H; X = OH$) übereinstimmt und sich von dem Lithiumalanat-Reduktionsprodukt XXVIII ($R = R' = H$) aus XXIII ($R = H; X = OH$) unterscheidet.

Die photochemische Umwandlung nichtkonjugierter Ketone in die zugehörigen Carbonsäuren wird durch das im Gebiet von 290 m μ absorbierte Licht bewirkt. Von den verschiedenen Lichtquellen eignen sich Quecksilber-Hochdruckbrenner am besten. Obwohl Duranglas für die Umsetzungen geeignet ist, haben wir Quarzgefäße, der geringeren Eigenabsorption wegen, verwendet. Die Ausbeuten der photochemisch erzeugten Säuren bewegen sich zwischen 10 und 55% und sind von Bestrahlungsbedingungen und der Natur des verwendeten Lösungsmittels abhängig (s. Versuchsteil).

Wie die Untersuchung der aus IV und XI erhältlichen Neutralteile zeigt, treten bei der Bestrahlung gelöster Ketone in einer Stickstoffatmosphäre außer den Säuren auch Alkohole als photochemische Reduktionsprodukte auf. Aus IV entstehen die C-3-Epimeren VI und VII, aus XI die C-6-epimeren Hydroxy-Verbindungen XIV ($R = R' = H$) und XV ($R = R' = H$). Derartige photochemische Keton-Reduktionen sind seit langem bekannt²⁷⁾; ihre Bildung ist nicht stereoselektiv und wächst mit der Tendenz des Solvens, als Wasserstoffdonator zu fungieren.

Wie bei der Bestrahlung von IV erwähnt und bereits von G. CIAMICIAN und P. SILBER^{3b--e, 11)} an einer Reihe von Beispielen gefunden, ist die lichtinduzierte Um-

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 1745 [1959].

²³⁾ Bei der Darstellung des Bis-tetrahydropyranyl-äthers XXVI ($R = R' = C_5H_9O$) tritt als Nebenprodukt das Cyclo-Isomere XXIX ($R = H; X = 2H$) des offenkettigen Diols XXVI ($R = R' = H$) auf. Die Konstitution und Konfiguration gehen aus der Darstellung durch Einwirkung von Lithiumalanat in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat²⁴⁾ auf 17-Oxo-17a-oxa-D-homo-5 α .13 α -androstanol-(3 β) (XXIX; $R = H; X = O$)²⁵⁾ hervor.

²⁴⁾ G. R. PETTIT und T. R. KASTURI, J. org. Chemistry **26**, 4557 [1961]; G. R. PETTIT, B. GREEN, T. R. KASTURI und U. R. GHATAK, Tetrahedron [London] **18**, 953 [1962], dort weitere Literaturstellen.

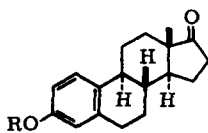
²⁵⁾ Darstellung und Struktur von XXIX ($R = H; X = O$)²⁶⁾.

²⁶⁾ G. QUINKERT und H. ZEUGNER, in Vorber.

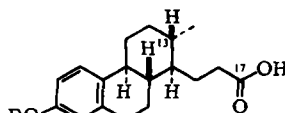
²⁷⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1280 [1911]; G. O. SCHENCK, Angew. Chem. **69**, 579 [1957]; A. Schönberg, Präparative Organische Photochemie, S. 109, Springer-Verlag, Berlin 1958; P. D. MAYO, in Advances in Organic Chemistry, Vol. II, S. 372, New York 1960; W. G. MOORE, G. S. HAMMOND und R. P. FOSS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2789 [1961]; G. S. HAMMOND, W. P. BAKER und W. M. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2795 [1961].

wandlung cyclischer Ketone in offenkettige Carbonsäuren häufig mit dem Auftreten ungesättigter, offenkettiger Aldehyde verknüpft, die mit den belichteten Ketonen isomer sind.

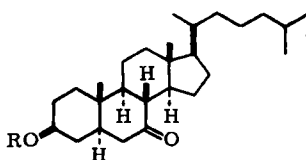
Die hier beschriebenen Untersuchungen bestärken den Eindruck, den das Literaturstudium hervorruft: Bei der photochemischen Säurebildung aus nichtkonjugierten Ketonen handelt es sich offenbar um eine allgemein anwendbare Umsetzung. Außer den ausführlich beschriebenen Beispielen haben wir Östratrien-(1.3.5(10))-ol-(3)-on-(17) (XXX; R = H) und den zugehörigen Methyläther XXX (R = CH₃) sowie 5 α -Cholestanol-(3 β)-on-(7)-acetat (XXXII; R = COCH₃) und Hecogenin (XXXIV) in die zugehörigen Carbonsäuren übergeführt, deren Konstitution aus Gründen der Analogie durch die Formeln XXXI, XXXIII und XXXV wiedergegeben werden.



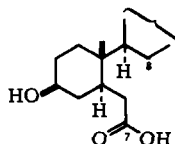
XXX



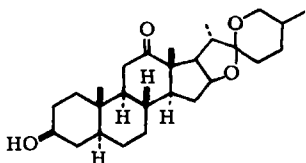
XXXI



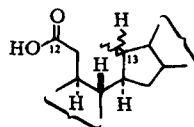
XXXII



XXXIII



XXXIV



XXXV

Die Anwesenheit alkoholischer und phenolischer Hydroxygruppen im freien oder im geschützten Zustand sowie von Doppelbindungen, die mit der Ketogruppe nicht in Konjugation stehen, stellen keine Behinderung der Reaktion dar (s. Versuchsteil).

Tatsächlich findet man aber für diese Umsetzung Begrenzungen, die nach den bislang aufgeführten experimentellen Fakten zunächst unerwartet sind. Diese besonders interessanten Fälle werden in der II. Mitteilung²⁸⁾ dieser Reihe erwähnt werden und finden eine plausible Erklärung durch die dort entwickelte, experimentell erhärtete reaktionsmechanistische Deutung der photochemischen Säurebildung.

²⁸⁾ G. QUINKERT, E. BLANKE und F. HOMBURG, Chem. Ber., in Vorber.

Herrn Professor Dr. H. H. INHOFFEN danken wir herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten; der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Der eine von uns (G. Qu.) hat während der Durchführung der hier mitgeteilten Untersuchungen die generöse Unterstützung durch das KARL-WINNACKER-STIPENDIUM erfahren. — Den FARBERWERKEN HOECHST AG sowie der SCHERING AG verdanken wir die Mehrzahl, den Herren Prof. Dr. D. H. R. BARTON, F. R. S. und Dr. A. ESCHENMOSER die speziell angezeigten Steroid-Präparate. — Die NMR-Spektren wurden freundlicherweise von den Herren Dipl.-Chem. Gerhard BUHR und Eberhard RITTER, die Werte des Zirkulardichroismus von Herrn cand. chem. Klaus SCHULZE gemessen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Experimentelle Vorbemerkungen

Allgemeines: Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, galten folgende allgemeine experimentelle Bedingungen: Schmpp. wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop, Misch-Schmpp. gleichzeitig mit den Schmpp. der Einzelkomponenten im Paraffinbad bestimmt; UV-Spektren wurden in 95-proz. Äthanol mit DK 1- bzw. DK 2-Spektrophotometern von Beckman, IR-Spektren in CCl_4 mit den Spektrographen IR 5 von Beckman bzw. Modell 221 von Perkin-Elmer gemessen. NMR-Spektren wurden in CCl_4 mit einem Varian-Spektrographen, Modell A-60, ermittelt. Die Lage der Signale ist in τ -Werten (ppm) unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard ($\tau = 10.00$) angegeben. Die spezif. Drehungen wurden in CHCl_3 in einem Rohr von 0.5 dm Länge mit Hilfe des lichtelektrischen Polarimeters von Zeiss gemessen; und zwar bei den Wellenlängen $\lambda = 364, 405, 546$ und $578 \mu\mu$. Die Ermittlung der spezif. Drehung für $\lambda = 589 \mu\mu$ geschah durch Extrapolation. Messungen des Zirkulardichroismus wurden in Dioxan mit dem Dichrographen Modell JO 1 der Firma Jouan, Paris, vorgenommen und als molekulare Eliptizität Θ ausgedrückt. Zur Säulenchromatographie wurde nach bekanntem Verfahren²⁹⁾ aufbereitetes neutrales Kieselgel benutzt, das durch 6stdg. Trocknen bei 140° aktiviert worden war. Zur Dünnschichtchromatographie (DSC) kam Kieselgel G nach STAHL der Firma E. Merck AG, Darmstadt, zur Verwendung. Die bestrichenen Platten wurden 45 Min. bei 130° aktiviert. Als Sprühreagenz diente eine 20-proz. Lösung von Antimon(V)-chlorid in CCl_4 . Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Gerät GC der Fa. Beckman an einer Polyäthylen/Ucon 50 HB 2000-Kolonne vorgenommen.

Mikroanalysen wurden von Herrn A. BERNHARDT, Mülheim (Ruhr), Deuteriumbestimmungen von Herrn J. NEMETH, Ill., USA, ausgeführt.

Beschreibung der Bestrahlungsapparaturen. Methode a): Als Lichtquelle wurde die wassergekühlte Xenon-Hochdrucklampe XBF 6000 mit UV-durchlässigem Außenmantel der Firma Osram GmbH, Berlin, verwendet. Ein in seinem äußeren Teil ebenfalls wassergekühltes Quarzringmantelgefäß mit einem Füllvolumen von 620 ccm diente als Bestrahlungsgefäß.

