

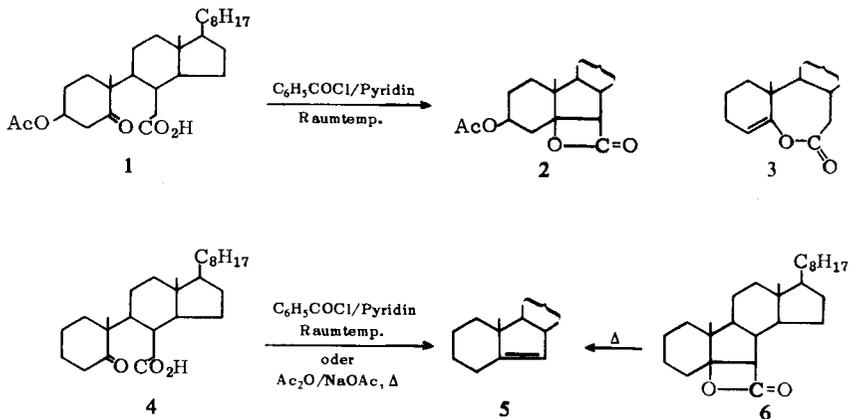
Mohammad Shahabuddin Ahmad und Ram Prakash Sharma

## Notiz über neue Synthesen von $\Delta^5$ -B-Nor-cholesten

Aus dem Department of Chemistry, The Aligarh Muslim University, Aligarh, Indien  
(Eingegangen am 31. März 1965)

$\beta$ -Acetoxy-5.6-*seco*-cholestanon-(5)-carbonsäure-(6) (**1**) gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin das  $\beta$ -Lacton **2**<sup>1a-c)</sup>. Dieses Verfahren der  $\beta$ -Lactonbildung ist auch bei anderen ähnlich gebauten 6-Oxo-carbonsäuren der Androstan-<sup>2)</sup> und Pregnan-Reihe<sup>3)</sup> angewandt worden.

Wir möchten hier unsere Befunde über die Reaktion von 5.6-*seco*-Cholestanon-(5)-carbonsäure-(6) (**4**) mit Benzoylchlorid/Pyridin unter Bedingungen wie in l. c.<sup>1b)</sup> mitteilen. Dabei erhielten wir  $\Delta^5$ -B-Nor-cholesten (**5**) (Vergleich mit authent. Material) und nicht das erwartete  $\beta$ -Lacton 5 $\beta$ -Hydroxy-B-nor-cholestan-carbonsäure-(6)-lacton (**6**). **5** entstand auch beim Erhitzen der *seco*-Säure **4** mit Acetanhydrid. Ebenso erhält man bei der Pyrolyse des  $\beta$ -Lactons **6** in ausgezeichneter Ausbeute **5**. Das Lacton **6** wurde nach dem Verfahren von Mehrhof und Egle<sup>4)</sup> dargestellt.



Das  $\Delta^5$ -B-Nor-cholesten kann sich aus der *seco*-Säure **4** über das  $\beta$ -Lacton **6** oder das dazu isomere Enol-Lacton **3** bilden. Da **6** jedoch in Benzoylchlorid/Pyridin stabil ist, verläuft die Reaktion möglicherweise über das 7-gliedrige Enol-Lacton **3**. Unseres Wissens sind 7-gliedrige Ring-B-Enol-Lactone nicht häufig<sup>2)</sup>, und deshalb ist sehr wenig über ihre Stabilität bekannt. Für das unterschiedliche Verhalten der *seco*-Säuren **1** und **4** gegenüber Benzoylchlorid/Pyridin schlagen wir aufgrund von Modellbetrachtungen folgende Deutung vor. Die

1) 1a) G. A. Boswell, W. G. Dauben, G. Ourisson und T. Rull, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1598; 1b) M. S. Ahmad, F. Bano und R. P. Sharma, Chem. Ber. **96**, 152 (1963); 1c) M. S. Ahmad und F. Bano, ebenda **97**, 295 (1964).

