

## Zur Synthese von 22,26-Epiminocholestanolen

Rudolf Tschesche\* und Manfred Spindler

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

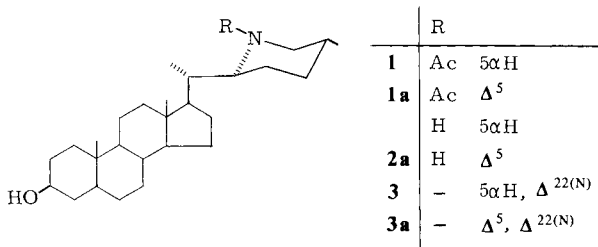
Eingegangen am 27. Juni 1977

### Synthesis of 22,26-Epiminocholestanols

The synthesis of the 22,26-epiminocholestanol derivative solacongesticidine (**3**) from solasodine is improved using diisobutylaluminium hydride for the removal of the *N*-acetyl group of **1** to give **2**.

Bei der Synthese des Solacongesticidins (**3**)<sup>1)</sup> aus Solasodin nach Adam et al.<sup>2)</sup> gelingt die Verseifung des Amids **1** zum Dihydrosolacongesticidin (**2**) nur unter extrem harten Bedingungen (10stündiges Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Ethylenglycol auf 200°C) mit schlechter Ausbeute (27%). 32% der Ausgangsverbindung werden dabei zurückgewonnen. Auch Havel und Černý<sup>3)</sup> erhielten bei der analog durchgeführten Synthese des Isoverazins (**3a**) trotz 70stündiger Reaktion nur 23% des Dihydroisoverazins (**2a**). Entsprechende Verseifung des *N*-Formylderivates lieferte zwar 39% des Amins, es konnte jedoch kein Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Biosynthese der Steroidalkaloide mit Spirosolan-Struktur gelang es uns nun, durch Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zur Amidspaltung<sup>4)</sup> die Reaktion **1** → **2** unter wesentlich milderen Bedingungen ohne Nebenproduktbildung bei erhöhter Ausbeute durchzuführen.



Wir danken Herrn Dr. habil. G. Adam, Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften, Halle, DDR, für die freundliche Überlassung der Vergleichssubstanz und des IR-Spektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

<sup>1)</sup> Y. Sato, Y. Sato, H. Kaneko, E. Bianchi und H. Kataoka, J. Org. Chem. **34**, 1577 (1969).

<sup>2)</sup> G. Adam, D. Voigt und K. Schreiber, J. Prakt. Chem. **313**, 45 (1971).

<sup>3)</sup> M. Havel und V. Černý, Collect. Czech. Chem. Commun. **40**, 3199 (1975).

<sup>4)</sup> J. Gutzwiller und M. Uskoković, J. Am. Chem. Soc. **92**, 204 (1970).

## Experimenteller Teil

*Dihydrosolacongestidin (2)*: Die Lösung von 66.2 mg (0.15 mmol) **1** (hergestellt nach Lit.<sup>2)</sup> in 20 ml trockenem Toluol wurde unter Argon auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 0.2 ml einer 20proz. Lösung von DIBAH in Toluol (0.24 mmol) versetzt. Nach 2stündigem Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde eine 20proz. Natriumhydroxidlösung zugegeben, die Toluol-Phase abgetrennt und die alkalische Wasserphase mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde durch mehrfaches Eindampfen im Rotationsverdampfer mit Toluol azeotrop getrocknet. Trennung durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel Merck PF<sub>254 + 366</sub>, Laufmittel Chloroform/Methanol 9:1) ergab 24.5 mg **2** (41%). 37% des eingesetzten Amids **1** wurden zurückgewonnen.

Das nach Einführung der C=N-Doppelbindung nach *Adam*<sup>2)</sup> erhaltene Solacongestidin (**3**) erwies sich nach DC, Misch.-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit einer synthetischen Probe von *G. Adam*.

[208/77]