Methode b): Als Lichtquelle diente der Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau. Die Bestrahlungen wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Schliffquarzkolben bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels vorgenommen. Vor Beginn der Umsetzung wurde das Reaktionsgefäß mehrfach nacheinander evakuiert und mit trockenem und von Sauerstoffresten befreitem Stickstoff belüftet. Während der Reaktion erlaubte ein Quecksilberverschluss den Austritt evtl. gebildeter gasförmiger Produkte und verhinderte den Zutritt von Luft.

²⁹⁾ H. BROCKMANN und H. MUXFELDT, Chem. Ber. **89**, 1393 [1956].

Methode c): Als Lichtquelle diente die Quecksilberhochdruck-Tauchlampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, umgeben mit einem UV-durchlässigen Kühlmantel, der vom Leitungswasser oder einer umgepumpten Filterlösung durchströmt wurde. Als Reaktionsgefäße wurden unten zugeschmolzene Glaszylinder mit Füllvolumina zwischen 100 und 350 ccm verwendet. Den Einbau der Lampe ermöglichte ein Schliff NS 34. Zwei mit jeweils einer Schliffhülse NS 14.5 versehene seitliche Stützen ermöglichten den Anbau eines Dimroth-Kühlers sowie die Messung der Temperatur bzw. die Entnahme von Proben. Während der Bestrahlung wurde die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. Zur Erfassung der bei der Bestrahlung entwickelten Gasmenge wurde das obere Ende des Dimroth-Kühlers mit einem Trockenrohr und dieses mit einer wassergekühlten Gasbürette in der Anordnung von W. M. SCHUBERT³⁰⁾ verbunden.

Bei den gasvolumetrisch verfolgten Bestrahlungen wurden jeweils 2 mMol der betr. Verbindung in 150 ccm Lösungsmittel eingesetzt. Vor Beginn der Belichtung wurden die Lösungen 10 Min. mit Stickstoff gespült. Die Berechnung der prozentualen Ausb. an gebildetem Gas erfolgte unter Zugrundelegen der mittleren Temperatur des Kühlwassers und des umgebenden Raumes. Als äußerer Druck wurden 760 Torr angenommen.

Bei den IR-spektroskopisch verfolgten Bestrahlungen wurden jeweils 2 mMol der betr. Verbindung in 150 ccm durch azeotrope Destillation von Wasser befreitem Benzol gelöst. Vor Beginn der Belichtung wurde 10 Min. feuchtigkeits- und sauerstofffreier Stickstoff durchgeleitet. Die entnommenen Proben waren so bemessen, daß sie etwa 30 mg Substanz enthielten. Nach schonender Entfernung des Benzols wurden in 1.0-mm- und 0.1-mm-Küvetten IR-Spektren von 10-proz. CHCl_3 - oder CCl_4 -Lösungen gemessen.

Methode d): Ganz analog wie bei Methode c), nur daß Glaszylinder als Reaktionsgefäße benutzt wurden, in deren Boden durch eine Glasritze ein Schutzgas bzw. Sauerstoff eingeleitet wurde, was für intensive Durchmischung der bestrahlten Lösung sorgte.

Methode e): Eine UV-durchlässige Westinghouse Sun Lamp (40 W) wurde mit einem an den beiden Enden verschlossenen Glasmantel von 5.8 cm Durchmesser umgeben. Zwei seitlich angebrachte Stützen erlaubten unter Überbrückung eine Kreislaufführung. Für die Durchmischung der bestrahlten Lösung sorgte eine KPG-Umlaufpumpe. Das Gesamtfüllvolumen betrug 1.2 l.

Methode f): Ein zylinderförmiges Quarzgefäß mit einem Füllvolumen von 200 ccm war an dem einen Ende rundgeschmolzen und am anderen mit einem Einfüllstutzen versehen, der an seinem Ende einen Schliff NS 14.5 besaß. Das mit Substanz beschickte Quarzgefäß wurde in einem Hochvak.-System durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Sodann erfolgte i. Vak. das Überdestillieren der verwendeten Lösungsmittel zunächst in speziell dafür vorgesehene Vorlagen und aus diesen dann in das Reaktionsgefäß. Anschließend wurde das mit der Reaktionslösung beschickte Quarzgefäß i. Hochvak. abgeschmolzen. Die so erhaltene Quarzwalze wurde in einer Entfernung von 5 cm vom Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, unter ständigem, langsamem Rotieren bestrahlt.

Methode g): Eine an Polystyrol wie an der zu untersuchenden Verbindung ca. 15-proz. benzolische Lösung wurde zu einem Film ausgegossen, der nach Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte und etwa 0.07 mm stark war. Er wurde in einen Küvettenhalter für KBr-Preßlinge gebracht und unter Kühlung durch ein Kaltluftgebläse im seitlichen Abstand von 5 cm von der Quecksilber-Hochdrucklampe Q 700 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt.

³⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 2639 [1949].

Lösungsmittel: Es wurden Eisessig, Dioxan und Acetonitril mit Wasser vermischt sowie Äthanol ohne Wasserzusatz verwendet; im letzteren Fall wurde vor der Abtrennung der Säuren eine alkalische Hydrolyse durchgeführt. Obwohl sich Acetonitril nicht zur unerwünschten lichtinduzierten Keton-Reduktion eignet, tritt es wegen seines relativ geringen Lösungsvermögens der verwendeten Steroid-ketone und insbesondere der resultierenden sauren Bestrahlungsprodukte zurück. Vom präparativen Standpunkt aus haben sich Essigsäure- und Äthanol-lösungen besonders bewährt.

Aufarbeitung der Bestrahlungsansätze. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Durch Extraktion der äther. Lösung mit Claisen-Alkali erfolgte die Abtrennung der sauren Bestandteile. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden vorsichtig mit wäbr. 4*n* HCl angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherextrakte dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das saure Produkt normalerweise an Kieselgel chromatographiert. Die nach Abtrennung der Säuren isolierten Neutralprodukte wurden ebenfalls durch Säulenchromatographie weiter aufgetrennt. Enthielt die belichtete Substanz eine Estergruppierung, so wurde das vom Lösungsmittel i. Vak. befreite Bestrahlungsprodukt in 5-proz. methanolischem Kaliumhydroxyd gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Konzentrieren der Reaktionslösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt und die Auftrennung in saure und neutrale Produkte vorgenommen, wie oben beschrieben.

Photochemische Untersuchungen am 3-Keto-cholestan

2.3-Seco-5 α -cholestansäure-(3) (III; R = H) und 3.4-Seco-5 α -cholestansäure-(3) (II): Eine Lösung von 17 g 5 α -Cholestanon-(3) (IV) in 450 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser wurde nach Methode b) 100 Stdn. bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 8,9 g saures und 8,1 g neutrales Reaktionsprodukt erhalten. Der saure Anteil wurde mit Benzol an 550 g Kieselgel chromatographiert.

Fraktion	Beschaffenheit	Subst.-Menge in mg	Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton
1.	gelbes Öl	416	—
2.	gelbl. Kristalle	340	109—111°
3.	gelbl. Kristalle	283	109—111°
4.	gelbl. Kristalle	500	109—113°
5.	gelbl. Kristalle	639	112—113°
6.	gelbl. Kristalle	711	123—130°
7.	gelbl. Kristalle	440	150—160°
8.	gelbl. Kristalle	290	158—161°
9.	gelbl. Kristalle	820	158—161°
10.	gelbl. Kristalle	396	120—158°
11.	gelbes Öl	150	—
12.	gelbes Öl	900	—
13.	braunes Öl	3100	—

Die Fraktionen 12 und 13 wurden mit Chloroform bzw. Aceton eluiert. Sämtliche Fraktionen wiesen bei der IR-spektroskopischen Untersuchung die für Carbonsäuren charakteristischen Absorptionen zwischen 3400 und 2500 und bei 1710/cm auf; die Fraktionen 2—5 ließen sich im „Fingerprint-Gebiet“ von den Fraktionen 7—9 unterscheiden. Bei der Untersuchung in

der DSC (Laufmittel: Toluol/Eisessig/Wasser = 5 : 5 : 1, obere Phase) zeigten die Fraktionen 2–11 nur einen einzigen Fleck, der in den Fraktionen 1, 12 und 13 nicht zu erkennen war. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Aceton und mehrstdg. Trocknen i. Hochvak. bei 100° zeigte eine der Fraktion 2 entnommene Substanzprobe (Säure A) folgende Daten: Schmp. 112–113°; ν_{\max} (in CCl_4): 3400–2500, 1705/cm (Hydroxyl- und Carbonyl-Absorption von CO_2H); spezif. Drehung ($c = 2.8$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+25	+19	+16	+10	+8.4	+7.9°

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 O 7.91 Gef. C 80.60 H 11.74 O 7.99

Bei einer der Fraktion 9 entnommenen Substanzprobe (Säure B) wurden nach Umkristallisieren aus Aceton und Trocknen bei 130° i. Hochvak. folgende Werte gemessen: Schmp. 159 bis 161°; ν_{\max} 3500–2500, 1705/cm (Hydroxyl- und Carbonyl-Absorption von CO_2H); spezif. Drehung ($c = 1.9$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+41	+31	+26	+15	+13	+12°

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 O 7.91 Gef. C 80.60 H 11.69 O 7.96

Der mit *Diazomethan* aus der Fraktion 9 erhaltene *Methylester III* ($\text{R} = \text{CH}_3$) schmilzt nach Umkristallisieren aus Äther bei 61°; charakteristische IR-Bande: 1735/cm (Methylester).