2) T. Rull und G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1581.

3) L. Knopf, Liebigs Ann. Chem. **657**, 171 (1962).

4) W. Mehrhof und A. Egle, Liebigs Ann. Chem. **665**, 84 (1963).

3-Acetoxygruppe in **1** erschwert eine Enolbildung ( $\Delta^4$ ) wegen ihrer räumlichen Wechselwirkung mit der C-10-Methylgruppe. Deshalb bildet sich das  $\beta$ -Lacton **2**. Da diese Wechselwirkung bei der  $\Delta^4$ -Enolform von **4** nicht vorhanden ist, könnte **3** bevorzugt werden. Die Umsetzung einiger 5-Oxo-carbonsäuren der Steroidreihe mit Acetanhydrid liefert bekanntlich 6-gliedrige Enol-Lactone<sup>5,6</sup>. Man kann annehmen, daß **4** analog zuerst **3** bildet, das dann zu **5** zerfällt.

Wir danken Herrn Prof. *A. R. Kidwai* für die Ermöglichung dieser Untersuchungen und dem *C. S. I. R., New Delhi*, für eine Junior Fellowship an *R. P. S.*

## Beschreibung der Versuche

### $\Delta^5$ -B-Nor-cholesten (**5**)

a) Eine Mischung von 1.0 g *seco*-Säure **4**<sup>7-9</sup>), 1.5 ccm Pyridin und 1.0 ccm *Benzoylchlorid* ließ man 72 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene gelbe Öl kristallisierte aus Methanol/Aceton in Plättchen; Ausb. 250 mg (29%), Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. **5** (s. d) 66°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-125^\circ$  ( $c = 5\%$  in Chlf.). Die Verbindung gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Farbe und stimmt im IR-Spektrum mit dem Präparat nach d) überein.

$C_{26}H_{44}$  (356.6) Ber. C 87.56 H 12.44 Gef. C 87.52 H 12.41

b) 1.0 g **4** wurde 8 Stdn. mit 300 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g frisch geschmolzenem *Natriumacetat* unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Acetanhydrids i. Vak. extrahierte man den öligen Rückstand mit Äther, wusch den Extrakt mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung, trocknete ihn über Natriumsulfat und chromatographierte das erhaltene Öl an neutralem Aluminiumoxid. Petroläther (40–60°) eluierte ein wachsartiges Produkt, das aus Methanol/Äther kristallisierte. Ausb. 300 mg (35%), Schmp. und Misch-Schmp. 66°.

c) 100 mg  $\beta$ -Lacton **6**<sup>4</sup>) erhitzte man im Ölbad auf 160–170°, bis das Aufschäumen aufgehört hatte (ca. 15 Min.). Aus Methanol/Aceton Ausb. 80 mg (90%), Misch-Schmp. 66°.

d) *Authent.  $\Delta^5$ -B-Nor-cholesten* wurde nach *Dauben et al.*<sup>10</sup>) erhalten. Schmp. 66°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-126^\circ$  ( $c = 5\%$  in Chlf.) (Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 63–64°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-129^\circ$ .

Gef. C 87.38 H 12.32

<sup>5</sup>) *K. Tsuda* und *R. Hayatsu*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4107 (1956).

<sup>6</sup>) *E. Capsi*, *B. T. Khan* und *W. Schmid*, *J. org. Chemistry* **26**, 3894 (1961).

<sup>7</sup>) *A. Windaus*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 488 (1920).

<sup>8</sup>) *W. G. Dauben* und *G. J. Fonken*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4736 (1956).

<sup>9</sup>) *H. Lettré*, *W. Mehrhof* und *A. Egle*, *Liebigs Ann. Chem.* **656**, 169 (1962).

<sup>10</sup>) *W. G. Dauben*, *G. A. Boswell*, *W. Templeton*, *J. W. McFarland* und *G. H. Berezin*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1672 (1963).