

Günter Adam, Christian Horstmann und Klaus Schreiber

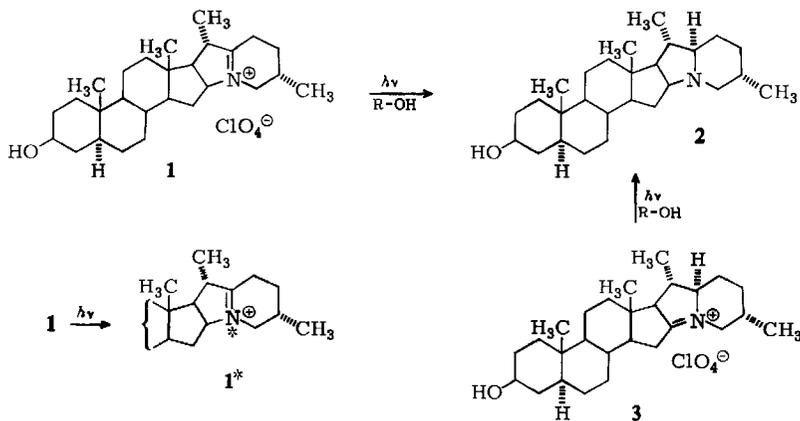
Photochemische Reaktionen, IX<sup>1)</sup>

## 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 Steroide<sup>1)</sup> untersuchten wir die Einwirkung von UV-Strahlung auf  $\Delta^{22(N)}$ - bzw.  $\Delta^{16(N)}$ -5 $\alpha$ -Solanidenol-(3 $\beta$ )-perchlorat (**1** bzw. **3**)<sup>2)</sup> 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 $\alpha$ -Solanidanol-(3 $\beta$ ), **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 auftritt<sup>3)</sup>. Folgender Mechanismus wäre denkbar: Absorption von Lichtquanten durch **1**<sup>4)</sup> läßt zunächst elektronisch angeregtes **1\*** entstehen. Dessen Reaktion mit einem Äthanolmolekül kann unter Wasserstoffübertragung zum Stickstoffradikal-Ion<sup>5)</sup> führen, dessen Umsetzung mit einem gleichzeitig gebildeten Alkoxy-Radikal oder einem weiteren Molekül Äthanol das Demissidin-Kation ergibt. Das stereoisomere 22-*iso*-Demissidin (5 $\alpha$ .22 $\beta$ H-Solanidanol-(3 $\beta$ )) konnte im Photolyseprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Photoreduktion verläuft somit wie die katalytische Hydrierung<sup>2)</sup> stereospezifisch unter Ausbildung der 22 $\alpha$ 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 wurden<sup>7)</sup>.

### 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 $\alpha$ -Solanidenol-(3 $\beta$ )-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 dünnstschichtchromatographisch 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Einengen i. Vak. lieferte 38.7 mg eines teilweise kristallisierten Rückstandes, der in 3 ccm Benzol an 2.5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, standardisiert nach Brockmann, Akt.-St. III) chromatographiert wurde (Fraktionen zu 2.5 ccm). Die Fraktt. 1–12 wurden mit Benzol, 13–17 mit Benzol/Äther (9:1) und 18–22 mit Benzol/Äther (1:1) eluiert. Fraktt. 1–3

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> Das Imoniumperchlorat **1** zeigt im UV Absorptionsmaxima bei 219 (log  $\epsilon$  3.27) und 325 nm (log  $\epsilon$  1.05).

<sup>5)</sup> Stickstoffradikal-Ionen des Typs R— $\overset{\oplus}{N}H$ —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.<sup>6)</sup>

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

<sup>7)</sup> 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°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +26.8° ( $c = 0.420$ , Chloroform). Die Verbindung war nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit authent. *Demissidin* (Lit.<sup>6</sup>): Schmp. 217–219°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +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]