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (418.7) Ber. C 80.32 H 12.04 O 7.64 Gef. C 80.45 H 11.73 O 7.91

Die Fraktionen 6 und 7 (1.15 g) wurden nochmals mit Benzol an Kieselgel chromatographiert und gaben: 473 mg Säure A, Schmp. 109–113°; 189 mg Säuren A und B, Schmp. 128–135°; 593 mg Säure B, Schmp. 158–161°.

Die kristallin erhaltenen Säurefraktionen (4.57 g = 26%) enthielten 2.24 g Säure A und 2.25 g Säure B. Durch katalyt. Hydrierung von 2.3-Seco-5 α -cholesten-(1)-säure-(3) (V; X = OH) (s. unten) konnte gezeigt werden, daß es sich bei *Säure B* um *III* ($\text{R} = \text{H}$) handelt.

Der Neutralteil des Bestrahlungsprodukts wurde an 500 g Kieselgel chromatographiert; das erste Kristallisat (1.3 g) hat ν_{\max} 1700/cm (6-Ring-Keton) und die spezif. Drehung ($c = 2.2$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+211	+130	+99	+51	+44	+41°

Nach Schmp. und Misch-Schmp. (130°) ist es mit dem Ausgangsmaterial IV identisch.

Die nächste Fraktion (1.8 g) besaß folgende Eigenschaften: ν_{\max} 3690/cm (OH) (CHCl_3); spezif. Drehung ($c = 1.9$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+66	+51	+42	+25	+22	+21°

Nach Umkristallisieren aus Äther wurde durch DSC, Schmp. und Misch-Schmp. (182°) die Identität mit 5 α -Cholestanol-(3 α) (VII) festgestellt; Lit.³¹⁾: Schmp. 182°; $[\alpha]_{589}^{\text{D}}: +26^\circ$.

Die dritte Fraktion (1.7 g) konnte nach Umkristallisieren aus Äther als 5 α -Cholestanol-(3 β) (VI) erkannt werden; Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Präparat: 141°; spezif. Drehung ($c = 2.4$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+71	+55	+46	+27	+24	+23°

Lit.³¹⁾: Schmp. 142–143°; $[\alpha]_{589}^{\text{D}}: +23^\circ$.

³¹⁾ R. P. LINSTEAD, J. Amer. chem. Soc. 62, 1766 [1940].

2.3-Seco-5 α -cholesten-(1)-säure-(3) (V; X = OH): Acht Ansätze zu jeweils 4 g IV in 500 ccm Acetonitril wurden 24 Stdn. nach Methode b) bestrahlt. Aus den vereinigten Reaktionslösungen blieb nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ein gelbes Öl zurück, das, in möglichst wenig Petroläther gelöst, auf eine Kieselgelsäule (750 g) aufgetragen wurde: Als Eluierungsmittel diente Petroläther/Benzol (3 : 2). Nach einem in geringer Menge auftretenden öligen Produkt erschien eine Fraktion (7.9 g) mit v_{\max} 2690 und 1715 (–CHO), 1625 und 908/cm (–CH=CH₂), die – wie die DSC zeigte – neben dem Aldehyd noch schneller wandernde Substanzen enthielt. Dieses Produkt wurde in 200 ccm Äthanol und 70 ccm Tetrahydrofuran gelöst, mit 250 ccm 40-proz. wäbr. Natriumhydrogensulfatlösung geschüttelt und über Nacht bei 0° gehalten. Das abgeschiedene Material wurde abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und in 200 ccm konz. wäbr. Natriumcarbonatlösung 10 Min. auf 60° erwärmt. Man extrahierte mit Äther, wusch mit Wasser und erhielt aus der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung 1.55 g eines farbloses Öls, das nach mehreren Stdn. durchkristallisierte; der Schmp. lag zwischen 56 und 66°. Wegen der großen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln gelang eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht. Die DSC ließ keine Verunreinigung erkennen; v_{\max} 2690 und 1720 (–CHO), 1625 und 912/cm (–CH=CH₂); τ = 4.3–5.3 (Multiplet; 3 Vinylprotonen), 0.31 ppm (Proton der Aldehydgruppe).

Zu einer frisch bereiteten Aufschlammung von Silberoxydhydrat (aus 1.8 g Silbernitrat und 17 ccm 10-proz. wäbr. Natriumhydroxydlösung) wurde unter Rühren eine Lösung des Rohaldehyds (1.55 g) in 17 ccm Dioxan zugetropft und das Reaktionsgemisch 6 Stdn. bei 50° gerührt. Anschließend wurde vom Niederschlag abfiltriert und die wäbr.-alkalische Lösung mit Äther ausgezogen, um Neutralstoffe (238 mg) zu entfernen.

Die alkalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, der abfiltrierte Rückstand mit verd. Schwefelsäure digeriert und beide Phasen mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat geklärten Ätherlösung hinterblieben 896 mg eines gelblichen, kristallinen Produkts. Durch Umkristallisieren aus Aceton konnten 627 mg gewonnen werden; bei der Untersuchung in der DSC (Laufmittel: Eisessig/Toluol/Wasser = 5 : 5 : 1, obere Phase) war die erhaltene ungesättigte Säure von den gesättigten Säuren II und III (R = H) in ihrer Laufgeschwindigkeit nicht, wohl aber in ihrer Färbung nach dem Besprühen zu unterscheiden. Schmp. 158–160°; v_{\max} 3400–2500, 1709 (CO₂H), 1630 und 913/cm (–CH=CH₂); τ = 4.2–5.3 (Multiplet; 3 Vinylprotonen); spezif. Drehung (c = 5.9):

λ	405	436	546	578	589 μ
α	+8	+7	+3.8	+3.4	+3.2°

C₂₇H₄₆O₂ (402.6) Ber. C 80.54 H 11.52 O 7.95 Gef. C 80.39 H 11.16 O 8.27

Katalyt. Hydrierung von V (X = OH): Eine Lösung von 200 mg V (X = OH) in 50 ccm Eisessig nahm nach Zusatz von 22 mg Platinoxid innerhalb von 30 Min. insgesamt 16.4 ccm Wasserstoff auf. Der in einem Vorversuch ermittelte Verbrauch der eingesetzten Katalysatormenge betrug 5.4 ccm; die von der Substanz aufgenommene Menge von 11 ccm entspricht der Absättigung einer Doppelbindung. Nach Abfiltrieren des Katalysators, Auswaschen mit wenig Eisessig und Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein kristallines Produkt, das aus Aceton umkristallisiert und bei 130° i. Hochvak. getrocknet wurde (162 mg). Die Säure ist nach Mischschmp. (159–161°) und IR-Spektrum mit der Säure B (III; R = H) identisch.

C₂₇H₄₈O₂ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 O 7.91 Gef. C 80.01 H 12.03 O 7.91

Vergleichende UV-Bestrahlung von IV in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels und Gefäßmaterials: Jeweils 6 g IV wurden in einem Gemisch aus 450 ccm des betreffenden Lösungsmittels und 50 ccm Wasser gelöst und 2 Tage nach Methode b) bestrahlt. Nach der üblichen

Aufarbeitung des Bestrahlungsprodukts wurde die Rohsäure durch Filtration ihrer benzolischen Lösung über Kieselgel gereinigt. Der rohe Neutralanteil wurde an Kieselgel (160 g, Säulenhöhe 50 cm) mit Benzol chromatographiert, die letzten Anteile wurden mit Chloroform eluiert.

Lösungsmittel	Gefäß	Säuren		Neutralprodukt		
		roh	gereinigt	roh	IV + VII	VI
Dioxan	Quarz	1400 mg	1400 mg	6000 mg	940 mg	1500 mg
Äthanol*)	Quarz	1670	1670	4600	889**)	2110
Eisessig	Quarz	4150	2760	2130	816	500
Acetonitril	Quarz	3110	2360	3050***)	—	—
Eisessig	Duran	3200	2680	3080	600	200
Dioxan	Duran	2100	1560	5000	1240	1350

*) Dem Lösungsmittel wurde kein Wasser zugefügt. Das Bestrahlungsprodukt wurde vor der Auftrennung in einen neutralen und einen sauren Anteil 1 Stde. mit 5-proz. methanolischer Kaliumhydroxydlösung unter Rückfluß erwärmt.

***) Ausschließlich VII.

***) Ausschließlich IV.

Photochemische Untersuchungen an 6-Keto-steroiden

5.6-Seco-cholestanol-(3 β)-säure-(6) (VIII; R = H; X = OH)³²⁾: 1. Eine Lösung von 37 g XI (R = COCH₃) in 640 ccm Dioxan und 140 ccm Wasser wurde 10 Tage nach Methode a) bestrahlt. Die in üblicher Weise erzielte Rohsäure (6.5 g), [α]₅₈₉: +21°, wurde, in möglichst wenig Benzol gelöst, an Kieselgel (Säulenhöhe 31 cm, \varnothing 2.5 cm) chromatographiert. Nachdem ein geringer öliges Vorlauf durch Eluieren mit Methylenchlorid abgetrennt war, konnten 5.3 g kristallines Produkt durch Zusatz von 5% Aceton gewonnen werden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton lag der Schmp. bei 191–195°; eine zur Analyse durch nochmaliges Umkristallisieren bereitete Probe schmolz bei 192–195°; ν_{\max} 3400–2500, 1705/cm (CO₂H) (KBr); spezif. Drehung (c = 0.38 in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	+92	+72	+60	+36	+31	+29°

C₂₇H₄₈O₃ (420.7) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.97 H 11.51

Es war zweckmäßig, dem wasserhaltigen Dioxan eine bestimmte Äthermenge (50–100 ccm) zuzufügen, weil dadurch die Bestrahlungslösung leichter zum Sieden gebracht und besser durchmischt wurde. Aus 39 g XI (R = COCH₃) konnten unter sonst gleichen Bedingungen der UV-Bestrahlung und Aufarbeitung 23.7 g eines neutralen und 14.6 g eines sauren Produkts gewonnen werden; durch chromatographische Reinigung waren in diesem Fall 11 g (30% d. Th.) reine kristalline Säure erhältlich.

