

3,780 mg Subst. gaben 10,547 mg CO₂ und 3,590 mg H₂O

C₂₃H₃₈O₃ Ber. C 76,19 H 10,56%

Gef. „ 76,14 „ 10,63%

[α]_D = -40° (c = 0,49 in Dioxan)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

173. Über Steroide und Sexualhormone.

(118. Mitteilung¹).

Über die Einwirkung von N-Brom-succinimid auf $\Delta^{20,22}$ - 3 β -Acetoxy-nor-allo-cholensäure-methylester

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und J. Pataki.

(12. IX. 45.)

Bei der Oxydation von $\Delta^{20,22}$ -3 β -Acetoxy-nor-allo-cholensäure-methylester (I) mit Selendioxyd in siedendem Essigsäure-anhydrid wird in ca. 30-proz. Ausbeute das $\Delta^{20,22}$ -3 β -Acetoxy-21-oxy-nor-allo-cholensäure-lacton-(23 \rightarrow 21) (II) erhalten²). Da die Ausbeuten bei dieser Umsetzung unbefriedigend sind, prüften wir neuerdings die Einwirkung von N-Brom-succinimid³) auf den genannten Ester (I) in der Hoffnung, das Lacton (II) dabei eventuell in etwas grösserer Menge zu erhalten. Trotz wechselnden Reaktionsbedingungen ist es uns aber nicht gelungen, das gesuchte Lacton (II) aus dem Bromierungsgemisch zu isolieren. In Ausbeuten, die jedoch 10% nicht überschritten, wurde ein neuer Körper gebildet, dem die Konstitution eines zweifach ungesättigten Lactons (III) zugeschrieben werden muss.

Neben den Resultaten der C,H-Analysen, die deutlich auf die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen hinweisen, spricht vor allem das U.V.-Absorptionsspektrum der neuen Verbindung für diese Interpretation. Mit einer hohen Absorptionsbande von $\lambda_{\max} = 273 \text{ m}\mu$ reiht sich die Verbindung zwischen die einfach ungesättigten Lactone⁴), $\lambda_{\max} = 220 \text{ m}\mu$, und das dreifach ungesättigte Dianhydro-gitoxigenin (IV), für welches Tschesche⁵) ein Absorptionsmaximum bei $340 \text{ m}\mu$ fand, ein.

N-Brom-succinimid oxydiert also wie erwartet den ungesättigten Ester (I) zum entsprechenden (23 \rightarrow 21)-Lacton, greift aber auch

¹) 117. Mitt. vgl. Helv. **28**, 1355 (1945).

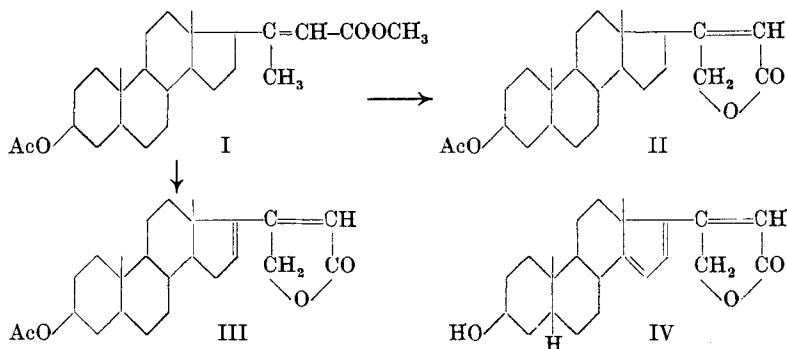
²) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und J. Pataki, Helv. **25**, 425 (1942).

³) K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, A. **551**, 80 (1942).

⁴) Vgl. L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. **25**, 80 (1942).

⁵) R. Tschesche, B. **70**, 1556 (1937).

gleichzeitig in Stellung 17 an. Die Abspaltung von Bromwasserstoff, die teilweise vielleicht erst während der chromatographischen Reinigung stattfindet, führt dann zum $\Delta^{16,17;20,22}$ -3 β -Acetoxy-21-oxy-nor-allo-choladiensäure-lacton-(23 \rightarrow 21) (III).



Der Rockefeller Foundation in New York und der Ciba A.G. in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Bromierung von $\Delta^{20,22}$ -3 β -Acetoxy-nor-allo-cholensäure-methylester mit N-Brom-succinimid.

1 g $\Delta^{20,22}$ -3 β -Acetoxy-nor-allo-cholensäure-methylester, gelöst in 8 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 432 mg 98-proz. N-Brom-succinimid (1 Mol) 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Die dunkel gefärbte Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Der bromhaltige Rückstand (1,105 g) wurde an 20 g Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse II—III²⁾) chromatographisch gereinigt. Alle Eluate waren bromfrei. Die Petroläther-Benzol-Eluate (1:1) lieferten 320 mg Ausgangsmaterial. Mit Äther wurden 336 mg eines öligen Produktes eluiert, das nach Bespritzen mit Methanol kristallisierte und dann 69 mg eines Produktes vom Smp. 217—220° lieferte. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle mit einem Gemisch von 1 cm³ Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur nachacetyliert. Anschliessend wurde dreimal aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 235—236° umkristallisiert. Es liegt das Lacton der $\Delta^{16,17;20,22}$ -3 β -Acetoxy-21-oxy-nor-allo-choladiensäure vor. Das Produkt zeigt einen stark positiven Legal-Test. Mit Tetranitromethan gibt es keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde das Präparat bei 200° im Hochvakuum sublimiert.

3,820 mg Subst. gaben 10,534 mg CO₂ und 2,962 mg H₂O

C₂₅H₃₄O₄ Ber. C 75,34 H 8,60%

Gef. „ 75,25 „ 8,68%

$[\alpha]_D^{20} = +34,4^\circ$ (c = 0,860 in Chloroform)

U.V.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,35$.

Die Ausbeuten liessen sich durch Variation der Einwirkungszeit, der Brom-succinimid-Menge und des Lösungsmittels nicht verbessern.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ H. Brockmann und H. Schodder, B. 74, 73 (1941).