

Günter Adam, Christian Horstmann und Klaus Schreiber

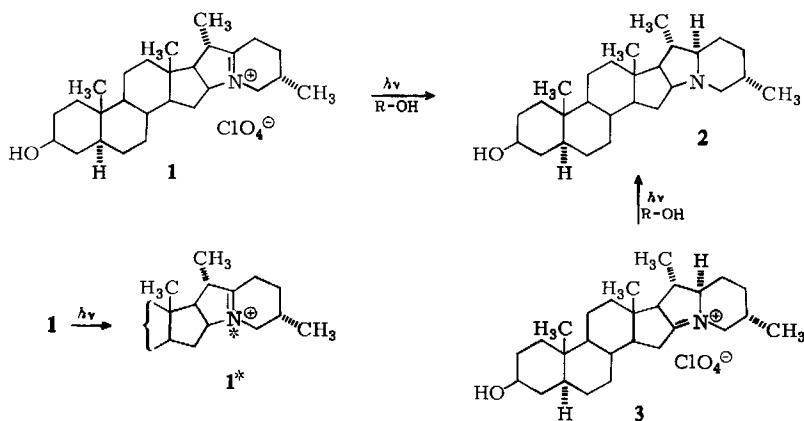
Photochemische Reaktionen, IX¹⁾

Notiz zur stereospezifischen Photoreduktion von Steroid-Imoniumverbindungen

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gatersleben

(Eingegangen am 24. November 1966)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zum photochemischen Verhalten stickstoffhaltiger Steroide¹⁾ untersuchten wir die Einwirkung von UV-Strahlung auf $\Delta^{22(N)}$ - bzw. $\Delta^{16(N)}$ -5 α -Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**1** bzw. **3**)²⁾ in Lösung. Bei Bestrahlung einer 0.005 molaren Lösung von **1** in absol. Äthanol unter Argon mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 bei 20–25° setzte eine Photoreaktion ein, deren Verlauf dünn-schichtchromatographisch verfolgt wurde. Nach 20stdg. Bestrahlung lag als Hauptprodukt eine neue Verbindung vom R_F 0.81 vor (neben unverändertem Ausgangsmaterial vom R_F 0.10 und geringen Mengen Nebenprodukten). Al_2O_3 -Chromatographie lieferte die Verbindung vom R_F 0.81 in 51-proz. Ausbeute als Nadeln vom Schmp. 216–218° und $[\alpha]_D^{25}$: +26.8°. Sie erwies sich in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Solanidan-Alkaloid Demissidin (5 α -Solanidanol-(3 β), **2**) als identisch. Die gleiche Verbindung entsteht nach dünn-schichtchromatographischen Befunden bei UV-Bestrahlung der $\Delta^{16(N)}$ -Verbindung **3** in absol. Äthanol als Hauptprodukt. Die Photoreaktion verläuft auch in absol. Methanol oder — wenn auch langsamer — in absol. Dioxan. Gegenwart von Sauerstoff verhindert die Reaktion vollständig.



1) VIII. Mitteil.: G. Adam und K. Schreiber, Tetrahedron [London] **22**, 3591 (1966). Die vorliegende Arbeit ist zugleich LXXXI. Mitteil. der Reihe *Solanum*-Alkaloide; LXXX. Mitteil.: K. Schreiber und H. Ripperger, Chem. Ber. **100**, 1381 (1967).

2) K. Schreiber und Chr. Horstmann, Chem. Ber. **99**, 3183 (1966).

Für die Bildung von Demissidin (**2**) aus dem Imoniumperchlorat **1** bzw. **3** ist eine radikalisch verlaufende Photoreduktion unter Mitbeteiligung des Lösungsmittels anzunehmen, wie sie ähnlich auch bei Photoreduktionen in der Acridinreihe auftritt³). Folgender Mechanismus wäre denkbar: Absorption von Lichtquanten durch **1**⁴) läßt zunächst elektronisch angeregtes **1*** entstehen. Dessen Reaktion mit einem Äthanolmolekül kann unter Wasserstoffübertragung zum Stickstoffradikal-Ion⁵) führen, dessen Umsetzung mit einem gleichzeitig gebildeten Alkoxy-Radikal oder einem weiteren Molekül Äthanol das Demissidin-Kation ergibt. Das stereoisomere 22-*iso*-Demissidin (5 α .22 β H-Solanidanol-(3 β)) konnte im Photolyseprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Photoreduktion verläuft somit wie die katalytische Hydrierung²) stereospezifisch unter Ausbildung der 22 α H-Konfiguration und erfordert einen Angriff des angeregten Imonium-Ions **1*** durch ein Lösungsmittelmolekül von der sterisch weniger gehinderten Rückseite. Dieser stereochemische Verlauf steht weiterhin in Einklang mit Resultaten, die von uns früher bei der platinkatalysierten, über einen $\Delta^{22(N)}$ -ungesättigten Zwischenzustand ähnlich **1** verlaufenden Isomerisierung von 22-*iso*-Demissidin zu Demissidin erhalten wurden⁷).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. — Das IR-Spektrum wurde mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in Nujol aufgenommen.