Die aus dem ersten Bestrahlungsansatz (s. oben) erhaltene Neutralfraktion (29 g) ergab bei der chromatographischen Auftrennung ca. 9 g XIV (R = R' = H) und ca. 8 g XV (R = R' = H). Die Auftrennung und Identifizierung ist bei der Bestrahlung von XI (R = H) in wasserfreiem Dioxan beschrieben (s. unten).

2. Eine Lösung von 15 g XI (R = COCH₃) in einem Gemisch aus 170 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser wurde 4 Tage nach Methode b) bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 0.7 g Neutralprodukt und etwa 16 g Rohsäure erhalten. Letztere ergab nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther und Chromatographie der Mutterlaugenprodukte an Kieselgel

32) Von Herrn cand. chem. Egbert BLANKE ausgeführt.

(Eluieren der Säure mit Methylenchlorid + 4% Aceton) insgesamt 7.8 g (54% d. Th.) reine Säure. Der Misch-Schmp. mit dem durch Bestrahlung von XI ($R = \text{COCH}_3$) in wasserhaltigem Dioxan (s. oben) erzielten sauren Produkt lag bei 191–194°; die IR-Spektren der beiden Präparate waren deckungsgleich.

Darstellung von XIV ($R = R' = H$) und XV ($R = R' = H$): 2.35 g XI ($R = H$) wurden in 320 ccm Dioxan gelöst und 20 Stdn. nach *Methode d*) bestrahlt. Nach dieser Zeit war die Carbonylbande des Ausgangsketons verschwunden. Das vom Lösungsmittel befreite gelbliche Öl wurde in 5 ccm Chloroform gelöst und an 65 g Kieselgel chromatographiert. Mit Chloroform und 5% Aceton wurde ein Produkt eluiert, $[\alpha]_{589}^{20} + 11^\circ$ (CHCl_3); Schmp. 189–191°, das mit Hilfe von authent. *5 α -Cholestan-diol-(3 β ,6 β)* (XIV; $R = R' = H$) (Misch-Schmp. ohne Depression bei 190–191° und Deckungsgleichheit der entsprechenden IR-Spektren) identifiziert werden konnte; Lit.:³³⁾ Schmp. 190–191°; $[\alpha]_{589}^{20} + 13^\circ$.

Mit Chloroform + 10% Aceton wurde ein 2. Produkt eluiert, das mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur behandelt wurde; $[\alpha]_{589}^{20} + 39.5^\circ$. Durch Vergleich mit authent. *5 α -Cholestan-diol-(3 β ,6 α)-diacetat* (XV; $R = R' = \text{COCH}_3$) (Misch-Schmp. ohne Depression bei 104 bis 108°; deckungsgleiche IR-Spektren der beiden Vergleichspräparate) wurde das Diacetat bestimmt; Lit.^{33, 34)}

Die Chromatographie ergab keine vollständige Trennung von XIV ($R = R' = H$) und XV ($R = R' = H$), zeigte jedoch, daß die epimeren Alkohole mit einer Gesamtausb. von über 50% d. Th. (ca. 1.4 g) entstanden waren.

5,6-Seco-6,6-diphenyl-cholesten-(6)-ol-(3 β) (X; $R = H$): In eine eisgekühlte Lösung von 4 g VIII ($R = H$; $X = OH$) in möglichst wenig Äther wurde eine äther. *Diazomethanlösung* bis zur bleibenden Gelbfärbung hineindestilliert. Nach 15 Min. bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und das ölige Reaktionsprodukt i. Hochvak. von Lösungsmittel- und Feuchtigkeitsresten gründlich befreit. Die durch Zugabe von 60 ccm wasserfreiem Benzol entstandene Lösung wurde in eine äther. *Phenyllithiumlösung* (hergestellt aus 2.04 g *Lithium* und 22 g *Brombenzol*) in 360 ccm wasserfreiem Äther und 100 ccm wasserfreiem Benzol) eingetropt und das Reaktionsgemisch 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde es auf Eis/verd. Schwefelsäure gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Lösung noch zweimal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat geklärt und vom Lösungsmittel befreit. Das IR-Spektrum des Rohprodukts (als ölige Film gemessen) zeigte keine Absorption zwischen 1650 und 1750/cm. Das Reaktionsprodukt wurde, in 60 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, mit 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht und die Lösung durch Waschen mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung von Säure befreit; das nach Entfernen des Lösungsmittels aus der mit Natriumsulfat geklärten Lösung hinterliebene ölige Produkt ergab bei der Chromatographie an 50 g Aluminiumoxyd (Merck, neutral, Akt.-St. I) folgende Fraktionen: 1. (mit 500 ccm Benzol): 1.4 g; 2. (mit 500 ccm Benzol): 0.45 g; 3. (mit 500 ccm Methylenchlorid): 5.0 g. Die Untersuchung der drei erzielten Fraktionen (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester = 8 : 2) in der DSC zeigte, daß die Fraktionen 2 und 3 im wesentlichen eine Verbindung enthielten, die durch ihre schwarz-braune Färbung auffiel. Diese Fraktionen zeigten eine intensive UV-Absorption bei 254 m μ (in Äther) von $\epsilon = 12500$; die zugehörigen IR-Spektren (als ölige Filme gemessen) wiesen ein breites Absorptionsgebiet bei 3400/cm auf.

Fraktion 2 konnte im Tiefkühlschrank aus Methanol kristallin erhalten werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren und zweitägigem Trocknen bei 35°/0.01 Torr zeigte das Produkt

³³⁾ P. A. PLATTNER und W. LANG, *Helv. chim. Acta* **27**, 1872 [1944].

³⁴⁾ A. WINDAUS und H. LÜDERS, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **115**, 257 [1921].

folgende Werte: Schmp. 70–72°; ν_{\max} 3370 (breites Absorptionsgebiet) (OH), 1595 und 1490/cm (Benzolring) (KBr); ν_{\max} 257 $\mu\mu$, $\epsilon = 16700$ (CHCl_2); ν_{\max} 254 $\mu\mu$, $\epsilon = 16800$ (Cyclohexan); spezif. Drehung ($c = 1.22$):

λ	364	405	436	456	578	589 $\mu\mu$
α	+580	+404	+321	+172	+149	+142°

$\tau = 6.52$ (unscharfes Signal; das 3α -Proton), 4.19 (ein Vinylproton), 2.87 und 2.73 ppm (scharfe Signale; jeweils 5 Phenylprotonen).

$\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}$ (540.8) Ber. C 86.60 H 10.44 O 2.96 Gef. C 86.38 H 10.23 O 3.60

Das zugehörige *Phenylurethan* besaß nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol und 36stdg. Trocknen bei 60°/0.02 Torr folgende Daten: Schmp. 84–88°; ν_{\max} 3400 (NH), 1755 (–NH–CO–O–), 1600 (Benzolring), 1520/cm (sek. Amid); λ_{\max} 234 $\mu\mu$, $\epsilon = 27800$; 254 $\mu\mu$, $\epsilon = 16200$. Durch Subtraktion der UV-Absorptionskurve des zum Vergleich dargestellten Phenylurethans des Cyclohexanols (λ_{\max} 234 $\mu\mu$, $\epsilon = 16400$; 275 $\mu\mu$, $\epsilon = 942$; 282 $\mu\mu$, $\epsilon = 766$ in Cyclohexan) von der UV-Absorptionskurve des Phenylurethans von X ($R = H$) lag die typische Absorption des substituierten 1.1-Diphenyläthylen-Chromophors vor. Spezif. Drehung ($c = 1.23$):

λ	364	405	436	546	578	589 $\mu\mu$
α	+393	+269	+212	+106	+95	+91°

$\text{C}_{46}\text{H}_{61}\text{NO}_2$ (660.0) Ber. C 83.71 H 9.32 N 2.12 Gef. C 83.16 H 9.35 N 2.21

5.6-Seco-6.6-diphenyl-cholesten-(6)-on-(3) (XIII): Die erste Chromatographiefraktion des Dehydratisierungsprodukts (S. 972) ergab nach nochmaliger Chromatographie 1.2 g Biphenyl und 0.1 g X ($R = H$). Letztere Menge wurde mit der 3. Fraktion (5 g) der oben beschriebenen Chromatographie vereinigt, in 150 ccm Aceton (über KMnO_4 destilliert) gelöst und bei 10° unter Rühren tropfenweise mit einer *Chromsäurelösung*³⁵⁾ (hergestellt aus 1.34 ccm konz. Schwefelsäure, 670 mg Chrom(VI)-oxyd und 27 ccm Wasser) versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, anschließend mit viel Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit wäßr. 2*n* NaOH und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus der mit Natriumsulfat geklärten Lösung hinterblieben 5.45 g Rohprodukt, das an Aluminiumoxyd (Merck, neutral, Akt.-St. I; 150 g) chromatographiert wurde.

Benzol eluierte 3.05 g. Nach Umkristallisieren (zweimal aus Aceton/Äthanol (1 : 3), einmal aus Petroläther) wurden 2.08 g (44% d. Th., bez. auf Säure VIII, $R = H$; $X = \text{OH}$) erhalten. Die UV-spektroskopische Untersuchung der chromatographierten Mutterlauge ergab, daß die Gesamtausbeute höher als 60% d. Th. war. Nach 17stdg. Trocknen bei 100°/0.1 Torr zeigte eine Probe folgende Eigenschaften: Schmp. 162.5–166°; ν_{\max} 1720 (6-Ringketon), 1595/cm (Benzolring); λ_{\max} 255.5 $\mu\mu$, $\epsilon = 16500$ (CH_2Cl_2); 254 $\mu\mu$, $\epsilon = 16600$ (Cyclohexan); $\tau = 4.15$ (Dublett, ein Vinylproton), 2.88 und 2.75 ppm (scharfe Signale, jeweils 5 Phenylprotonen); spezif. Drehung:

λ	364	405	436	546	578	589 $\mu\mu$
α	+680	+467	+371	+198	+171	+162°

5 α -Cholestanol-(3 β)-on-(6)-methyläther (XI; $R = \text{CH}_3$). a) *Hydroborierung*^{36, 37)} von *Cholesten-(5)-ol-(3 β)-methyläther*: Aus 11 g Natriumborant (90-proz.) und 250 ccm

³⁵⁾ K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1946, 39.

³⁶⁾ H. C. BROWN, Hydroboration, Verlag Benjamin, New York 1962.

³⁷⁾ W. J. WECHTER, Chem. and Ind. 1959, 294.

Diäthylenglykoldimethyläther (dest. über Lithiumhydrid und dann über Lithiumalanat) bereitete man durch Filtration mit Stickstoffüberdruck durch eine Fritte eine klare Lösung; sie erwies sich durch Zersetzen einer Probe mit verd. Schwefelsäure und volumetrische Messung. des gebildeten Wasserstoffs als 1 m.

100 ccm dieser Lösung wurden in einem 500-ccm-Drehhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und einer Stickstoffzuführung, mit einer Lösung von 54 g *Cholesten-(5)-ol-(3β)-methyläther* in 150 ccm Diäthylenglykoldimethyläther zusammengegeben. Innerhalb einer Stde. wurden 17 ccm einer Lösung von frisch dest. Bortrifluorid-ätherat in 25 ccm Diäthylenglykoldimethyläther eingetropf, danach wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wurden 15 ccm Wasser und nach Beendigung der Gasentwicklung 27 ccm 3 n NaOH und 25 ccm 30-proz. wäbr. Wasserstoffperoxydlösung zugetropft. Nach 1/2 stdg. Rühren wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden einige Male mit wenig Eiswasser gewaschen und nach Klären mit Natriumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene hochviskose Produkt (55 g) erwies sich bei der Untersuchung in der DSC als ein im wesentlichen aus zwei Komponenten (mit einem überwiegenden Hauptprodukt) bestehendes Gemisch.

b) *Chrom(VI)-oxyd-Oxydation*: 20 g des erzielten Rohprodukts wurden, in 600 ccm Benzol gelöst, 14 Stdn. bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 27 g *Chrom(VI)-oxyd* in 650 ccm Eisessig (über Chrom(VI)-oxyd destilliert) geschüttelt. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wurde die wäbr. Phase abgetrennt und 2 mal mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und darauf so lange mit verd. wäbr. Natriumhydroxydlösung ausgezogen, bis die wäbr. Phase alkalisch reagierte. Nach dem Waschen mit Wasser bis zur Neutralreaktion und Klären mit Natriumsulfat hinterblieb nach Entfernen des Lösungsmittels ein Rohprodukt (20.5 g), das praktisch keine Absorption im Hydroxyl-, wohl aber eine intensive Absorption im Carbonylgebiet zeigte. Die weitere Reinigung geschah durch Filtration mit Petroläther an Aluminiumoxyd (Merck; standardisiert n. BROCKMANN, 700 g). 6.3 g wurden als Vorlauf abgetrennt, das Hauptprodukt (16.5 g) an Aluminiumoxyd (Merck, neutral, Akt.-St. I, 500 g) chromatographiert. Nach Wegnahme eines Vorlaufs (3.5 g) mit Benzol wurde der Hauptteil (8.5 g) mit Chloroform eluiert. Das kristalline Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 90–91.5°; ν_{\max} 1705 (6-Ringketon), 1095/cm (Äther) (CHCl₃); spezif. Drehung ($c = 0.62$):

λ	546	578	589 $m\mu$
α	-21	-18	-16°

Lit.³⁸⁾: Schmp. 92°; $[\alpha]_{589}$: -11.2°.

C₂₈H₄₈O₂ (416.7) Ber. C 80.71 H 11.61 OCH₃ 7.45 Gef. C 80.48 H 11.34 OCH₃ 7.62

5.6-Seco-cholestanol-(3β)-säure-(6)-methyläther (VIII; R = CH₃; X = OH): Zwei Ansätze von je 18 g XI (R = CH₃), in 400 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser gelöst, wurden 4 Tage nach Methode b) bestrahlt. Die in üblicher Weise erzielte Rohsäure wurde an 1.1 kg Kieselgel chromatographiert. Mit Methylenchlorid wurde ein öliger Vorlauf (720 mg), nach Zugabe von 2–4% Aceton das Hauptprodukt (19.5 g) erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther wurden 14.2 g vom Schmp. 138–142.5° gewonnen; ν_{\max} 3300–2450, 1705 (CO₂H), 1095/cm (Äther) (CHCl₃); spezif. Drehung ($c = 2.25$):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	+80	+61	+51	+30	+26	+24°

C₂₈H₅₀O₃ (434.7) Ber. C 77.36 H 11.59 OCH₃ 7.14 Gef. C 77.46 H 11.42 OCH₃ 7.21

³⁸⁾ J. H. BEYNON, I. M. HEILBRON und F. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1937, 406.

Versuche zur Umsetzung von VIII ($R = CH_3$; $X = OH$) mit Phenyllithium¹³⁾:

VIII ($R = CH_3$; $X = OH$) in mg	Solvens	0.43 n äther. C_6H_5Li -Lsg. in ccm	Reaktions- bedingungen	Produkt
328	Äther	7.5	1/2 Stde. -10° 2 Stdn. Raum- temperatur	Kristallines Ausgangsprodukt (325 mg)
325	Äther	7.5	1/2 Stde. Raum- temperatur 3 Stdn. 35°	96 mg Neutralprodukt (hauptsächlich Alkohol), 270 mg Säure
352	Tetra- hydro- furan	7.5	1 Stde. Raum- temperatur 1.5 Stdn. 43° 2 Stdn. 62°	100 mg Neutralprodukt (Alkohol und Keton), 273 mg Säure
326	Dioxan	7.5	2 Stdn. 43° 1 Stde. 85°	120 mg Neutralprodukt (Alkohol und Keton), 232 mg Säure
326	Tetra- hydro- furan	15	2 Stdn. 65°	164 mg Neutralprodukt (im wesentlichen Alkohol), 253 mg Säure
655	Tetra- hydro- furan	30	7 Stdn. 35° 12 Stdn. Raum- temperatur	373 mg Neutralprodukt (224 mg Alkohol), 438 mg Säure

Photochemische Untersuchungen an 17-Keto-steroiden

13.17-Seco-13 α -androgen-(5)-ol-(3 β)-säure-(17)-acetat (XIX; $R = COCH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OH$): a) Eine Lösung von 8.1 g XVII ($R = COCH_3$) in einem Gemisch von 620 ccm Dioxan/Wasser (3.5:1) wurde 13 Tage nach Methode a) bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung (ohne vorherige Esterhydrolyse) wurden 3.2 g Rohsäure ($[\alpha]_{578}^D -61^\circ$) erhalten, die an 80 g Kieselgel chromatographiert wurden. Nach einem geringen öligen Vorlauf wurden mit Chloroform + 4% Aceton 2.2 g eines Produkts gewonnen, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser den Schmp. $124-126^\circ$ zeigte; $[\alpha]_{578}^D -77^\circ$; ν_{max} 3520, 3400 bis 2500, 1712 (CO_2H), 1727 und 1250/cm (Acetat) ($CHCl_3$).

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 71.83 H 9.28

b) Analog wurde aus XVI ($R = COCH_3$) eine Säure gewonnen, deren Misch-Schmp. mit dem aus XVII ($R = COCH_3$) isolierten Produkt keine Depression ergab; die IR-Spektren der Vergleichspräparate waren deckungsgleich.