Zur Dünnschichtchromatographie diente Al₂O₃ (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, 10% Gipszusatz), das 45 Min. in einer Kugelmühle gemahlen und dann durch ein 0.5-mm-Sieb gegeben wurde. Für die Beschichtung einer 13 × 25 cm-Glasplatte wurde eine Suspension von 13 g Al₂O₃ in 10 ccm 0.1*n* NaOH verwendet und anschließend 2 Stdn. bei 120° reaktiviert. Es wurde aufsteigend mit Benzol/Methanol (10:1) entwickelt.

Photolyse von $\Delta^{22(N)}$ -5 α -Solanidenol-(3 β)-perchlorat (**1**): 50 mg **1** wurden in 20 ccm absol. Äthanol im Quarzkolben unter Durchleiten von trockenem Argon bei 20–25° mit UV-Licht extern bestrahlt (Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau, Kolbenabstand 8 cm). Der Photolyseverlauf wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach 20 Stdn. lag als Hauptprodukt Verbindung **2** vom R_F 0.81 neben unverändertem **1** vom R_F 0.10 sowie Nebenprodukten mit R_F 0.19, 0.25, 0.62 und 0.72 vor. Die Bestrahlung wurde abgebrochen, die Lösung i. Vak. eingengt und durch Zugabe von verd. Ammoniak alkalisiert. Dreimalige Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknung der vereinigten Extrakte über Na₂SO₄ und Einengen i. Vak. lieferte 38.7 mg eines teilweise kristallisierten Rückstandes, der in 3 ccm Benzol an 2.5 g Al₂O₃ (Merck, standardisiert nach Brockmann, Akt.-St. III) chromatographiert wurde (Fraktionen zu 2.5 ccm). Die Frakt. 1–12 wurden mit Benzol, 13–17 mit Benzol/Äther (9:1) und 18–22 mit Benzol/Äther (1:1) eluiert. Frakt. 1–3

³) Vgl.: V. Zanker und H. Schnith, Chem. Ber. **92**, 2210 (1959); S. Kato, S. Minagawa und M. Koizumi, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 1629 (1963); H. Göth, P. Cerutti und H. Schmid, Helv. chim. Acta **48**, 1395 (1965), und weitere dort angeführte Literatur.

⁴) Das Imoniumperchlorat **1** zeigt im UV Absorptionsmaxima bei 219 (log ϵ 3.27) und 325 nm (log ϵ 1.05).

⁵) Stickstoffradikal-Ionen des Typs R— $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}^{\bullet}$ —R' werden auch bei der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion als Zwischenstufen angenommen, vgl. z. B. S. Wawzonek und R. J. Thelan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2118 (1950), sowie l. c.⁶).

⁶) G. Adam und K. Schreiber, Tetrahedron [London] **20**, 1719 (1964).

⁷) K. Schreiber, Chr. Horstmann und G. Adam, Chem. Ber. **97**, 2368 (1964).

lieferten 6 mg ölige Verunreinigungen. Der Rückstand von Frakt. 6–12 ergab 20.3 mg (51 %) dünn-schichtchromatographisch einheitliches (R_F 0.81) **2**, nach zwei Kristallisationen Nadeln vom Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{20}$: +26.8° ($c = 0.420$, Chloroform). Die Verbindung war nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit authent. *Demissidin* (Lit.⁶): Schmp. 217–219°, $[\alpha]_D^{20}$: +26.6° in Chloroform) identisch. Die Frakt. 14–22 lieferten noch 9 mg nicht kristallisierendes Material, das laut Dünnschichtchromatogramm aus unverändertem Ausgangsmaterial und Nebenprodukten bestand.

Analog erhielten wir **2** auch aus dem $\Delta^{16(N)}$ -Perchlorat **3**.

[499/66]