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 72.07 H 9.14

Der Methylester XIX ($R = COCH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OCH_3$), hergestellt durch Einwirkung äther. Diazomethanlösung auf XIX ($R = COCH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OH$) hatte nach Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. $61-63^\circ$; ν_{max} 1735 (Acetat, Methylester), 1244 (Acetat), 1175/cm (Methylester); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ 364 405 436 546 578 589 $m\mu$; ($c = 0.5$): λ 364 405 436 546 578 589 $m\mu$
 α $-219 -165 -137 -80 -71 -68^\circ$; α $-241 -181 -151 -89 -80 -77^\circ$

$C_{22}H_{34}O_4$ (362.5) Ber. C 72.89 H 9.45 OCH_3 8.56 Gef. C 72.75 H 9.29 OCH_3 8.36

13.17-Seco-13 α -androgen-(5)-ol-(3 β)-säure-(17) (XIX; $R = R' = R'' = H$; $X = OH$): a) Eine Lösung von 505 mg XIX ($R = COCH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OCH_3$) in 13.8 ccm 0.5 n

methanol. KOH wurde 45 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurde die 5fache Wassermenge hinzugegeben und die entstandene Lösung mit 30 ccm Äther extrahiert. Die mit 4*n* HCl angesäuerte wäbr. Phase wurde mehrfach mit Äther ausgezogen und die Ätherfraktionen mit gesättigter wäbr. Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus der mit Natriumsulfat geklärten Lösung hinterblieben 380 mg eines Produkts, das nach Umkristallisieren aus wenig Aceton bei 193.5–196° schmolz; v_{\max} 3350, 3200–2700, 1705/cm (CO₂H) (Paraffin und KBr); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-210	-159	-132	-76	-68	-64°

C₁₉H₃₀O₃ (306.4) Ber. C 74.47 H 9.87 Gef. C 74.76 H 9.32

b) Eine Lösung von 25 g XVI ($R = COCH_3$) in einem Gemisch aus 480 ccm Dioxan und 140 ccm Wasser wurde 14 Tage nach Methode a) bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung (mit vorangehender Esterhydrolyse) wurden beim Anreiben mit Methylenchlorid 9.8 g kristalline Rohsäure erhalten; $[\alpha]_{578}$: -63°; v_{\max} 1700/cm (Film). 404 mg des sauren Rohprodukts ergaben mit äther. Diazomethanlösung 437 mg eines neutralen Öls; v_{\max} 1735/cm (Film). Das Veresterungsprodukt wurde in 10 ccm 0.5*n* methanol. KOH gelöst und 40 Min. auf siedendem Wasserbad in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 383 mg einer öligen Säure, deren äther. Lösung nochmals mit gesättigter wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert wurde. Nach erneuter Aufarbeitung zeigte das Produkt folgende Eigenschaften: $[\alpha]_{578}$: -60°; das IR-Spektrum war deckungsgleich mit dem des restlichen, unbehandelten sauren Bestrahlungsprodukts.

9.4 g Rohsäure (s. o.) wurden in 65 ccm Methylenchlorid aufgenommen und an 450 g Kieselgel (Säulendurchmesser 4.5 cm) chromatographiert. Nachdem ein Vorlauf (310 mg) mit Chloroform entfernt worden war, wurden durch 4-proz. Zusatz von Aceton 7.5 g eines Produkts erhalten, das nach Umkristallisieren aus Aceton bei 191–196° schmolz (5.5 g); $[\alpha]_{578}$: -60°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhöhte den Schmp. auf 193–196°; der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Säure ergab keine Depression; die IR-Spektren der beiden Substanzen waren deckungsgleich.

13.17-Seco-13 α -androgen-(5)-ol-(3 β)-säure-(17)-methyläther (XIX; $R = CH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OH$): Eine Lösung von 25 g XVI ($R = CH_3$) in einem Gemisch aus 450 ccm Dioxan und 150 ccm Wasser wurde nach Methode a) 14 Tage bestrahlt. Durch übliche Aufarbeitung wurden 6.5 g saures Produkt erhalten; $[\alpha]_{578}$: -56°. Bei der Kieselgel-Chromatographie (an 160 g) wurden mit Chloroform + 3% Aceton 3.98 g eines kristallisierenden Öls gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Petroläther und Diisopropyläther lag der Schmp. bei 113–115°; v_{\max} 3500, 3400–2500/cm (CO₂H); spezif. Drehung ($c = 0.56$):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-225	-178	-147	-86	-76	-73°

($c = 0.55$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-218	-67	-139	-80	-72	-69°

C₂₀H₃₂O₃ (320.5) Ber. C 74.96 H 10.06 OCH₃ 9.97 Gef. C 74.34 H 9.81 OCH₃ 9.68

17-Phenyl-13.17-seco-13 α -androgen-(5)-ol-(3 β)-on-(17)-methyläther (XIX; $R = CH_3$; $R' = R'' = H$; $X = C_6H_5$). a) Darstellung: Eine Lösung von 924 mg (2.9 mMol) XIX ($R = CH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OH$) in 40 ccm absol. Äther wurde unter Stickstoff auf -10° abgekühlt und unter Rühren mit 30 ccm 0.38*n* äther. Phenyllithiumlösung (11.2 mMol) versetzt.

Der anfänglich gebildete Niederschlag ging bald in Lösung. Nach 2 Stdn. bei 0° wurde eine 10-ccm-Probe entnommen und mit Wasser zersetzt: ν_{\max} 3400, 1690/cm (209 mg). Der Hauptteil wurde nach weiterem 4stdg. Rühren bei 20° aufgearbeitet und ergab 1.07 g öliges Neutralprodukt mit gleichem IR-Spektrum. Analog wurden 2.16 g (6.75 mMol) XIX ($R = CH_3$; $R' = R'' = H$; $X = OH$) in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst, mit 70 ccm der Phenyllithiumlösung (ca. 26 mMol) versetzt und jeweils 3 Stdn. bei 0 bzw. 20° gerührt. Nach der Aufarbeitung blieben 2.96 g öliges Neutralprodukt zurück. Die IR-spektroskopisch übereinstimmenden Reaktionsprodukte beider Ansätze (4.24 g) wurden an 300 g Aluminiumoxyd (Merck, neutral, Akt.-St. I) chromatographiert.

Nach Abtrennung von Biphenyl (mit Petroläther) wurden durch Zusatz von 10% Äther 3.11 g öliges Produkt eluiert (λ_{\max} 241 m μ , $\epsilon = 11\,500$; 277 m μ , $\epsilon = 800$), das bei 10^{-3} Torr/225–230° (Luftbad) im Kugelrohr destilliert wurde. Das farblose Destillat (2.4 g; λ_{\max} 241 m μ , $\epsilon = 12\,750$; 277 m μ , $\epsilon = 980$) kristallisierte und zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol und 11stdg. Trocknen bei $50^\circ/10^{-3}$ Torr, anschließendem Pulverisieren und weiterem 11stdg. Trocknen einen Schmp. von 70–72°; ν_{\max} 1685 (Phenylketon), 1600 und 1580 (Benzolring), 1100/cm (Äther) (Paraffin); λ_{\max} 241 m μ , $\epsilon = 12\,800$; 277 m μ , $\epsilon = 985$; spezif. Drehung ($c = 1.89$):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-144	-126	-108	-66	-58	-55°

$C_{26}H_{36}O_2$ (380.6) Ber. C 82.06 H 9.54 O 8.41 OCH₃ 8.17
Gef. C 82.12 H 9.78 O 8.29 OCH₃ 7.97

b) *Deuteriumaustausch*: 1 g XIX ($R = CH_3$; $R' = R'' = H$; $X = C_6H_5$) wurde in 20 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan = DMÄ (über LiAlH₄ destilliert) gelöst und mit einer Lösung versetzt, die aus 20 ccm DMÄ, 4 ccm *Deuteriumoxyd* (Farbwerke Hoechst, 99.7-proz.) und ca. 200 mg Natrium bereitet worden war. Es bildeten sich zwei Phasen, die durch Zugabe von insgesamt 20 ccm DMÄ nicht homogenisiert werden konnten. Nach 15stdg. Rückflußkochen unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde das Lösungsmittel weitgehend i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ccm DMÄ versetzt und dieses erneut abgezogen. Anschließend wurde ein Gemisch von 40 ccm DMÄ und 4 ccm *Deuteriumoxyd* zugesetzt und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie oben nachbehandelt. Diese Prozedur wurde noch zweimal vollzogen. Das danach erhaltene, vom Lösungsmittel i. Vak. befreite Reaktionsprodukt wurde in 20 ccm wasserfreiem Äther aufgenommen und die Lösung fünfmal mit je 3 ccm *Deuteriumoxyd* gewaschen, mit Natriumsulfat geklärt und vom Lösungsmittel befreit. Nach dreimaligem Umkristallisieren des erhaltenen Rückstandes aus Methanol zeigte das Produkt den konstanten Schmp. 69.5–70.5°. Eine Probe wurde pulverisiert und 15 Stdn. bei $50^\circ/5 \cdot 10^{-4}$ Torr getrocknet; der Schmp. war nicht verändert. Die Deuteriumbestimmung ergab 5.51 Atom-% D, entsprechend einer 99.2-proz. Einführung von 2 D-Atomen pro Molekül.

13.17-*Seco-androstadien-(5.13(18))-ol-(3 β)-säure-(17)* (XXI; $R = H$; $X = OH$): Eine Lösung von 15 g XVI ($R = COCH_3$) in einem Gemisch aus 330 ccm *wasserfreiem Benzol* und 7 ccm Cyclohexylamin (über Bariumoxyd destilliert) wurde unter Einleiten von Sauerstoff 20 Stdn. nach *Methode d*) bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und unlösl. Reste mit wenig Methanol in Lösung gebracht. Nach Entfernung überschüss. Cyclohexylamins mit halbkonz. Salzsäure wurde, wie üblich, aufgearbeitet. Das erzielte saure Rohprodukt (4.4 g) war ein braunes Öl; $[\alpha]_{578}^c: -73^\circ$; ν_{\max} 3610, 3400–2700, 1708 (CO₂H), 1645 und 894/cm (>C=CH_2); es wurde an Kieselgel (100 g) chromatographiert. Nach Entfernen geringer Mengen Phenol und nichtkristalliner Vorlaufprodukte durch Chloroform wurden durch Zusatz von 3% Aceton 2.02 g eines kristal-

linen Produkts eluiert, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther den Schmp. 175 bis 177.5° aufwies (ab 160° Sublimation); ν_{\max} 3610, 3400–2700, 1708 (CO₂H), 1645 und 894/cm (>C=CH_2); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-250	-196	-166	-100	-90	-87°

C₁₉H₂₈O₃ (304.4) Ber. C 74.96 H 9.27 O 15.77 Gef. C 74.73 H 9.24 O 15.60

13.17-Seco-5 α -androsen-(13(18))-ol-(3 β)-säure-(17) (XXII; R = H; X = OH)³⁹⁾: Insgesamt 76 g XVIII (R = COCH₃) wurden in 5 Ansätzen, jeweils in 300 ccm wasserfreiem Benzol und 6 ccm frisch dest. Cyclohexylamin (über Bariumoxyd), 23 Stdn. unter Durchleiten von Sauerstoff nach Methode d) bestrahlt. Die in üblicher Weise erzielte Rohsäure (23 g) wurde an Kieselgel (400 g) chromatographiert. Chloroform + 3% Aceton eluierten 15.3 g eines kristallinen Produkts, das nach Umkristallisieren aus Aceton/Äther den Schmp. 157–158.5° zeigte; ν_{\max} 3400–2700, 1705 (CO₂H), 1640 und 890/cm (>C=CH_2); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-52	-43	-39	-24	-22	-21°

C₁₉H₃₀O₃ (306.4) Ber. C 74.47 H 9.87 Gef. C 74.75 H 9.87

13.17-Seco-5 α -androstanol-(3 β)-säure-(17) (XXIII; R = H; X = OH): a) 450 mg XXI (R = H; X = OH) wurden in Eisessig mit Platin (aus 150 mg Platinoxyd) hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal aus Äther umkristallisiert und dann i. Hochvak. bei 210° sublimiert: Schmp. 214–216°; ν_{\max} 3450, 3200–2500, 1705/cm (CO₂H); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-110	-82	-69	-41	-37	-36°

C₁₉H₃₂O₃ (308.5) Ber. C 73.98 H 10.46 Gef. C 73.80 H 10.48

b) 1.4 g XXII (R = H; X = OH) wurden in 30 ccm Eisessig mit Platin (aus 200 mg Platinoxyd) mit Wasserstoff abgesättigt. Der ölige Rückstand zeigte mit Tetranitromethan keine Färbung und konnte aus Äther kristallin erhalten werden. Nach Umkristallisieren aus Äther zeigte das Produkt (820 mg) den Schmp. 212–214°; $[\alpha]_{578}$: -37°. Aus der Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion (210 mg), $[\alpha]_{578}$: -20°, isoliert, die mit einem Gemisch aus Chloroform + 1% Aceton an Kieselgel chromatographiert wurde. Hierbei fand keine Auftrennung, sondern ein kontinuierlicher Übergang statt. Die vier letzten Fraktionen (insgesamt 75 mg) wurden in 3 ccm Äther gelöst und tropfenweise mit n-Hexan versetzt (ca. 1 ccm). Es waren 63 mg eines Produkts vom Schmp. 150–156°, $[\alpha]_{578}$: -7.5°, erhältlich. Das IR-Spektrum ließ sich von dem einer authent. Probe von XXIV (R = H; X = OH) (s. unten) nicht unterscheiden. Eine weitere Reinigung des Kristallisats blieb ohne Erfolg.

13.17-Seco-5 α -13 α -androstanol-(3 β)-säure-(17) (XXIV; R = H; X = OH): a) 490 mg XIX (R = R' = R'' = H; X = OH) wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 200 mg vorhydriertem Platinoxyd und Wasserstoff geschüttelt. Die Gasaufnahme war nach 15 Min. beendet. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde abgedampft und der ölige Rückstand aus Methanol und viel Wasser kristallisiert. Nach weiterem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bzw. aus Äther lag der Schmp. bei 158–160°; ν_{\max} 3500–2500, 1700/cm (CO₂H) (Paraffin); spezif. Drehung ($c = 1.0$ in Äthanol):

λ	364	546	578	589 m μ
α	-4.5	-3.5	-2.0	-2.0°

³⁹⁾ Von Herrn cand. chem. H.-G. HEINE ausgeführt.

b) 2 Ansätze von je 15.5 g XVIII ($R = COCH_3$) in 180 ccm Dioxan/Wasser (5:1) wurden 3 Tage nach Methode b) bestrahlt. Durch übliche Aufarbeitung wurden 15.6 g saures Rohprodukt erzielt; $[\alpha]_{578}^{20}$: -1.5° . Bei der Chromatographie an Kieselgel (150 g) eluierte Chloroform + 3% Aceton 10.3 g eines kristallinen Produkts. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton zeigte es den Schmp. $158-160^\circ$; ν_{\max} 3400, 3200–2300, 1705/cm (CO_2H); spezif. Drehung ($c = 5.4$):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-4.0	-3.4	-3.1	-2.0	-1.8	-1.7°

$C_{19}H_{32}O_3$ (308.5) Ber. C 73.98 H 10.46 Gef. C 74.36 H 10.58

13.17-Seco-5 α .13 α -androstanon-(3)-säure-(17)-methylester (XXV; $X = OCH_3$): 260 mg durch katalyt. Hydrierung dargestellte Säure XXIV ($R = H$; $X = OH$) wurden in 10 ccm Eisessig (über Chrom(VI)-oxyd destilliert) gelöst und in eine Suspension von 100 mg (Chrom(VI)-oxyd in 10 ccm Eisessig gegeben. Nach 5 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde 10 Min. auf 60° erhitzt. Das restliche Oxydationsmittel wurde mit einigen Tropfen Methanol beseitigt und die Reaktionslösung nach Zugabe von Wasser mit Äther extrahiert. Aus der Ätherphase wurden 255 mg eines Öls isoliert, das 20 Min. mit überschüssiger äther. Diazomethanlösung behandelt wurde. Der gewonnene Ester kristallisierte sofort nach Abziehen des Lösungsmittels und wurde aus Petroläther bzw. n-Hexan umkristallisiert. Schmp. $88-90^\circ$; ν_{\max} 1730 (Methylester), 1710 (6-Ringketon), 1160/cm (Methylester); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-126	-67	-44	-18	-14	-13°

$[\Theta]_{293}^{20} = +3694$ ($c = 3.90$).

$C_{20}H_{32}O_3$ (320.5) Ber. C 74.96 H 10.06 O 14.98 Gef. C 74.98 H 10.14 O 15.17

13.17-Seco-5 α -androsen-(13(18))-diol-(3 β .17) (XXVI; $R = R' = H$): 5 g XXII ($R = H$; $X = OH$) wurden mit äther. Diazomethanlösung verestert; nach Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt i. Hochvak., wurde das ölige Reaktionsprodukt in 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 330 ccm äther. $LiAlH_4$ -Lösung (1 ccm enthielt 23.7 mg $LiAlH_4$) versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das überschüss. Reagenz mit Essigester beseitigt, das Reaktionsgemisch mit gesättigter wäßr. Ammoniumchloridlösung und anschließend mit verd. wäßr. Salzsäure behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieben 4.8 g eines Öls, das aus Aceton kristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei $154-155^\circ$; ν_{\max} 3330 (OH), 1640 und 890/cm ($\text{C}=\text{CH}_2$) (KBr); spezif. Drehung ($c = 0.58$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-41.8	-36.6	-33.9	-22.6	-20.9	-20.3°

$C_{19}H_{32}O_2$ (292.5) Ber. C 78.03 H 11.03 Gef. C 77.77 H 11.03

13.17-Seco-5 α .13 α -androstandiol-(3 β .17) (XXVII; $R = R' = H$): a) Eine Lösung von 800 mg XXVI ($R = R' = H$) in 15 ccm wasserfreiem Chloroform wurde mit 12 ccm Dihydropyran sowie 3 Tropfen frisch dest. Phosphoroxychlorids versetzt. Die Lösung erwärmte sich nach einer Min. und zeigte eine Orangetönung; 5 Min. später waren Erwärmung und Farbtonung abgeklungen. Nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in gesättigte wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung eingetragen, mit Äther versetzt und aufgearbeitet. Das erhaltene Öl (1.9 g) wurde chromatographiert. Mit Hexan + 20% Benzol wurde ein Vorlauf (250 mg), mit Hexan + 50% Benzol der Hauptteil (1.02 g) eluiert. 300 mg hiervon wurden in 10 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 30 ccm Äthylendiamin versetzt. Portionsweise wurden insgesamt 1.5 g Lithium zugegeben, wobei eine beträchtliche Erwärmung des Reaktionsgemisches auftrat; durch äußere Wasserkühlung wurde die Temperatur auf ca. 60°

gehalten. Anschließend wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 55° gerührt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wurde unter Rühren mit Wasser versetzt und die wäßr.-alkalische Lösung mit Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Zur Spaltung der Tetrahydropyranyläther wurde der gewonnene Rückstand in wenig Essigester gelöst und mit 25 ccm 4*n* HCl 10 Min. unter Rückfluß erwärmt. Das mit Wasser versetzte Gemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 175 mg eines Öls zurück, das mit Äther durchkristallisierte und an 8 g Kieselgel chromatographiert wurde.

Mit Chloroform wurde ein Vorlauf (12 mg), nach Zusatz von 1% Aceton eine kristalline Fraktion (19 mg) und dann eine Hauptfraktion (121 mg) erhalten, die nach einiger Zeit durchkristallisierte. Das erste kristalline Produkt schmolz nach Umkristallisieren aus Aceton bei 222–223°; ν_{\max} 3400/cm (OH) (Paraffin); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	–42	–35	–31	–20	–18	–17.3°

$C_{19}H_{32}O_2$ (292.5) Ber. C 78.03 H 11.03 O 10.94 Gef. C 77.79 H 10.96 O 11.43

Außer den Hydroxylgruppen sind im IR-Spektrum keine funktionellen Gruppen zu erkennen; die Analyse spricht für das Vorliegen von *D-Homo-17 α -oxa-5 α ,13 α -androstanol-(3 β)* (XXIX; $R = H$; $X = 2H$), das durch Identität mit nachstehendem Reaktionsprodukt bewiesen wurde*). Eine Lösung von 510 mg 13.17-*Seco-5 α ,13 α -androstandiol-(3 β ,13 β)-säurelacton* (XXIX; $R = H$; $X = O$) in 50 ccm wasserfreiem Äther und 8 ccm frisch dest. *Bortrifluorid-ätherat* wurde innerhalb von 15 Min. in eine gut gerührte, auf 0° abgekühlte Suspension von 0.68 g $LiAlH_4$ in 80 ccm wasserfreiem Äther eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 45 Min. bei 0° gehalten und darauf 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verd. wäßr. Salzsäure angesäuert, die organische Phase abgetrennt und weiter aufgearbeitet. Das hinterbliebene Öl (497 mg) wurde mit Chloroform an 20 g Kieselgel chromatographiert. Dabei fiel eine kristalline Fraktion von 154 mg an, die nach Umkristallisieren aus Aceton (2mal) und aus Methanol einen Schmp. von 220–221° zeigte. Die Identität mit dem oben beschriebenen Reaktionsprodukt wurde durch Misch-Schmp. (keine Depression) und Deckungsgleichheit der IR-Spektren bewiesen.

$C_{19}H_{32}O_2$ (292.5) Ber. C 78.03 H 11.03 O 10.94 Gef. C 78.09 H 10.95 O 11.06

Nachfolgende Fraktionen (121 mg) kristallisierten langsamer durch und ergaben aus Aceton und Äther ein Produkt vom Schmp. 157.5–159°; ν_{\max} 3350–3300/cm (OH) (Paraffin); spezif. Drehung:

λ	364	405	436	546	578	589 $m\mu$
α	–30	–23	–21	–12	–11	–10.7°

$C_{19}H_{34}O_2$ (294.5) Ber. C 77.49 H 11.64 Gef. C 77.30 H 11.54

Dieses Produkt erwies sich als identisch mit (XXVII; $R = R' = H$), dem Reaktionsprodukt, das durch Einwirkung von $LiAlH_4$ auf 13.17-*Seco-5 α -androstanol-(3 β)-säure-(17)* (XXIV; $R = H$; $X = OH$) (s. nachstehend unter b)) erhalten worden war. Der Misch-Schmp. der beiden Vergleichspräparate lag ebenfalls bei 157.5–159°; ihre IR-Spektren waren deckungsgleich, auch die Werte ihrer spezif. Drehung stimmten überein.

b) 460 mg durch katalyt. Hydrierung dargestellte *Säure XXIV* ($R = H$; $X = OH$), in 30 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst, wurden mit 50 ccm äther. $LiAlH_4$ -Lösung versetzt und 20 Stdn. unter Rühren bei 60° erhitzt. Das unverbrauchte $LiAlH_4$ wurde mit Essigester zerstört

*) Von Herrn Dipl.-Chemiker Horst ZEUGNER ausgeführt.

und die Fällung mit verd. Salzsäure gelöst. Nach Ausschütteln mit Äther, Waschen der organischen Phase mit gesättigter wäßr. Natriumchloridlösung und Entfernen des Lösungsmittels aus der mit Natriumsulfat geklärten Ätherlösung hinterblieben 450 mg eines Öls, das bald kristallisierte. Eine zur Analyse bereitete Probe wurde zweimal aus Äther umkristallisiert. Schmp. 157.5–159°; ν_{\max} 3620/cm (OH); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-28	-22	-19	-11	-10	-9.7°

c) 780 mg Säure XXIV ($R = H$; $X = OH$), aus XVIII ($R = COCH_3$) durch Bestrahlung in wasserhaltigem Dioxan gewonnen, wurden mit äther. Diazomethanlösung verestert. Das resultierende Öl wurde in 3 ccm wasserfreiem Dioxan und 30 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit 80 ccm äther. LiAlH₄-Lösung 12 Stdn. bei 60° gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben und führte zu einer kristallinen Substanz (735 mg) vom Schmp. 157 bis 159°. Der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Diol zeigte keine Erniedrigung; ν_{\max} 3620/cm (OH); spezif. Drehung:

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	-29	-23	-20	-12	-11	-10.7°

C₁₉H₃₄O₂ (294.5) Ber. C 77.49 H 11.64 Gef. C 77.96 H 11.55

Bestrahlung von Östratrien-(1.3.5(10))-ol-(3)-on(17) (XXX; $R = H$): Eine Lösung von 7 g XXX ($R = H$) in 600 ccm Dioxan und 150 ccm Wasser wurde 60 Stdn. nach Methode a) bestrahlt. Nach der Extraktion des sauren Rohprodukts mit wäßr. Natriumcarbonatlösung und der üblichen Aufarbeitung wurden 1.8 g saures Rohprodukt XXXI ($R = H$) erhalten, das aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde; Schmp. 215–217°; ν_{\max} 3500–2500, 1705 (CO₂H), 1600/cm (Benzolring); λ_{\max} 277.5 m μ , $\epsilon = 2180$; 287 m μ , $\epsilon = 2040$; spezif. Drehung ($c = 0.34$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	+272	+206	+171	+99	+39	+17°

C₁₈H₂₄O₃ (288.4) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.01 H 8.36

Bestrahlung von Östratrien-(1.3.5(10))-ol-(3)-on-(17)-methyläther (XXX; $R = CH_3$): 10 g XXX ($R = CH_3$) wurden in einem Gemisch aus 480 ccm Dioxan und 140 ccm Wasser gelöst und 10.5 Tage nach Methode a) bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 5.52 g Rohsäure und aus dieser durch Chromatographie an 150 g Kieselgel mit Chloroform 3.01 g kristalline Säure XXXI ($R = CH_3$) erhalten, die aus Petroläther umkristallisiert wurde; Schmp. 116–118°; ν_{\max} 3480, 3400–2500, 1705 (CO₂H), 1600/cm (Benzolring); spezif. Drehung ($c = 0.52$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	+268	+204	+168	+98	+86	+80°

C₁₉H₂₆O₃ (302.4) Ber. C 75.46 H 8.67 OCH₃ 10.25 Gef. C 75.40 H 8.60 OCH₃ 10.17

Photochemische Untersuchungen an weiteren Keto-steroiden

UV-Bestrahlung von 5 α -Cholestanol-(3 β)-on-(7)-acetat (XXXII; $R = COCH_3$): Eine Lösung von 23 g XXXII ($R = COCH_3$) wurde in einem Gemisch aus 300 ccm Dioxan und 100 ccm Wasser 10 Tage nach Methode b) bestrahlt. Bei der in üblicher Weise vorgenommenen Aufarbeitung bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der weder in Wasser noch in Äther löslich war. Er wurde abfiltriert (5.1 g) und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser den Schmp. 303–305°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +7° ($c = 0.2$); ν_{\max} 1550 und 1345/cm (Carboxylat-anion) (Paraffin). Das isolierte K-Salz wurde zwischen 4n HCl und Äther verteilt. Nach der

üblichen Aufarbeitung wurden 3.9 g eines kristallinen Produkts (XXXIII) gewonnen; Schmp. 202–205°; ν_{\max} 3600–3000, 2800–2500, 1705/cm (CO₂H) (Paraffin); spezif. Drehung ($c = 0.61$):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	–55.4	–44.6	–38	–24	–21	–20°

C₂₇H₄₈O₃ (420.7) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.53 H 11.50

*UV-Bestrahlung von Hecogenin-acetat (XXXIV)**: Eine Lösung von 22 g XXXIV in 620 ccm Dioxan/Wasser (10:1) wurde 10 Tage nach Methode a) bestrahlt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene saure Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert; die Hauptmenge wurde mit Chloroform + 4% Aceton eluiert. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser zeigte das Produkt (XXXV) den Schmp. 131–135°; ν_{\max} 3450–2500, 1710/cm (CO₂H); spezif. Drehung ($c = 0.5$ in Äthanol):

λ	364	405	436	546	578	589 m μ
α	–84	–64	–56	–33	–30	–29°

C₂₇H₄₄O₅ (448.6) Ber. C 72.28 H 9.89 Gef. C 71.91 H 9.83

*) Die Verbindung wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. D. H. R. BARTON, F. R. S., zur Verfügung gestellt.